

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 1, с. 5

СЕРГЕЙ СТЕПАНОВИЧ ИВАНЧЕВ (К 75-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



1 декабря 2007 года члену-корреспонденту Российской академии наук, заслуженному деятелю науки и техники Российской Федерации, директору Санкт-Петербургского филиала Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, доктору химических наук, профессору Сергею Степановичу Иванчеву исполнилось 75 лет.

После окончания Ужгородского государственного университета и аспирантуры во Львовском государственном университете им. И. Франко Сергей Степанович Иванчев вел преподавательскую работу, пройдя путь от ассистента кафедры физической и коллоидной химии до профессора и декана химического факультета Одесского государственного университета им. И.И. Мечникова. В 1970 г. Сергей Степанович перешел на работу в Охтинское научно-производственное объединение “Пластполимер” в Санкт-Петербурге. В 1981 г. он был назначен первым заместителем генерального директора по науке этого объединения и введен в состав бюро научного совета Министерства химической промышленности. Сергей Степанович также координировал научно-технологические работы по полимеризационным пластмассам стран СЭВ как председатель Научного совета стран СЭВ по пластмассам.

С.С. Иванчев много сделал для решения ряда фундаментальных проблем синтеза полимеров. Им были научно обоснованы и реализованы пути получения новых классов полифункциональных компонентов, используемых при синтезе реакционноспособных олигомеров, полимеров, привитых блок-сополимеров, наполненных полимерных композиций; предложен и доказан полимеризационно-полирекомбинационный механизм образования макромолекул при использовании полифункциональных инициаторов; внесен существенный вклад в совершенствование технологии эмульсионной полимеризации и разработку технологии получения латексов с полыми частицами и вибропоглощающих покрытий. В последнее десятилетие им активно ведутся работы по созданию новых каталитических систем для полимеризации, а также мембранных систем различного назначения, в том числе для топливных элементов.

Сергей Степанович – автор или соавтор более 600 печатных работ, среди которых 4 монографии, более 40 обзоров, более 200 патентов и изобретений. Он является основателем признанной научной школы в области синтеза и модификации полимеров; им подготовлено 9 докторов наук и более 40 кандидатов наук.

С.С. Иванчев в течение трех десятилетий был членом экспертного совета ВАК, в настоящее время является членом редколлегий журналов “Успехи химии” и “Высокомолекулярные соединения”, а также заместителем главного редактора “Журнала прикладной химии”. Он – лауреат премии Совета Министров СССР (1989 г.), премии им. акад. В.А. Каргина РАН (1993 г.), почетный химик РФ (1995 г.), награжден золотой медалью им. К.Э. Циолковского (2002 г.), золотой медалью им. акад. Б.П. Жукова (2004 г.), заслуженный инженер Санкт-Петербурга (2001 г.), почетный доктор Института механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Белоруссии (2005 г.), обладатель Золотого знака Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (2006 г.).

Сергей Степанович полон творческих сил, оптимизма и продолжает активную работу.

Редколлегия и редакция журнала “Высокомолекулярные соединения” поздравляют Сергея Степановича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья и дальнейших успехов.

УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА В ОБРАТНЫХ МИНИЭМУЛЬСИЯХ¹

© 2008 г. Е. М. Иванова*, И. В. Благодатских*, О. В. Васильева*,
А. И. Барабанова*, А. Р. Хохлов**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.

Принята в печать 18.04.2007 г.

Высокомолекулярные гидрофобно модифицированные полиакриламиды получены обратной миниэмульсионной сополимеризацией акриламида и лаурилметакрилата под действием 2,2'-азоизобутиронитрила. Включение гидрофобного сомономера в основную полимерную цепь косвенно подтверждают результаты исследований реологических и ассоциативных свойств растворов полимеров. Сополимеры, полученные при содержании лаурилметакрилата в реакционной смеси до 5 мол. %, проявляют ассоциативное поведение в водных растворах по данным флуоресцентной спектроскопии (снижение параметра полярности пирена), статического и динамического рассеяния света (завышенные эффективные ММ и появление пика агрегатов) и реологических исследований (увеличение вязкости по сравнению с гомополимером акриламида). Дальнейшее повышение содержания лаурилметакрилата приводит к образованию полимеров, ограниченно растворимых в воде. При эквимольном соотношении акриламид : гидрофобный мономер наряду с нерастворимым сополимером образуются гомополимеры.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобно модифицированные водорастворимые полимеры на основе акриламида являются важным классом ассоциирующих амфифильных полимеров. Уникальное свойство данного класса соединений – их способность к ассоциации с образованием гидрофобных микродоменов, приводящая к резкому увеличению вязкости и формированию обратимых физических гелей [1, 2]. Эти системы перспективны для использования в качестве регуляторов вязкости в различных областях промышленности [3], например для изоляции водоносных пластов с целью повышения нефтеотдачи месторождений, для использования в качестве покрытий и добавок в косметической промышленности.

Введение в состав гидрофильной цепи даже небольшого количества гидрофобных звеньев способствует образованию систем с уникальными реологическими свойствами [4, 5]. Необходимое для проявления ассоциативных свойств количество этих звеньев зависит главным образом от химической природы обоих мономеров и ММ полимера. В частности, известно, что гидрофобно модифицированный полиакриламид (ПАА) с лаурилметакрилатными (ЛМА) звеньями проявляет загущающие свойства уже при содержании ЛМА 0.2–0.3 мол. % (при $M_w \sim 1 \times 10^6$) [5]. Более высокое содержание гидрофобных звеньев приводит к неполной растворимости полимера и макрорасслоению [6].

Гидрофобно модифицированные полимеры могут быть получены либо химической модификацией полимеров либо сополимеризацией соответствующих мономеров. Синтез гидрофобно модифицированных ПАА методом химической модификации описан, например, в работе [7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00531) и фонда Deutsche Forschungsgemeinschaft SFB 569 (грант В 13).

E-mail: helen_ineos@mail.ru (Иванова Елена Михайловна).

Главная проблема при сополимеризации акриламида с гидрофобным сомономером заключается в нерастворимости последнего в воде. Простое диспергирование не растворимого в водной среде мономера (гетерогенная полимеризация) не дает желаемых результатов. Чтобы преодолеть эту трудность, полимеризацию можно проводить в органическом или водно-органическом растворителе, в котором оба мономера и сополимер растворимы. Однако круг таких растворителей крайне ограничен (формаид, морфолин) [8]. Применение указанных растворителей нежелательно из экологических соображений.

В настоящее время гидрофобно модифицированные ПАА синтезируют, как правило, методом мицеллярной полимеризации. Такой способ весьма привлекателен, поскольку позволяет получать сополимеры с микроблочным распределением гидрофобного мономера по цепи и регулировать длину блоков [4, 5, 9]. Главным недостатком метода является ограничение по исходной концентрации реакционной смеси, связанное с образованием геля в процессе полимеризации.

По сравнению со всеми этими способами полимеризация в обратных эмульсиях дает возможность увеличить экономическую эффективность за счет повышения содержания мономеров в реакционной системе. Данный метод синтеза гидрофобно модифицированных ПАА описан ранее в патенте [10]. Было показано, что при использовании маслорастворимых инициаторов полимеризация протекает с образованием ассоциирующих полимеров. Применение водорастворимых инициаторов привело к получению полимеров, не обладающих загущающими свойствами.

В последние годы интенсивно используют процессы мини- и микроэмульсионной полимеризации. Образование большой межфазной поверхности между водной и масляной фазами создает благоприятные условия для протекания реакции вблизи поверхности раздела фаз. Это увеличивает вероятность сополимеризации мономеров, сильно различающихся по гидрофильности. Ряд работ Vaskova и Barton посвящен микроэмульсионной сополимеризации акриламида с ММА или стиролом [11, 12]. В ходе полимеризации наряду с сополимером были получены гомополимеры.

Возможность синтеза амфифильных полимеров на основе акриламида и стирола (или ММА)

как в прямых, так и в обратных миниэмульсиях впервые была исследована в работе Willert и Landfester [13]. В системе акриламид–стирол сополимер практически без примеси гомополимеров (ПАА – 3 мас. %, полистирол – 1 мас. %) был получен в обратной миниэмульсии с применением поверхностно-активного инициатора. Для системы акриламид–ММА хороший выход сополимера по отношению к гомополимерам (ПАА – 9 мас. %, ПММА – 13 мас. %) достигнут с инициатором, растворимым в масляной фазе.

Основной особенностью миниэмульсионной полимеризации по сравнению с традиционной эмульсионной полимеризацией является использование наряду с поверхностно-активным стабилизатором эмульсии осмотического агента, препятствующего процессу остальдовского созревания капель, т.е. перетеканию мономера из маленьких капель в большие с исчезновением первых. В случае миниэмульсии происходит обратимый переход мономера в непрерывную фазу и обратно, в результате которого формируется некоторое распределение капель по размерам, но не изменяется их число. Характерная черта миниэмульсии – отсутствие в системе свободных мицелл ПАВ и вследствие этого преобладание механизма нуклеации цепей в каплях. В отличие от микроэмульсий миниэмульсии не являются термодинамически стабильными, они обладают лишь кинетической стабильностью, поэтому для создания миниэмульсий необходимо приложить сильные сдвиговые напряжения [14, 15].

В настоящей работе исследована миниэмульсионная сополимеризация акриламида с гидрофобным сомономером ЛМА с применением в качестве инициатора ДАК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акриламид (“Aldrich”) дважды перекристаллизовывали из хлороформа. ЛМА (“Aldrich”) перегоняли под вакуумом ($T_{\text{кип}} = 165^\circ\text{C}/5 \text{ мм рт. ст.}$).

ДАК (“Aldrich”) перекристаллизовывали из метанола. Циклогексан (“Merck”) перегоняли перед использованием. Эмульгаторы – моностеарат сорбитана (Спан 60) от “Aldrich” и полибутен-сукцинимид пентамин (Lubrizol U, “Lubrizol Ltd”) – использовали без очистки. Осмотическим агентом служил 0.1 М водный раствор NaCl. Для син-

тезов и анализов использовали деионизированную воду качества Milli-Q. Для создания мини-эмульсий применяли обработку ультразвуком.

Ниже описана типичная методика синтеза на примере сополимеризации акриламида и ЛМА (отношение [акриламид] : [ЛМА] = 98 : 2). Акриламид, 2 г (2.8×10^{-2} моль), растворяли в 2 г 0.1 М водного раствора NaCl и добавляли к раствору 0.8 г эмульгатора в 30 мл циклогексана. Далее смесь интенсивно перемешивали и дегазировали в течение 40 мин током аргона. Затем добавляли 0.14 г (5.6×10^{-4} моль) ЛМА и смесь перемешивали еще 20 мин под током аргона. Миниэмульсию получали обработкой смеси в течение 150 с на ультразвуковом диспергаторе “Branson sonifier W450” (интенсивность 90%, стержень 1/2 дюйма). Полученную миниэмульсию продували аргоном в течение 1 ч. Для полимеризации температуру поднимали до 60°C и добавляли раствор ДАК (1.4×10^{-4} моль) в 0.66 мл толуола. Время полимеризации 4 ч. Полученные полимеры высаждали в избыток ацетона, отмывали ацетоном в течение суток в аппарате Сокслета и сушили под вакуумом до постоянной массы.

ИК-спектры полимеров регистрировали в области 1000–4000 см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} на ИК-Фурье спектрофотометре “IFS-113v” фирмы “Bruker” с DTGS-детектором, используя образцы в виде таблеток с KBr.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе “Bruker AVANCE” 400 МГц.

Элементный анализ полимеров проводили в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Содержание ЛМА в сополимере рассчитывали из соотношения C : N.

Молекулярную массу ПАА и гидрофобно модифицированных ПАА определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы “Waters”, оснащенным рефрактометром M2410 и колонками Ultrahydrogel 2000 и 1000. Скорость потока составляла 1 мл/мин, температура 30°C. Элюентом служила смесь 0.1 М NaNO_3 : ацетонитрил (7 : 3). Использование этого элюента с колонками Ultrahydrogel обеспечивает полное вымывание гидрофобно модифицированных полимеров из колонки и отсутствие обращеннофазного удерживания [6]. Калибровку осуществляли по образцам ПАА с измеренной методом светорассеяния ММ в

интервале $M_w = (0.5-3) \times 10^6$ и стандартным образцам ПЭО фирмы “Polymer Standards Service-USA Inc” ($M_p = (0.3-5.8) \times 10^5$).

Молекулярную массу ПЛМА определяли в ТГФ методом ГПХ с рефрактометром “Shodex RI-71” на колонках μ -Styragel 10³, 10⁴ фирмы “Waters” и колонке PSS 10⁵ фирмы “Polymer Standard Service”, калиброванных относительно ПС-стандартов. Переход к универсальной калибровке проводили по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, используя следующие значения констант: $K = 1.5 \times 10^{-4}$, $a = 0.70$ для ПС, $K = 6.55 \times 10^{-5}$, $a = 0.70$ для ПЛМА [16].

Размер капель эмульсии и частиц латекса, а также гидродинамический радиус R_h макромолекул и агрегатов определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборах “Malvern Particle Sizer” (“Zetasizer Nanoseries, Malvern Instrument”) и “ALV DLS/SLS-5022F” (“ALV GmbH”) под углом рассеяния 145° при 25°C.

M_w ПАА, кажущиеся ММ гидрофобно модифицированных ПАА и их эффективные числа агрегации в водных растворах определяли методом статического рассеяния света (СПС). Измерения проводили на приборе “ALV DLS/SLS-5022F” (“ALV GmbH”) в интервале углов рассеяния 30°–140°. Результаты обрабатывали по методу Зимма, используя соотношение [17]

$$\frac{Kc}{R_\theta} \cong \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2c,$$

где $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ и $K = 4\pi^2(dn/dc)^2 n_0^2 / N_0 \lambda_0^4$, $\lambda = 633$ нм – длина волны падающего света, n_0 – показатель преломления растворителя, $dn/dc = 0.170$ (для водных растворов) и 0.108 (для растворов в формамиде) – инкремент показателя преломления.

Исследования методом флуоресцентной спектроскопии выполняли на приборе “Hitachi MPF-3”, используя пирен в качестве флуоресцентного зонда по методике [6].

Вязкость разбавленных растворов определяли на вискозиметре Оствальда при 25°C.

Измерение реологических характеристик полуразбавленных растворов проводили на ротационном вискозиметре “Rheotest 2” в режиме непре-

Таблица 1. Величина межфазного натяжения γ на границе раздела вода–масло

Водная фаза	Масляная фаза	γ , мН/м
0.1 М NaCl	1% Спан 60 в циклогексане	2.48
	0.1% Спан 60 в циклогексане	3.31
	0.03% Спан 60 в циклогексане	13.9
	Миниэмульсия 3.3% Спан 60	14.7
	1% Lubrizol U в циклогексане	1.5
	0.3% Lubrizol U в циклогексане	2.3
	0.1% Lubrizol U в циклогексане	2.08
	Миниэмульсия 1.7% Lubrizol U	25.1
Вода	Циклогексан	46.6
0.1 М NaCl	Циклогексан	40.7
0.1 М NaCl + акриламид 10%	Циклогексан	30.3
0.1 М NaCl	22.6% ЛМА в циклогексане	27.0

рывного сдвигового деформирования в термостатируемом измерительном узле типа “коаксиальные цилиндры” при температурах 20–80°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) в диапазоне скоростей сдвига 1.5–1300 с⁻¹.

Межфазное натяжение измеряли методом отрыва кольца на приборе “Dataphysics DCAT 21” при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коллоидные свойства миниэмульсий и латексов

Оценка размера капель миниэмульсии и частиц латекса при гомо- и сополимеризации показала, что R_h капель составил 120–130 нм, частиц латекса – 70 ± 10 нм. Было обнаружено, что на размер капель не влияет ни концентрация эмульгатора в выбранном диапазоне (1.7 и 3.3 мас. %), ни природа эмульгатора (Спан 60 или Lubrizol U). Однако увеличение количества эмульгатора улучшает седиментационную устойчивость эмульсии и уменьшает количество коагулюма в ходе полимеризации. При этом для получения стабильных эмульсий можно использовать меньшее количество полимерного ПАВ Lubrizol U ($c_3 = 1.7$ мас. %) по сравнению со Спан 60 ($c_3 = 3.3$ мас. %). Но при использовании первого ПАВ полимеры были загрязнены эмульгатором, который не удалось удалить при экстракции горячими растворителями (ацетон, бензол). В связи с этим свойства полимеров исследованы на серии

образцов, синтезированных с использованием Спан 60.

Проведена оценка межфазного натяжения на границе обратная эмульсия–водный раствор NaCl и раствор ПАВ в циклогексане–водный раствор NaCl. Как видно из табл. 1, межфазное натяжение на границе с миниэмульсией (14.7 и 25.1 мН/м) значительно выше, чем на границе с насыщенным раствором эмульгатора (2.5 и 1.5 мН/м в случае Спан 60 и Lubrizol U соответственно). Эти данные свидетельствуют о том, что в присутствии каплей эмульсии концентрация ПАВ в данной системе ниже ККМ. Следовательно, в непрерывной фазе отсутствуют мицеллы ПАВ, и межфазные слои на каплях миниэмульсии не достигли насыщения. Последнее является характерной чертой миниэмульсионной полимеризации. Отсутствие в системе мицелл ПАВ наряду с мономерными каплями приводит к тому, что для данного вида полимеризации не характерен мицеллярный механизм нуклеации. Из табл. 1 следует также, что добавление в водную фазу акриламида или в органическую ЛМА приводит к понижению межфазного натяжения. Межфазная активность акриламида была ранее обнаружена также в работах [18, 19]. На этом основании можно сделать предположение о повышении локальной концентрации мономеров вблизи межфазной границы, что увеличивает вероятность их совместной полимеризации.

В ряде работ [20, 21] было показано, что в эмульсиях водный раствор акриламида : гептан и водный раствор акриламида : толуол наблюдается повышение растворимости ДАК в водной фазе. Вывод о возрастании локальной концентрации ДАК вблизи межфазных границ был сделан ранее при изучении микроэмульсионной полимеризации акриламида и его сополимеризации с ММА в работах [11, 12, 18, 19]. Благодаря концентрированию вблизи межфазных границ инициатора вероятность совместной полимеризации мономеров с разной гидрофильностью также увеличивается.

Полимеризация акриламида

Для выбора условий проведения сополимеризации предварительно исследовали гомополимеризацию акриламида, а именно влияние на скорость полимеризации и молекулярную массу ПАА количества эмульгатора (Спан 60) и иници-

Таблица 2. Выход ПАА и его M_w в зависимости от концентрации инициатора $c_{и}$ и эмульгатора $c_э$

Образец, №	$c_{и} \times 10^3$, моль/л	$c_э$, мас. %	Время синтеза, ч	Выход, мас. %	$M_w \times 10^{-6}$	
					ГПХ	СРС
Спан 60						
1	1.2	3.3	3	24	0.82	–
2	4.7	3.3	3	99	2.70	2.65*
3	1.2	1.7	3	35 (коагулюм)	1.54	–
4	4.7	3.3	4	99	1.96	–
5	4.7	1.7	3	80 (латекс) 15 (коагулюм)	2.92 –	3.00** –
Lubrizon U						
6	4.7	1.7	4	93	1.85	–

* Измерено в воде и ** в формамиде.

атора при постоянной концентрации мономера в водной фазе, равной 50 мас. %, и постоянном массовом соотношении вода : масло = 1 : 6. Результаты представлены в табл. 2.

При постоянном количестве эмульгатора $c_э = 1.7$ мас. % повышение концентрации инициатора $c_{и}$ от 1.2 до 4.7×10^{-3} моль/л привело к увеличению выхода полимера за 3 ч в ~3 раза и росту его ММ в ~2 раза. При более высокой концентрации эмульгатора $c_э = 3.3$ мас. % с увеличением количества инициатора $c_{и}$ от 1.2 до 4.7×10^{-3} моль/л также возрастает выход полимера (в ~3 раза) и одновременно увеличилась его ММ (в ~3 раза).

Из приведенных данных следует, что двукратное повышение концентрации эмульгатора в исследованном диапазоне концентраций отрицательно сказывается на скорости полимеризации и ММ полимера. Более значительны указанные изменения при относительно низких концентрациях инициатора и незначительны при высоких $c_{и}$. При этом, как показано выше, увеличение концентрации эмульгатора повышает стабильность эмульсии и позволяет избежать образования коагулюма. На основании полученных результатов можно считать, что наиболее подходящими для проведения сополимеризации являются следующие условия: $c_{и} = 4.7 \times 10^{-3}$ моль/л и $c_э = 3.3$ мас. %.

Из литературы известно [21], что при полимеризации акриламида в обратных эмульсиях, стабилизированных Спан 60, в зависимости от количества эмульгатора, концентрации мономера и инициатора, а также природы и соотношения фаз

наблюдается различный характер изменения ММ и скорости полимеризации при варьировании этих параметров. Полученные нами данные о влиянии $c_{и}$ и $c_э$ на скорость полимеризации и ММ согласуются с результатами работы [20], в которой исследовали эмульсионную полимеризацию акриламида с теми же инициатором и эмульгатором, используя в качестве дисперсионной среды гептан. В цитируемой работе были определены отрицательные порядки реакции по эмульгатору, обнаружено понижение ММ при увеличении $c_э$, самоускорение полимеризации после первоначальной медленной стадии. Отмеченные особенности наиболее сильно проявлялись при высокой концентрации акриламида в водной фазе (7.45 моль/л). Эти особенности объяснены перераспределением компонентов реакционной смеси между фазами, в частности экспериментально установленным частичным переходом ДАК из гептана в водную фазу, наиболее существенным в присутствии большого количества акриламида.

Условия полимеризации, использованные в настоящей работе, таковы: высокая концентрация акриламида и эмульгатора, применение в качестве масляной фазы циклогексана, обладающего, как и гептан, низкой растворяющей способностью по отношению к ДАК, в значительной степени аналогичны описанным в работе [20]. Поэтому наиболее вероятным объяснением обнаруженных закономерностей является, по нашему мнению, и перераспределение компонентов реакционной смеси между масляной и водной фазами, а также межфазным слоем.

Таблица 3. Результаты сополимеризации акриламида и ЛМА в миниэмульсиях, стабилизированных Спан 60

Образец, №	[Акриламид] : [ЛМА]	Время синтеза, ч	Выход, мас. %	$M_w \times 10^{-6}$ (ГПХ)	$M_w \times 10^{-6}$ (СРС) в воде/в формамиде
$c_{и} = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л					
7	99 : 1	2	36	1.15	-/16.75
8	98 : 2	2	48	0.74	-/13.3
9	95 : 5	2	24	1.13	-/9.64
10	90 : 10	2	35	1.09	-
$c_{и} = 4.7 \times 10^{-3}$ моль/л					
11	99 : 1	4	91	2.56	-
12	98 : 2	4	95	2.17	9.9/6.0
13	95 : 5	3	85	2.62	5.6/-
14	90 : 10	4	90	3.20	-
15*	50 : 50	4	47	0.50 (ПЛМА) 3.30 (ПАА)	-
16**	0 : 100	20	83	0.30	-

* Условия синтеза: [акриламид] = 2.8×10^{-2} моль в 2 мл H_2O , [ЛМА] = 2.8×10^{-2} моль в 30 мл циклогексана, $c_{и} = 7.4 \times 10^{-3}$ моль/л и $c_3 = 3.3$ мас. % (в масляной фазе).

** Условия синтеза: [ЛМА] = 2.8×10^{-2} моль в 30 мл циклогексана, $c_{и} = 9.3 \times 10^{-3}$ моль/л и $c_3 = 3.3$ мас. % (в масляной фазе).

Сополимеризация акриламида и ЛМА

Сополимеризация акриламида с разным количеством ЛМА, распределенным в масляной фазе, была проведена так же, как и гомополимеризация, при концентрации акриламида в водной фазе 50 мол. %, соотношении вода : масло = 1 : 6 и $c_3 = 3.3$ мас. %. Количество инициатора $c_{и} = 1.2$ и 4.7×10^{-3} моль/л. Соотношение мономеров в водной и масляной фазе соответственно равно [акриламид] : [ЛМА] = 99 : 1 – 90 : 10 и 50 : 50. Результаты сополимеризации приведены в табл. 3. Выход полимеров при $c_{и} = 4.7 \times 10^{-3}$ моль/л составил около 90% по сумме мономеров при низком содержании ЛМА. При концентрации ЛМА 50% выход равен 47%, что почти вдвое превышает максимальный выход, рассчитанный для 100%-ной конверсии акриламида и нулевой конверсии ЛМА. Это косвенно свидетельствует о том, что в полимеризации участвуют оба мономера. При низкой концентрации инициатора полимеры были получены с низким выходом, однако из-за разной продолжительности синтеза сравнение скорости полимеризации невозможно. Отметим, что, как и в случае гомополимеризации, при увеличении концентрации инициатора более чем вдвое выросла ММ сополимеров (табл. 3, данные ГПХ).

Растворимость продуктов сополимеризации в воде зависит от содержания ЛМА в реакционной массе: при содержании ЛМА до 5% получены полимеры, растворимые в воде, при 10% – не полностью растворимые, растворы опалесцируют, при 50% – частично растворимые в воде. Фракционный состав данного продукта (образец 15) был исследован с помощью селективной экстракции. Образец последовательно экстрагировали водой (для выделения ПАА) и ТГФ (для выделения ПЛМА). Оказалось, что наряду с сополимером (44 мас. %), не растворимым ни в одном из использованных растворителей (вода, ТГФ, формаид), образуются гомополимеры (ПАА – 8 мас. % и ПЛМА – 48 мас. %).

Химическое строение выделенных гомополимеров подтверждено методами ЯМР 1H и ИК-спектроскопии. M_w ПАА и ПЛМА составили 3.3×10^6 и 0.5×10^6 соответственно. ИК-спектры сополимера характеризуются наличием широкой полосы с максимумом 1631 см^{-1} , соответствующей колебаниям Амид I и Амид II, и одновременным присутствием полосы валентных колебаний связи C=O в сложноэфирной группе (1730 см^{-1}).

Содержание акриламидных звеньев в сополимере, по данным элементного анализа, составило 98 мол. % и содержание звеньев ЛМА 2 мол. %

(C : N = 6.05). Таким образом, общая конверсия ЛМА равна 31% при практически 100%-ной конверсии акриламида. Полученные данные по композиционной неоднородности сополимера 15 коррелируют с результатами работы [13], где также были выделены наряду с сополимерами гомополимеры ПАА, ПС и ПММА.

Для подтверждения возможности получения ПЛМА в ходе миниэмульсионной сополимеризации была проведена гомополимеризация ЛМА (табл. 3, образец 16) в циклогексане в присутствии капель миниэмульсии, содержащих водный раствор NaCl. Выход полимера составил 44% за 4 ч и 83% за 20 ч. Отсюда следует, что при сополимеризации иницирование может происходить в непрерывной фазе с участием молекул как акриламида, так и ЛМА. Количество образовавшегося за 4 ч ПЛМА и его ММ оказались достаточно близки к описанным выше результатам синтеза сополимера 15.

Как уже было отмечено, гидрофобно модифицированные ПАА, синтезированные методом мицеллярной полимеризации, теряют растворимость в воде при содержании звеньев ЛМА выше 0.2–0.4 мол. %. Определение такого количества гидрофобных звеньев прямыми спектральными методами практически нереально. Поэтому в настоящей работе была применена косвенная оценка включения в полимерную цепь растворимых продуктов сополимеризации гидрофобных звеньев. Водные растворы сополимеров исследованы методами флуоресцентной спектроскопии с пиреном в качестве пробы, рассеяния света и вискозиметрии. Результаты описаны в следующем разделе.

Ассоциативные и реологические свойства полимеров

Известно, что отношение интенсивности первой I_1 и третьей I_3 полос в спектре флуоресценции пирена чрезвычайно чувствительно к полярности микроокружения зонда. Так, параметр полярности пирена в воде составляет $I_1/I_3 \sim 2$, а в случае образования гидрофобных мицелл он падает до значений 1.2–1.1 [6]. На рис. 1 показано изменение параметра полярности пирена с концентрацией для гидрофобно модифицированного ПАА, полученного при содержании ЛМА 2 и 5 мол. % в исходной реакционной смеси (табл. 3, образцы 12

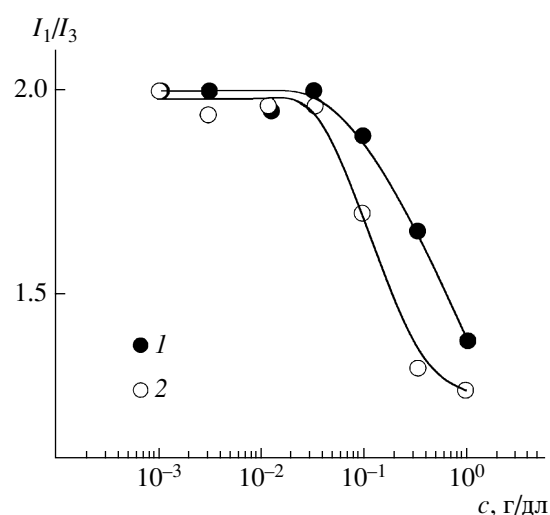


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра полярности пирена I_1/I_3 в водных растворах гидрофобно модифицированного ПАА с содержанием ЛМА в исходной реакционной смеси 2 мол. % (образец 12 – кривая 1) и 5 мол. % (образец 13 – кривая 2).

и 13). Падение параметра полярности пирена с ростом концентрации раствора гидрофобно модифицированного ПАА указывает на формирование гидрофобных микродоменов и на включение звеньев ЛМА в цепь полимера.

Способность продуктов сополимеризации акриламида с ЛМА (2 и 5 мол. % в реакционной массе) к образованию надмолекулярных агрегатов в воде была подтверждена методами СРС и ДРС. Измерение СРС в водных растворах ПАА (табл. 2, образец 2) привело к получению нормальной диаграммы Зимма (рис. 2а), и определенное из нее значение M_w совпало с результатом ГПХ. В то же время при измерении СРС сильно разбавленных водных растворов ($c = 0.3$ – 1 мг/мл) сополимеров (табл. 3, образцы 12 и 13) были получены завышенные по сравнению с результатами ГПХ значения M_w (табл. 3, рис. 2б), свидетельствующие об агрегации в разбавленных растворах. Эффективные числа агрегации, определенные как M_w (СРС) : M_w (ГПХ), составляют ~ 2.2 – 4.5 . Полученные методом CONTIN из данных ДРС спектры времен релаксации растворов содержат наряду с пиком макромолекул также медленную моду, которая может быть отнесена к диффузионному движению надмолекулярных агрегатов. На рис. 3 представлено распределение интенсив-

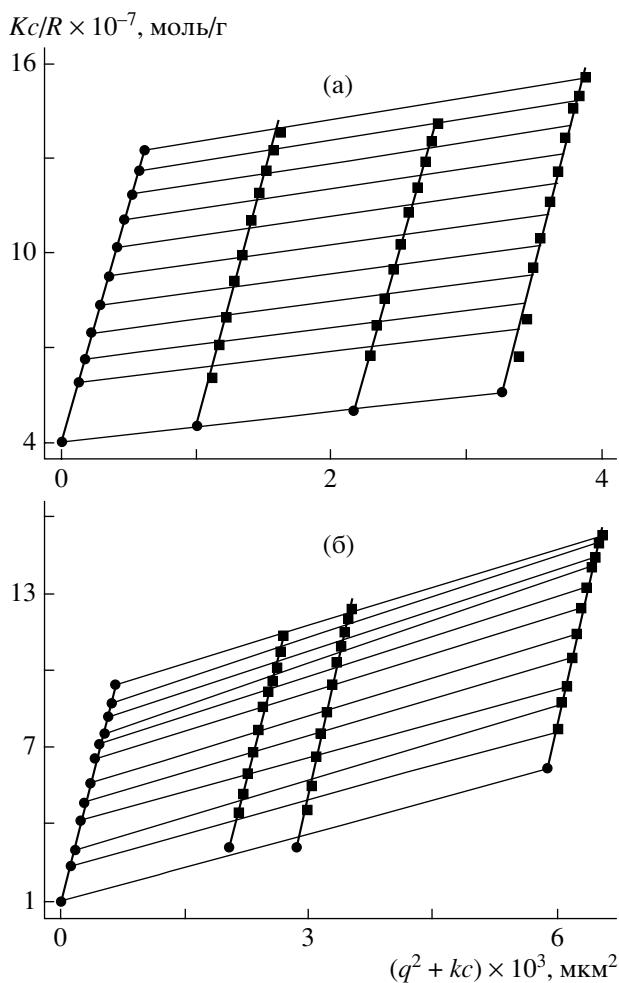


Рис. 2. Диаграммы Зимма для гомополимера 2 (а) и сополимера 11 (б) в воде.

ности рассеянного света по эффективному гидродинамическому радиусу рассеивающих частиц.

Результаты СРС данных образцов в формамиде (искривленные диаграммы Зимма и завышенные значения M_w для образцов 8, 9, 12 в табл. 3) указывают на межмолекулярную агрегацию и в этом растворителе. В работе [22] было показано, что формамид является наиболее подходящим растворителем для измерений ММ сополимеров акриламида с замещенным акриламидом. Однако полученные нами данные свидетельствуют о том, что сополимеры с ЛМА могут проявлять как агрегацию, так и макрофазное разделение в формамиде. В частности, разбавленные растворы в формамиде ($c = 1$ мг/мл) сополимеров 9 и 10, полученные при содержании ЛМА в реакционной смеси 5 и 10 мол. %, оказались опалесцирующими. Эти сополимеры также не полностью растворялись в

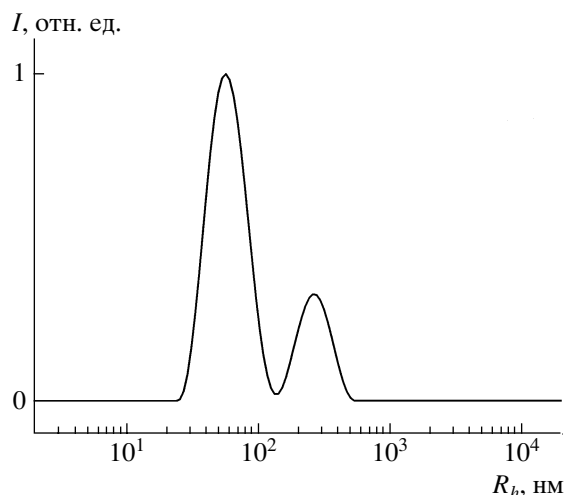


Рис. 3. Распределение интенсивности рассеянного света по кажущемуся размеру рассеивающих частиц в водном растворе сополимера 12. Концентрация 0.5 мг/мл, угол наблюдения 60° .

смеси 0.1 М NaNO_3 : ацетонитрил, использованной для ГПХ (растворимость по площадям хроматограмм составляет 90 и 40% соответственно).

На рис. 4 показана концентрационная зависимость вязкости водных растворов ПАА и гидрофобно модифицированного ПАА (табл. 2, образец 2 и табл. 3, образец 12). Начало резкого роста вязкости в растворе сополимера соответствует более низкой концентрации, чем в растворе гомополимера. Образцы имеют близкие значения M_w , что позволяет объяснить эти различия исключительно гидрофобной ассоциацией. На рис. 5 приведена зависимость кинематической вязкости 0.5%-ных растворов сополимеров от содержания ЛМА в реакционной массе. Увеличение содержания ЛМА до 2 мол. % приводит к значительному возрастанию вязкости раствора полимера. Дальнейшее повышение количества ЛМА в реакционной массе до 5 мол. % способствует образованию опалесцирующих растворов с более низкой вязкостью, что обусловлено незаконченным фазовым расслоением системы (рис. 5). Сравнение реологического поведения 2%-ных водных растворов сополимера 11 и гомополимера 2, имеющих близкие ММ (рис. 6), свидетельствует о более выраженном отклонении от ньютоновского течения в сополимере по сравнению с гомополимером. Раствор сополимера также характеризуется более высоким значением энергии активации вязкого тече-

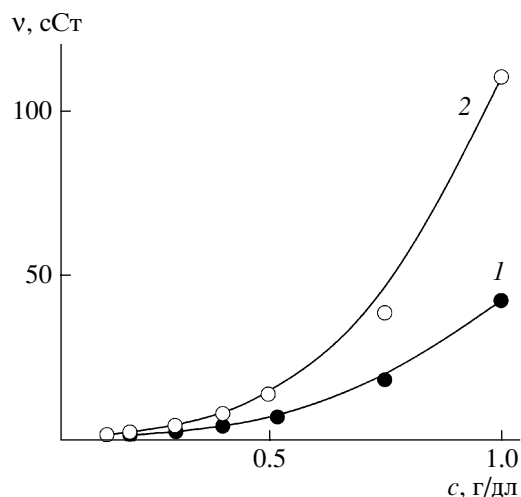


Рис. 4. Концентрационная зависимость кинематической вязкости v водного раствора ПАА 2 (1) и сополимера 12 (2).

ния (17.8 кДж/моль для гомополимера 2 и 33.3 кДж/моль для сополимера 11).

Подобное изменение растворимости полимеров и аналогичную зависимость вязкости от содержания звеньев ЛМА в гидрофобно модифицированном ПАА наблюдали при мицеллярной сополимеризации акриламида и ЛМА [5, 6]. Максимальные значения вязкости соответствовали содержанию звеньев гидрофобного мономера 0.2–0.4 мол. % в зависимости от характера распределения его по цепи (статистического или блочного) и от ММ. На этом основании можно предположить, что при миниэмульсионной сополимеризации в выбранных условиях при содержании ЛМА в реакционной смеси, равном 2 мол. %, количество соответствующих звеньев в сополимере составляет величину порядка 0.2–0.4 мол. %. Соответственно конверсия ЛМА равна 10–20%. Вполне понятно, что такое низкое содержание звеньев ЛМА не может быть количественно определено спектральными методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность синтеза ассоциирующих сополимеров акриламида и ЛМА в обратных миниэмульсиях с использованием ДАК в качестве маслорастворимого инициатора. Обнаружено, что водорастворимые ассоциирующие гидрофобно модифицированные ПАА образуются при небольшой степени модификации, соот-

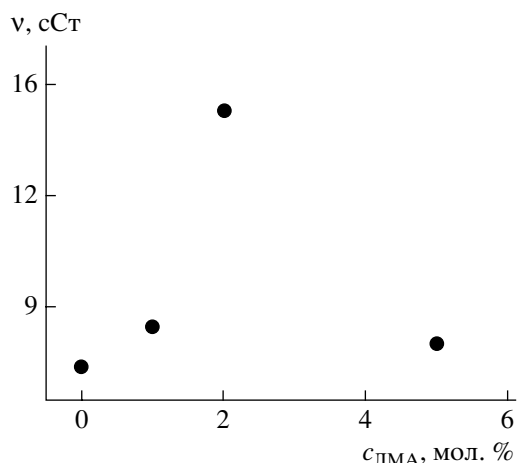


Рис. 5. Зависимость кинематической вязкости v 0.5%-ного водного раствора гидрофобно модифицированного ПАА от содержания ЛМА в реакционной массе. Условия синтеза образцов $c_{\text{и}} = 4.7 \times 10^{-3}$ моль/л и $c_3 = 3.3$ мас. % (в масляной фазе).

ветствующей мольному отношению мономеров в двух фазах до 95 : 5. Дальнейшее увеличение содержания ЛМА приводит к потере растворимости сополимеров. Показано, что при соотношении акриламида и гидрофобного мономера в реакционной смеси, близком к 50 : 50, наряду с сополимером, содержащим 2 мол. % звеньев ЛМА, образуются гомополимеры. В связи с этим наиболее перспективным представляется исследование миниэмульсионной сополимеризации мономеров, сильно различающихся по гидрофильности, с использованием поверхностно-активного

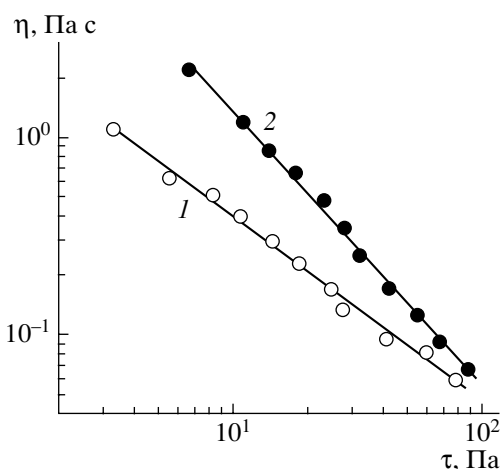


Рис. 6. Кривые течения 2%-ных водных растворов ПАА 2 (1) и сополимера 11 (2).

инициатора, локализованного на межфазной границе. Теоретическое обоснование такого подхода дано в работе Кучанова и Хохлова [23].

Авторы выражают благодарность К. Landfester (Университет г. Ульм, Германия) за консультации и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Glass J.E.* Polymers in Aqueous Media: Performance Through Association. Advances in Chemistry Series. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1989.
2. *Schulz D.N., Glass J.E.* Polymers as Rheology Modifiers. Am. Chem. Soc., Symp. Ser. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1991.
3. *Finch C.A.* Industrial Water-Soluble Polymers. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996.
4. *Candau F., Selb J.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1999. V. 79. № 1. P. 149.
5. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Прякина Т.А., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
6. *Blagodatskikh I.V., Vasil'eva O.V., Ivanova E.M., Bykov S.V., Churochkina N.A., Pryakhina T.A., Smirnov V.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R.* // Polymer. 2004. V. 45. № 17. P. 5897.
7. *Feng Y., Billon L., Grassl B., Khoukh A., Francois J.* // Polymer. 2002. V. 43. № 7. P. 2055.
8. *Hill A., Candau F., Selb J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 17. P. 4521.
9. *McCormick Ch.L., Nonaka T., Johnson C.B.* // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 731.
10. *Stanley F.W., jr.* Pat. 4524175 USA. 1985.
11. *Vaskova V., Hlouskova Z., Barton J., Juranicova V.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 3. S. 627.
12. *Barton J.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 53. № 6. P. 289.
13. *Willert M., Landfester K.* // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 5–6. P. 825.
14. *Landfester K.* // Top. Curr. Chem. 2003. V. 227. P. 75.
15. *Landfester K., Bechthold N., Forster S., Antonietti M.* // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 2. P. 81.
16. *Kale L.T., O'Driscoll K.F.* // Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. № 7. P. 402.
17. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
18. *Candau F., Leong J.S., Fitch R.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 1. P. 193.
19. *Candau F., Leong J.S., Pouyet G., Candau S.* // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 101. № 1. P. 167.
20. *Громов В.Ф., Османов Т.О., Глазкова И.В., Грицкова И.А., Телешов Э.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1164.
21. *Сочилина К.О., Громов В.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1228.
22. *Biggs S., Hill A., Candau F.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 3. P. 1505.
23. *Kuchanov S.I., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 7. P. 2937.

Synthesis of Hydrophobically Modified Poly(acrylamides) in Water-in-Oil Emulsions

E. M. Ivanova^a, I. V. Blagodatskikh^a, O. V. Vasil'eva^a,
A. I. Barabanova^a, and A. R. Khokhlov^b

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: helen_ineos@mail.ru

Abstract—High-molecular-mass hydrophobically modified poly(acrylamides) have been prepared via water-in-oil miniemulsion copolymerization of acrylamide and lauryl methacrylate initiated by 2,2Т-azoisobutyronitrile. The incorporation of the hydrophobic comonomer into the polymer backbone is indirectly confirmed by the rheological and associative properties of polymer solutions. The copolymers prepared from the reaction mixtures containing less than 5 mol % lauryl methacrylate demonstrate the associative behavior in aqueous solutions, as evidenced by fluorescence spectroscopy (a decrease in the polarity parameter of pyrene), static and dynamic light scattering (overestimated effective molecular masses and appearance of a peak due to aggregates), and rheological measurements (a rise of viscosity relative to that of the acrylamide homopolymer). Further increase in the content of lauryl methacrylate leads to formation of polymers possessing limited solubility in water. At the acrylamide-to-hydrophobic monomer equimolar ratio, homopolymers arise along with the insoluble copolymer.

УДК 541(64+14):542.954

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОФЕНОВЫЕ И БЕНЗОТИОФЕНОВЫЕ ЗВЕНЬЯ В БОКОВОЙ ЦЕПИ¹

© 2008 г. М. Л. Кештов*, Е. И. Мальцев**, Д. А. Лыпенко**,
М. А. Брусенцева**, М. А. Сосновский**, М. Н. Ильина, В. А. Васнев*,
А. С. Перегудов*, П. В. Петровский*, А. В. Ванников**, А. Р. Хохлов*

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 27.12.2006 г.

Принята в печать 21.05.2007 г.

Синтезированы новые бис- α -дикетоны с тиофеновыми и бензотиофеновыми радикалами. Поликонденсацией этих соединений с различными ароматическими тетрааминами получена серия новых полифенилхиноксалинов с указанными радикалами в боковой цепи макромолекул. Полимеры растворимы в широком круге органических растворителей, образуют из раствора прозрачные пленки с прочностью $\sigma = 80\text{--}100$ МПа и удлинением на разрыв $\epsilon = 5\text{--}12\%$. Полимеры флуоресцируют в растворе в трифторуксусной кислоте и в пленках с максимумом в области 430–570 и 460–480 нм. Температура 10%-ной потери массы на воздухе находится в пределах 440–490°C.

Электролюминесцентные сопряженные полимеры привлекают большое внимание в связи с возможностью их использования в качестве транспортных и электролюминесцентных материалов в органических светоизлучающих диодах [1–3]. Для достижения требуемых рабочих характеристик у таких диодов необходимо, чтобы полимерные слои имели одновременно высокую электронно-дырочную проводимость и интенсивную фотолуминесценцию. Подавляющее большинство электролюминесцентных сопряженных полимеров обладают главным образом дырочным транспортом, что ограничивает их использование в полимерных органических светоизлучающих диодах. Рациональный молекулярный дизайн электролюминесцентных полимеров с повышенным сродством к электрону и балансом транспорта носителей зарядов является одним из путей, ведущих к решению этой проблемы. К числу таких материалов можно отнести синтезированные ра-

нее полифенилхиноксалины (ПФХ) с повышенными электронно-транспортными свойствами благодаря присутствию в их структуре четырех электроотрицательных гетероатомов с большим сродством к электрону [5–8].

Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований по дизайну тиофеносодержащих полифенилхиноксалинов типа $p\text{--}n$, которые могут найти применение в качестве транспортных материалов [4]. Комбинация электропроводящих хиноксалиновых групп и тиофеновых звеньев, обладающих дырочной проводимостью, способна обеспечить эффективные биполярные транспортные свойства и относительно высокий квантовый выход электролюминесценции. С другой стороны, легкость функционализации тиофенового фрагмента позволяет синтетическим путем решать не только проблему направленного регулирования ширины запрещенной зоны, но и влиять на растворимость полимеров. Последнее обстоятельство особенно важно при формировании сверхтонких многослойных светодиодных структур.

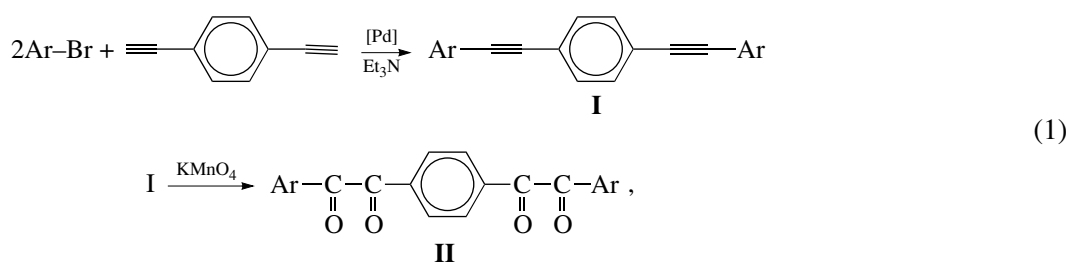
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32798).

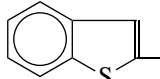

E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами синтезированы новые ПФХ на основе *бис*- α -дикетонов, содержащие электроактивные тиофеновые и бензотиофеновые группы в боковой цепи макромолекул. Исходные *бис*- α -дикетоны были получены путем последовательных пре-

вращений, включающих взаимодействие диэтилбензола с двукратным мольным количеством бромароматических соединений по реакции кросс-сочетания и с последующим окислением промежуточных ди(арилэтинил)фениленов типа I до целевых *бис*- α -дикетонов в соответствии со схемой

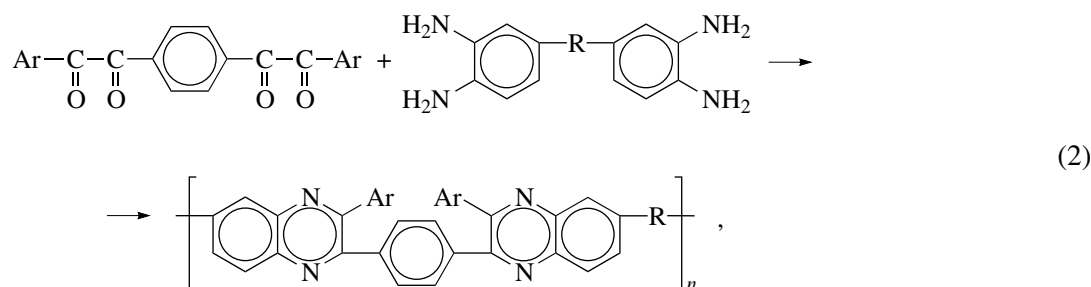


где Ar =  (а),  (б).

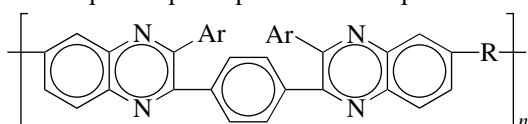
Состав и строение промежуточных соединений I и целевых *бис*- α -дикетонов II были подтверждены данными элементного анализа, спектроскопии ИК, КР, ЯМР¹H и ЯМР¹³C. В частности, в КР-спектрах соединений I и II присутствуют интенсивные полосы поглощения с максимумом в пределах 2010–2210 см⁻¹ и слабые полосы в области 1680–1690 см⁻¹, характерные для валентных колебаний ацетиленовых и С=О-групп. В спектрах ЯМР¹H соединения Ia все протоны резонируют в ароматической области в интервале 7.3–8.2 м.д., в котором присутствуют три хорошо разрешенных дублета, относящиеся к H_a, H_b и H_c протонам бензотиофенового фрагмента, а также два интенсивных синглета, принадлежащие протонам бензотиофенового и центрального ароматического фрагментов соответственно. В углеродных спектрах, кроме двух сигналов ($\delta_{\text{C}} = 85.42$ и 93.10 м.д.), характерных для ацетиленового фрагмента, в области $\delta = 118$ –140 м.д. присутствуют

10 пиков, относящихся к 10 различным атомам углерода, четыре из которых четвертичные, что хорошо согласуется с предлагаемой структурой. В протонных спектрах соединения IIб сигналы сдвинуты в более слабое поле по отношению к диэтинильным продуктам и резонируют в интервале 7.6–9.1 м.д., где обнаруживаются кроме двух синглетов и двух дублетов два хорошо разрешенных триплета, относящиеся к двум протонам H_c, H_d бензотиофенового фрагмента. Характерной особенностью ЯМР¹³C соединения IIа является наличие слабых сигналов в области ~200 м.д., соответствующие двум неэквивалентным атомам углерода α -дикетонного фрагмента. Кроме этих сигналов присутствуют также 10 хорошо разрешенных пиков, принадлежащих к 10 различным атомам углерода ароматического фрагмента. Подобные соотношения были сделаны и для соединения IIб (см. Экспериментальную часть).

Полученные *бис*- α -дикетоны были использованы для синтеза ПФХ с тиофеновыми и бензотиофеновыми фрагментами в боковой цепи в соответствии со схемой



Некоторые характеристики полифенилхиноксалинов общей формулы



Поли- мер	Ar-	-R-	$\eta_{\text{прив}}$ (<i>m</i> -крезол, 25°C), дл/г	Температура, °C		Свойства пленок при растяжении		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	
				размяг- чения	10%-ной потери массы (воздух)	σ , МПа	ϵ , %	поглоще- ния	флуо- ресценции
ПФХ-1		-	0.90	280	490	99	8	$\frac{470}{420}$	$\frac{430, 570}{480}$
ПФХ-2		-O-	0.88	265	460	90	12	$\frac{450}{390}$	$\frac{440, 535}{460}$
ПФХ-3		-CH ₂ -	0.97	260	440	80	5	$\frac{460}{395}$	$\frac{455, 570}{465}$
ПФХ-4		-	1.20	-	475	88.0	5	$\frac{481}{418}$	$\frac{427, 570}{458}$
ПФХ-5		-O-	1.10	-	450	80.0	8	$\frac{448}{382}$	$\frac{444, 520}{450}$
ПФХ-6		-CH ₂ -	1.30	-	445	78.0	10	$\frac{455}{385}$	$\frac{446, 572}{455}$

* В числителе – для растворов в трифторуксусной кислоте (10^{-5} моль/л), в знаменателе – для пленок.

где R = – (ПФХ-1, ПФХ-4), –O– (ПФХ-2, ПФХ-5), –CH₂– (ПФХ-3, ПФХ-6) (таблица).

Синтез ПФХ осуществляли в *m*-крезоле при 120–130°C в течение 7 ч. Реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров со значениями приведенной вязкости 0.88–1.30 дл/г. Строение ПФХ было подтверждено данными спектроскопии Фурье-ИК, КР, а также ЯМР¹H и ЯМР¹³C. В ИК-спектрах полученных полимеров отсутствуют характерные сигналы карбонила (1660 см⁻¹) *бис*- α -дикетонов, а также полосы поглощения в области 3200–3400 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям групп NH₂. В ЯМР¹³C спектрах ПФХ также отсутствуют сигналы карбонильных групп *бис*- α -дикетоновых (~200 м.д.) фрагментов, что указывает на образование полимера и свидетельствует о низкой концентрации концевых групп.

Все синтезированные полимеры растворяются в ДМСО, ДМФА, N-метилпирролидоне, хлоро-

форме. Исключение составляют полимеры ПФХ-1, ПФХ-2 и ПФХ-3 (таблица), которые растворимы в трифторуксусной кислоте. Видимо, это обусловлено жесткостью полимерной цепи. Хорошая растворимость некоторых полимеров позволила получить на их основе прочные, гибкие и прозрачные пленки, механические свойства которых приведены в таблице. Пределы прочности и растяжения при разрыве лежат в интервале 78–99 МПа и 5–12% соответственно.

Значения температуры размягчения ПФХ, оцененные методом термомеханического анализа, варьируются в пределах 260–280°C (ПФХ-3–ПФХ-6 не размягчаются). Результаты термогравиметрического анализа указывают на высокую термостабильность ПФХ: температура 10%-ной потери массы для всех полимеров на воздухе находилась в пределах 440–490°C.

Спектральные свойства ПФХ были исследованы в растворах трифторуксусной кислоты и в пленках. Некоторые оптические характеристики,

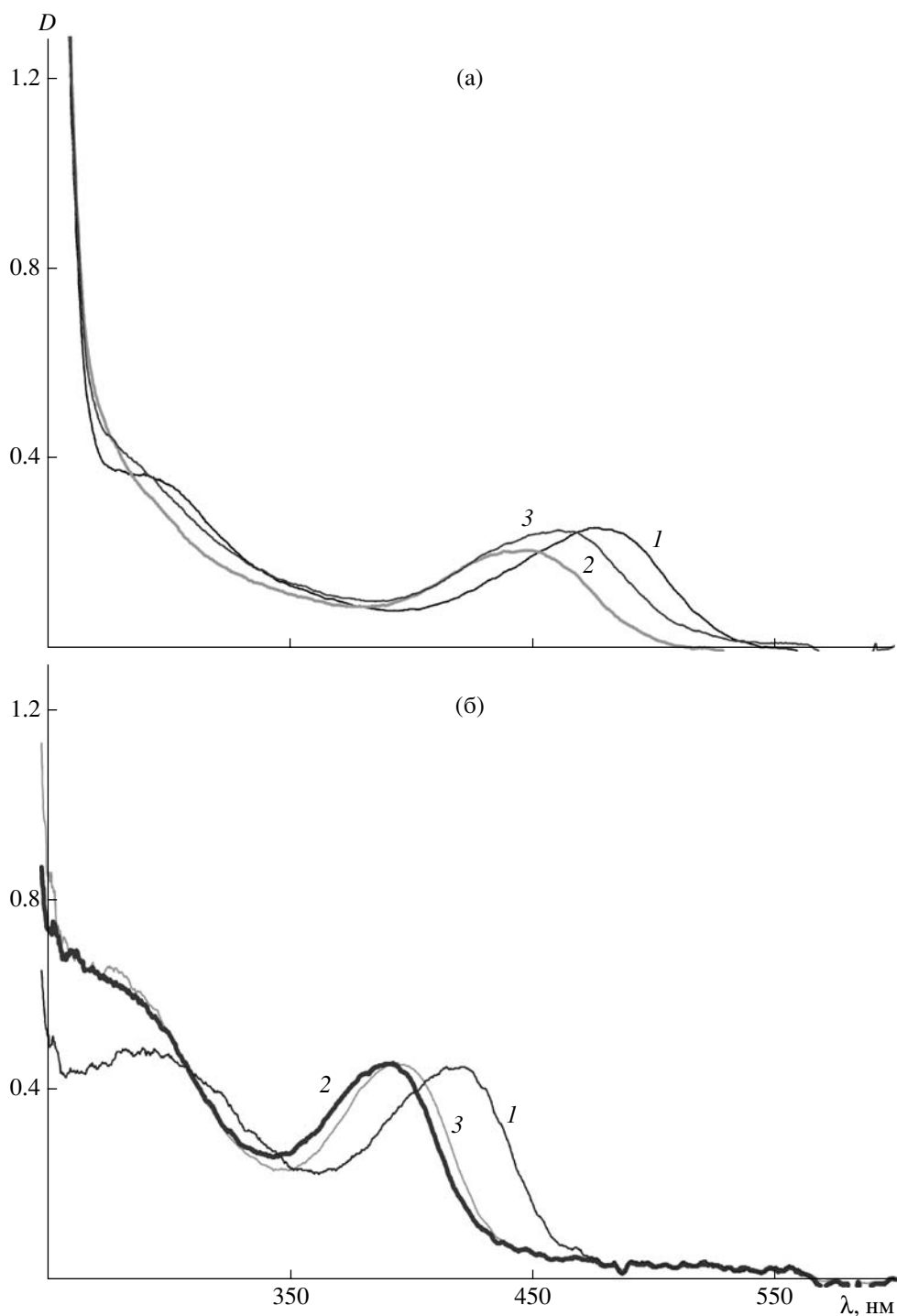


Рис. 1. Спектры оптического поглощения ПФХ-1 (1), ПФХ-2 (2) и ПФХ-3 (3) в растворе в трифторуксусной кислоте (10^{-5} моль/л) (а) и в пленках, прогретых в вакууме в течение 6 ч при 100°C (б).

а также типичные спектры поглощения и люминесценции представлены в таблице и на рис. 1, 2 соответственно. Максимумы спектров поглощения в трифторуксусной кислоте и в пленках для всех полимеров лежат в пределах 450–470 и 390–

420 нм. Максимумы спектров поглощения ПФХ в растворах сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с максимумами в пленках. ПФХ-1 и ПФХ-4 обнаруживают батохромный сдвиг по сравнению с другими полимерами, что связано с

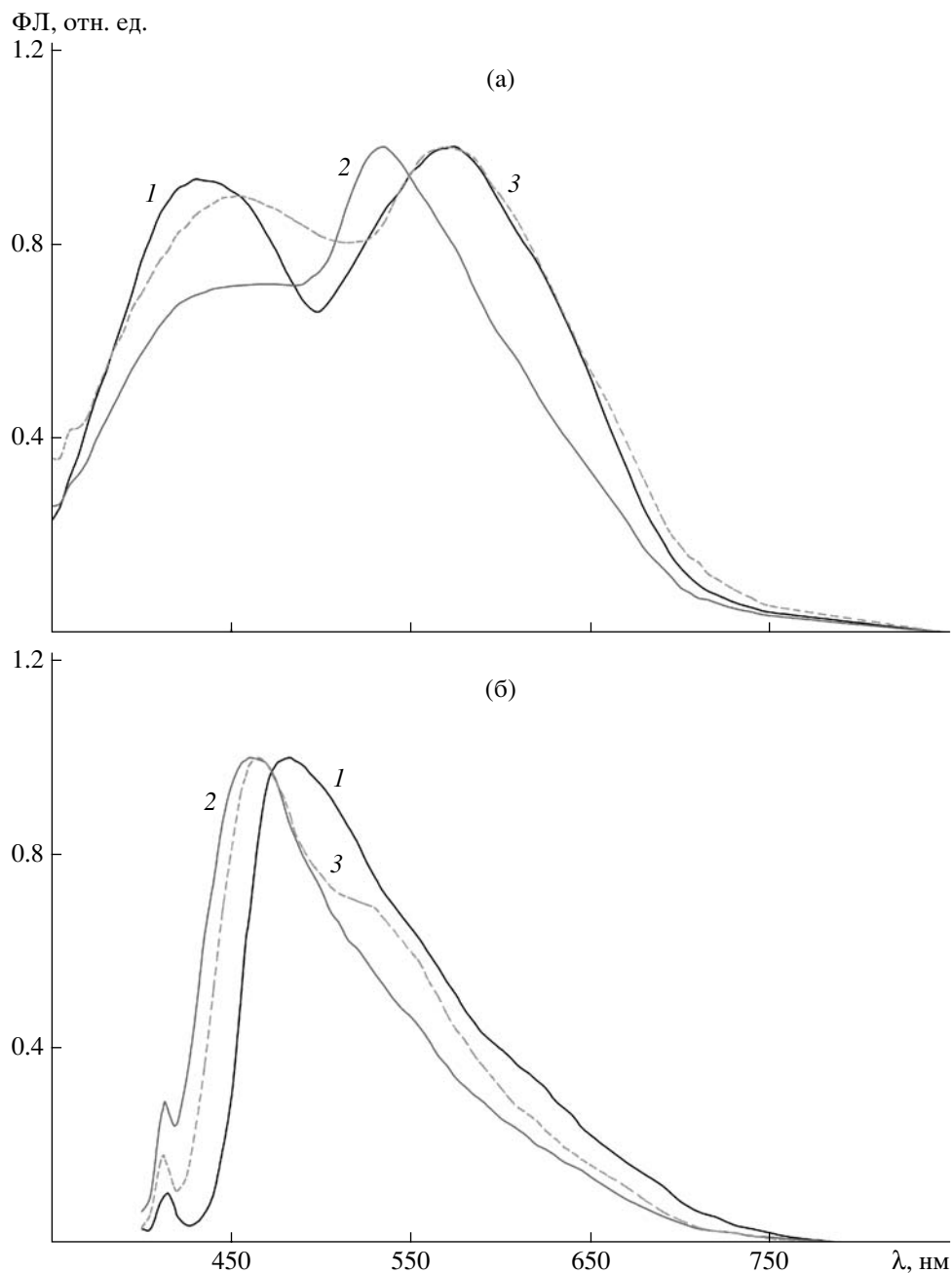


Рис. 2. Спектры флуоресценции полимеров ПФХ-1 (1), ПФХ-2 (2) и ПФХ-3 (3) в растворе в трифторуксусной кислоте (10^{-5} моль/л) (а) и в пленках, прогретых в вакууме в течение 6 ч (б). Возбуждение светом с $\lambda = 350$ нм.

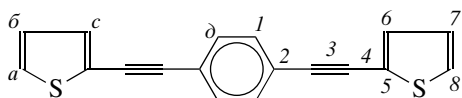
увеличением длины сопряжения полимерной цепи. ПФХ сильно флуоресцируют в растворе и в пленках. Максимумы спектров флуоресценции в трифторуксусной кислоте и в пленках находятся в пределах 430–570 и 460–480 нм. Растворы ПФХ в трифторуксусной кислоте обнаруживают желто-зеленую флуоресценцию с двумя пиками в районе

430–455 и 535–570 нм, что отличает их от спектров испускания в пленках. Наблюдаемое значительное различие в спектрах флуоресценции растворов и пленок, по-видимому, связано с различной сегментной подвижностью ПФХ в жидкой среде и твердой фазе, в результате чего возможно усиление межцепных донорно-акцепторных взаи-

модействий. Более точная интерпретация требует дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Бис-(2-этинилтиофен)бензол (Iб)



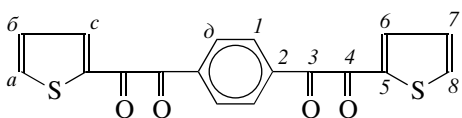
К раствору 0.6308 г (5 ммоль) 1,4-диэтинилбензола и 1.6303 г (10 ммоль) 2-бромтиофена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоль) $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, 0.013 г (0.05 ммоль) Ph_3P , 0.019 г (0.01 ммоль) CuI . Реакционную смесь перемешивали в течение 10 ч при 70°C, затем охлаждали до комнатной температуры. Полученный обильный осадок отфильтровывали, фильтрат промывали 10%-ным водным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и сушили на ротаторном испарителе. Получили продукт белого цвета, выход 1.3794 г (95%). $T_{\text{пл}} = 187\text{--}189^\circ\text{C}$ (из бутанола). КР (cm^{-1}): 2191 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ЯМР ^1H (ДМФА; δ_{H} , м.д.): 7.16 (м, 2H, H_δ), 7.46 (д, 2H, H_a), 7.61 (с, 4H, H_δ), 7.72 (д, 2H, H_c); ЯМР ^{13}C (ДМФА; δ_{C} , м.д.): 85.42 ($\text{C}\equiv\text{C}^4$), 93.10 ($\text{C}\equiv\text{C}^3$), 122.76 (C^5), 123.41 (C^2), 128.57 (C^7), 129.87 (C^8), 132.27 (C^1), 133.81 (C^6).

Найдено, %: С 74.28; Н 3.46; S 22.20.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2$

вычислено, %: С 74.45; Н 3.47; S 22.10.

1,4-Бис-(2-глиоксалилтиофен)бензол (Iб)



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником загружали 1.7425 г (6 ммоль) 1,4-бис-(2-этинилтиофен)бензола (I), 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды и 3.78 г KMnO_4 . Реакционную массу кипятили 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски, после чего отфильтровывали от коричневого осадка и тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединяли и упаривали на ротаторном испарителе. Остаток промывали водой до ней-

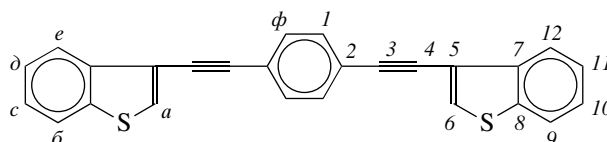
тральной реакции. Сушили в вакууме и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон лимонно-желтого цвета; выход 2.65 г (90%). $T_{\text{пл}} = 171\text{--}173^\circ\text{C}$. КР (cm^{-1}): 1681 ($\text{C}=\text{O}$). ЯМР ^1H (ДМФА; δ_{H} , м.д.): 7.39 (м, 2H, H_δ), 8.06 (д, 2H, H_a); 8.25 (с, 4H, H_δ), 8.38 (м, 2H, H_c); ЯМР ^{13}C (ДМФА; δ_{C} , м.д.): 130.31 (C^6), 131.29 (C^1), 137.67 (C^7), 139.00 (C^8), 139.59 (C^2), 139.72 (C^5), 185.69 (C^4O), 192.27 (C^3O).

Найдено, %: С 60.97; Н 2.84; S 17.79.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$

вычислено, %: С 61.00; Н 2.84; S 18.09.

1,4-Бис-(2-этинилбензотиофен)бензол (Iа)

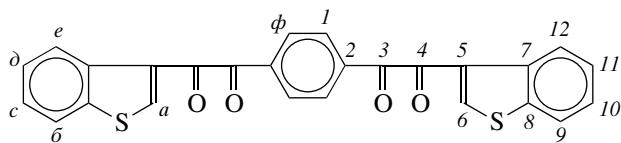


К раствору 0.6308 г (5 ммоль) 1,4-диэтинилбензола и 2.1308 г (10 ммоль) бромбензотиофена в 50 мл триэтиламина в токе аргона добавляли 0.035 г (0.05 ммоль) $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, 0.013 г (0.05 ммоль) Ph_3P , 0.019 г (0.01 ммоль) CuI . Реакционную массу кипятили в течение 10 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся осадок отфильтровали и промывали 10%-ным раствором HCl (по 50 мл 2 раза), водой до нейтральной реакции и спиртом. Получили продукт белого цвета, выход 1.8548 г (95%). $T_{\text{пл}} = 197\text{--}199^\circ\text{C}$ (из бутанола). КР (cm^{-1}): 2191 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 7.50 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, H_c), 7.58 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, H_δ), 7.68 (с, 4H, H_ϕ), 7.78 (с, 2H, H_a), 7.95 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H, H_ρ), 8.13 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H, H_e); ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ_{C} , м.д.): 85.07 ($\text{C}\equiv\text{C}^4$), 91.62 ($\text{C}\equiv\text{C}^3$), 118.18 (C^5), 122.69 (C^{12}), 123.07 (C^9), 123.11 (C^{10}), 124.83 (C^2), 125.18 (C^{11}), 130.21 (C^6), 131.67 (C^1), 138.88 (C^7), 139.09 (C^8).

Найдено %: С 80.01; Н 3.66; S 16.81.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{S}_2$

вычислено, %: С 79.97; Н 3.61; S 16.42.

1,4-Бис-(2-глиоксалилбензотиофен)бензол (IIa)

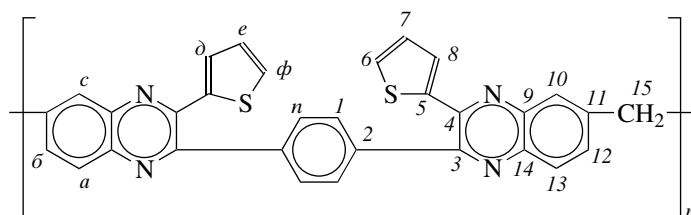
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 2.3429 г (6 ммоль) 1,4-бис-(2-этинилбензотиофен)бензола (Ia), 116 мл ацетона, 1.8 мл ледяной уксусной кислоты, 9 мл воды, 3.78 г KMnO_4 и кипятили реакционную массу 2–3 ч до исчезновения малиновой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровали от коричневого осадка, который тщательно промывали горячим ацетоном. Фильтрат и ацетон от промывки объединяли и упаривали на роторном испарителе. Осадок промывали водой до нейтральной реакции. Сушили в вакууме

и кристаллизовали из бутанола. Получили тетракетон в виде лимонно-желтого порошка; выход 2.4270 г (89%). $T_{\text{пл}} = 238\text{--}240^\circ\text{C}$. КР (cm^{-1}): 1680 ($\text{C}=\text{O}$). ЯМР ^1H (ДМФА; δ_{H} , м.д.): 7.65 (т, $J = 7.3$, 2H, H_c), 7.72 (т, $J = 7.3$, 2H, H_d); 8.28 (д, $J = 8.2$, 2H, H_e), 8.36 (с, 4H, H_f); 8.82 (д, $J = 8.2$, 2H, H_g), 9.14 (с, 2H, H_a); ЯМР ^{13}C (ДМФА; δ_{C} , м.д.): 124.54 (C^9), 124.70 (C^{10}), 128.32 (C^{12}), 129.65 (C^{11}), 129.87 (C^5), 130.08 (C^1), 132.69 (C^6), 137.00 (C^7), 140.01 (C^2), 146.59 (C^8), 194.46 (C^4), 194.54 (C^3).

Найдено, %: С 68.71; Н 3.24; S 13.83.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$

вычислено, %: С 68.71; Н 3.10; S 14.11.

Полифенилхиноксалин (ПФХ-3)

К суспензии 0.4605 г (2 ммоль) 3,3,4,4-тетрааминодифенилоксида в 5 мл *m*-крезола прибавляли 0.7088 г (2 ммоль) 1,4-бис-(2-глиоксалилтиофен)бензола (IIб). Реакционную массу при перемешивании нагревали до 120°C и выдерживали в этих условиях 7 ч. Затем раствор полимера охлаждали и выливали в 10-кратный избыток метанола. Осадок отфильтровали, промывали спиртом, сушили в вакууме при 100°C в течение 20 ч. Приведенная вязкость ПФХ-3 составляет 0.97 дл/г в *m*-крезоле при концентрации 0.5 г/дл и 25°C . ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 8.35 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H, H_a), 8.27 (с, 4H, H), 7.82 (с, 2H, H_c), 7.63 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H, H_d), 6.29 (м, 6H, $\text{H}_{d,e,f}$), 4.33 (м, 2H, CH_2), ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ_{C} , м.д.): 157.18 (C^{11}), 157.17 (C^2), 154.34 (C^3), 154.00 (C^5), 152.56 (C^{14}), 142.30 (C^4), 141.76 (C^9), 140.56 (C^{12}), 139.25 (C^6), 138.59 (C^{13}), 138.08 (C^{10}), 129.98 (C^7), 129.85 (C^1), 123.12 (C^8), 38.90 (C^{15}).

Аналогично синтезировали все остальные ПФХ (таблица). Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Perkin-Elmer 1720-X”, ТГА осуществляли на приборе “Perkin-Elmer TGA-7” при нагревании со скоростью 20 К/мин.

Спектры поглощения тонкослойных структур регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра PC-2000. Спектры флуоресценции полимерных растворов и пленок снимали на спектрофлуориметре модели “Hitachi 850”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akcelrud L. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 3. P. 875.

2. Kim D.Y., Cho C.N., Kim C.Y. // *Prog. Polym. Sci.* 2000. V. 25. № 6. P. 1089.
3. Pudzich R., Fuhrmann-Lieker T., Salbeck J. // *Adv. Polym. Sci.* 2006. V. 199. P. 83.
4. Кештов М.Л., Мальцев Е.И., Лыпенко Д.А., Брусенцева М.А., Сосновыи М.А., Васнев В.А., Перегудов А.С., Ванников А.В., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед. Б.* 2007. Т. 49. № 3. С. 565.
5. Karastatiris P., Mikroyannidis J.A., Spiliopoulos I.K., Kulkarni A.P., Jenekhe S.A. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 21. P. 7867.
6. Jandke M., Stroehriegl P., Berleb S., Werner E., Britting W. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 19. P. 6434.
7. Hughes G., Bryce M. // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. № 1. P. 94.
8. Tomas J.K.R., Valusamy M., Lin J.T., Chuen Ch.H., Tao Yu.T. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. № 7. P. 1860.

Synthesis and Photophysical Properties of Polyphenylquinoxalines with Thiophene and Benzothiophene Units in Side Chain

**M. L. Keshtov^a, E. I. Mal'tsev^b, D. A. Lypenko^b, M. A. Brusentseva^b,
M. A. Sosnovyi^b, M. N. Il'ina, V. A. Vasnev^a, A. S. Peregudov^a, P. V. Petrovskii^a,
A. V. Vannikov^b, and A. R. Khokhlov^a**

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^b *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia
e-mail: keshtov@ineos.ac.ru*

Abstract—New bis(α -diketones) having the thiophene and benzothiophene moieties were synthesized. A series of new polyphenylquinoxalines containing these moieties in side chains was prepared via polycondensation of these diketones with different aromatic tetramines. The polymers are soluble in a variety of organic solvents, and their solutions form transparent films having a tensile strength of $\sigma = 80\text{--}100$ MPa and an elongation at break of $\epsilon = 5\text{--}12\%$. The polymers exhibit fluorescence in solution in trifluoroacetic acid and in films with a maximum at 430–570 and 460–480 nm. The 10% mass loss temperature in air ranges within 440–490°C.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ С БОКОВЫМИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2008 г. К. И. Донецкий, А. Н. Рябев, В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, Л. И. Комарова, О. В. Афоничева

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.12.2006 г.

Принята в печать 30.07.2007 г.

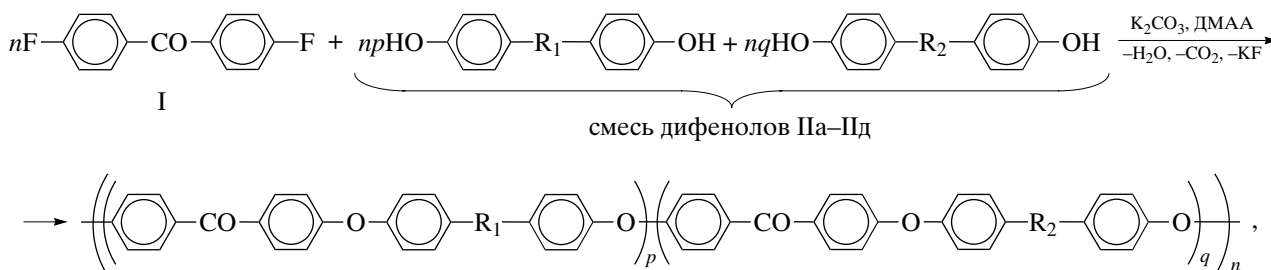
Реакцией нуклеофильного замещения атома галоида в активированном арилгалогениде синтезирован ряд аморфных сополиариленэфиркетонатов с боковыми реакционноспособными группами (карбоксильной и фталимидиновой). Полученные полимеры обладают повышенной температурой начала размягчения (170–250°C), хорошими физико-механическими показателями: для пленок прочность при разрыве составляет 88.5–119 МПа, для пластиков удельная ударная вязкость с надрезом – до 16–22 кДж/м² и прочность при изгибе 135–217 МПа.

Полиариленэфиркетонаты (ПАЭК) относятся к классу перспективных термостойких полимеров, отличающихся хорошей технологичностью при переработке, способностью работать в течение длительного времени при повышенных температурах, высокой хемостойкостью, уникальными физико-механическими и электрофизическими свойствами [1–5]. Несмотря на разнообразное строение уже известных ПАЭК остается актуальной задача синтеза новых полимеров с улучшенными свойствами с целью расширения областей их применения.

Существуют различные подходы к регулированию свойств ПАЭК путем изменения их химического строения. Один из них [6, 7] заключается в синтезе ПАЭК с боковыми реакционноспособ-

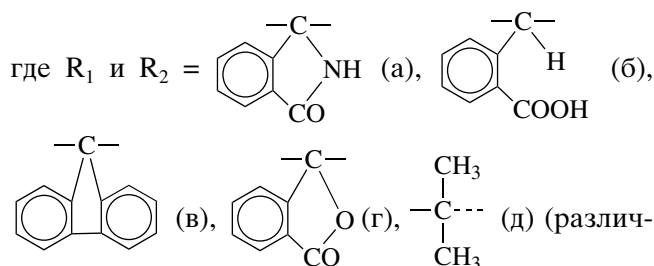
ными группами, которые могут участвовать как в дальнейших химических превращениях, так и в физических межмолекулярных взаимодействиях. Представляется перспективным развитие этого направления посредством синтеза сополимерных ПАЭК, в которых обеспечивается возможность регулирования содержания боковых реакционно-способных групп в макромолекулах.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования свойств сополимерных ПАЭК с боковыми функциональными группами – карбоксильной и не замещенной у атома азота фталимидиновой. Синтез со-ПАЭК осуществляли реакцией нуклеофильного замещения галоида в активированном арилгалогениде по следующей схеме:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32104) и Президиума РАН (проект 8П).

E-mail: ryabev@ineos.ac.ru (Рябев Андрей Николаевич).



ные радикалы при синтезе со-ПАЭК или одинаковые при синтезе гомо-ПАЭК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-Дифторбензофенон (I) с $T_{пл} = 107.5\text{--}108.0^\circ\text{C}$ синтезировали в соответствии с методикой [8].

3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)фталимидин – имид фенолфталеина (IIa) с $T_{пл} = 281.0\text{--}282.0^\circ\text{C}$ и 4,4'-дигидрокси-2"-карбокситрифенилметан – фенолфталин (IIб) с $T_{пл} = 217.0\text{--}218.0^\circ\text{C}$ получали согласно описанной ранее методике [9].

9,9-Бис-(4'-гидроксифенил)флуорен – фенолфлуорен (IIв) с $T_{пл} = 225.0\text{--}225.5^\circ\text{C}$ синтезировали по методике [10].

3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)фталид – фенолфталеин (IIг) квалификации “фармакопейный” с $T_{пл} = 260.5\text{--}261.0^\circ\text{C}$ сушили при 120°C в течение 4 ч.

2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан – бисфенол А (IIд) марки А (произведен Уфимским производственным объединением “Химпром”) дополнительно очищали в соответствии с методикой [11], $T_{пл} = 158.0\text{--}159.0^\circ\text{C}$.

4-Фторбензофенон с $T_{пл} = 46.0\text{--}47.0^\circ\text{C}$ получали согласно методике [8].

Синтез ПАЭК проводили по методике [8, 12], модифицированной нами. Условия поликонденсации: соотношение 4,4'-дифторбензофенон : смесь бисфенолов – равномольное; соотношение бисфенолов в их бинарной смеси 0.05 : 0.95, 0.25 : 0.75, 0.5 : 0.5 и 0.75 : 0.25; количество K_2CO_3 – 0.65 моля (при синтезе гомо-ПАЭК на основе IIб количество K_2CO_3 составляло 0.975 моля, а при синтезе со-ПАЭК на основе фенолфталина – 0.82 моля соответственно); концентрация мономеров – 0.5 моля дигалоидпроизводного и по 0.25 моля каждого бисфенола на 1 л растворителя.

Ниже в качестве примера представлена методика получения сополимерного ПАЭК при мольном соотношении исходных бисфенолов 0.5 : 0.5. В четырехгорлую яйцевидную колбу, снабженную мешалкой, термометром, трубкой для подачи аргона, системой для азеотропной отгонки воды, предварительно продутой аргоном, загружали 0.05 моля соединения I и по 0.025 моля разных бисфенолов (выбранных из IIa–IIд), 0.065 моля K_2CO_3 , тщательно измельченного и прокаленного при 130°C , 100 мл предварительно перегнанного ДМАА и 50 мл перегнанного хлорбензола. Реакционную колбу помещали в масляную баню. Для регулирования ММ добавляли в реакционную среду 4-фторбензофенон (мольное соотношение дигалоиденид : смесь бисфенолов : 4-фторбензофенон = 0.985 : 1 : 0.03), соблюдая баланс между функциональными группами OH и F. Далее реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) повышении температуры в бане до 185°C . Продолжительность синтеза после завершения отгонки азеотропной смеси хлорбензол–вода составляла 6 ч. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали (0.5–1.0 ч) и разбавляли ДМАА. Полученный раствор фильтровали на фильтре Шота от KF и остатков непрореагировавшего K_2CO_3 . При синтезе со-ПАЭК на основе фенолфталина реакционную массу по окончании синтеза охлаждали, выгружали из реакционной колбы, измельчали и обрабатывали концентрированной HCl для удаления ионов K^+ , связанных с карбоксильными группами в полимере. Продукт отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, растворяли в 1,4-диоксане, а затем фильтровали от остатков солей. Синтезированные со-ПАЭК выделяли в виде порошка: раствор полимера в ДМАА (со-ПАЭК на основе соединений I–(IIa–IIв) и I–(IIa–IIг)) или в 1,4-диоксане (со-ПАЭК, содержащие боковую карбоксильную группу) при концентрации 5.0–7.0 г полимера на 100 мл растворителя приливали в дистиллированную воду (объемное соотношение раствор полимера : вода = 1 : 6). Осажденный полимер фильтровали, многократно промывали водой (10 раз) и метанолом (2 раза), а затем сушили при постепенном нагревании от 60 до 140°C в течение 16 ч и при 160°C в течение 24 ч.

Значения приведенной вязкости $\eta_{пр}$ измеряли в ДМАА при 25°C для растворов 0.05 г полимера

в 10 мл растворителя на вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.60 мм.

ИК-спектры полимеров регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Magna IR 750” в лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН.

Величину M_w измеряли методом рассеяния света на фотогониодиффузомере “Fica” при температуре 25°C и длине волны $\lambda = 546$ нм в вертикально поляризованном свете, используя двойную экстраполяцию по Зимму (растворитель – ДМАА, ТГФ, хлороформ). Калибровку прибора осуществляли по бензолу. На рефрактометре типа Пульфриха с дифференциальной кюветой вычисляли $dn/dc = 0.248$.

Пленки полимера получали методом полива раствора 0.5 г полимера в 10 мл 1,4-диоксана на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленки сушили по режиму, приведенному в описании синтеза полимеров.

Теплостойкость полимеров оценивали термомеханическим методом по методике [13]. Скорость нагревания 1.5 К/мин, нагрузка 0.1 МПа.

Физико-механические исследования пленок осуществляли на динамометре типа “Поляни”. Использовали образцы размером $36 \times 2.15 \times (0.08-0.1)$ мм.

Удельную ударную вязкость \bar{A} и прочность при изгибе $\bar{\sigma}_{изг}$ определяли на приборе “Динстат”.

Испытания на твердость по Бринеллю H_B осуществляли на твердомере ТП-1.

Монолитные образцы полимеров получали методом литьевого прессования на пресс-форме, позволяющей изготавливать по два образца за одну операцию. Режим переработки включал нагревание пресс-формы со скоростью 20 К/мин до температуры прессования (190–260°C в зависимости от химического строения и ММ полимера); приложение давления 10 МПа; выдержка под давлением при 260–310°C в течение 3–5 мин; принудительное охлаждение со скоростью 15–20 К/мин до температуры 50–60°C; сброс давления. Для оценки физико-механических свойств использовали прямоугольные образцы размером $10 \times 15 \times 4$ мм (определение \bar{A} , $\bar{\sigma}_{изг}$, H_B).

Углепластик получали методом пропитки углеродного полиакрилонитрильного волокна (ленты “Элур”) 10%-ным раствором ПАЭК в хлороформе (степень пропитки 39%). Углепластик сушили 4 ч на воздухе, затем 6 ч в вакууме 1 мм рт. ст. и при температуре 100°C. Монолитные образцы углепластика готовили методом компрессионного прессования по режиму, представленному в методике получения монолитных образцов полимеров. Условия прессования: температура 300°C, давление 10 МПа, время выдержки под давлением 2 мин.

Области механической работоспособности полимеров определяли на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова–Регеля по известной методике [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работах [15, 16] нами были представлены данные, свидетельствующие о том, что при значениях $M_w = (40-60) \times 10^3$ ($\eta_{пр} = 0.50-0.80$ дл/г) ПАЭК обладают высокими физико-механическими свойствами и хорошо перерабатываются прессованием и литьем под давлением на существующем оборудовании. Поэтому в настоящем исследовании был осуществлен синтез со-ПАЭК с заданной ММ, а именно с $\eta_{пр} = 0.50-0.85$ дл/г. Гомо- и со-ПАЭК, содержащие боковую фталимидиновую группу, были получены с более высокой ММ.

Строение синтезированных со-ПАЭК подтверждено элементным анализом и ИК-спектроскопией. Например, для сополимера на основе соединений I–(IIa–IIб) найдено, %: С 79.76; Н 4.27; N 1.21. Вычислено, %: С 79.75; Н 4.36; N 1.41. ИК-спектр этого же сополимера: фталимидиновая группа – 1710 (C=O), 694 (C–N), 3274 (N–H); карбоксильная группа – 1720 (C=O), широкая полоса в области дальше 3000 cm^{-1} (O–H).

В табл. 1 представлены результаты исследования термических и физико-механических свойств пленок и прессованных образцов, полученных из синтезированных со-ПАЭК. В соответствии с данными термомеханического анализа температура начала размягчения $T_{н.р}$ сополимеров находится в диапазоне между $T_{н.р}$ родственных им гомополимеров. Среди исследованных образцов наибольшей теплостойкостью обладает со-ПА-

Таблица 1. Физико-механические свойства пленок и прессованных образцов со-ПАЭК на основе соединения I и ряда бисфенолов

Бисфенол	$p : q$	$\eta_{\text{вп}}, \text{ дЛ/г (ДМАА)}$	$M_w \times 10^{-3}$	$T_{\text{н.р}}, ^\circ\text{C}$	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\epsilon}_0$	$\bar{\epsilon}_p$	$\bar{E} \times 10^{-3}, \text{ МПа}$	$\bar{A}, \text{ кДж/м}^2$		$\bar{\sigma}_{\text{изг}}, \text{ МПа}$	Угол изгиба, град	$H_B, \text{ МПа}$
					МПа		%			без надреза	с надрезом			
					пленки					прессованные образцы				
Па	1 : 0	0.54	87 (ДМАА)	260	107	97	9.0	10	2.0	25	–	146	40	128
Пб	1 : 0	0.45	30 (ТГФ)	210	114	100	8.6	12	1.9	7	–	40	25	131
Пб	1 : 0	0.65	–	215	128	118	8.5	11	2.0	–	–	–	–	–
Па–Пб	0.5 : 0.5	0.56	57 (ТГФ)	235	–*	119	–*	9	1.9	24	–	190	71	120
Па–Пв	0.5 : 0.5	0.58	73 (ДМАА)	250	–*	112	–*	9	1.8	45	–	135	34	105
Па–Пг	0.5 : 0.5	0.55	56 (ДМАА)	240	–*	110	–*	7	1.9	н.р	19	170	42	117
Пб–Пг	0.5 : 0.5	0.78	–	225	126	112	7.2	25	2.2	н.р	22	187	42	125
Пб–Пд	0.5 : 0.5	0.85	223 (ТГФ)	190	115	109	7.0	7	2.1	н.р	16	217	42	–

Примечание. н.р – образцы полимера не разрушаются.

* Пленка полимера разрушается без образования шейки.

ЭК на основе соединений I–(Па–Пв) ($T_{\text{н.р}} = 250^\circ\text{C}$). Необходимо отметить, что родственные ему гомо-ПАЭК имеют $T_{\text{н.р}} = 230^\circ\text{C}$ (на основе соединений I–Пв [17]) и 260°C (на основе соединений I–Па) соответственно.

Сополимерные ПАЭК по физико-механическим свойствам пленок существенно отличаются от гомополимеров. Так, значения прочности в момент разрыва $\bar{\sigma}_p$, рассчитанной на начальное сечение образца, для сополимеров являются более высокими по сравнению с гомополимерами, не содержащими боковых реакционноспособных групп [15, 17], и составляют 109–119 МПа. Увеличение $\bar{\sigma}_p$ для со-ПАЭК с боковыми реакционноспособными группами, по-видимому, обусловлено влиянием межмолекулярных водородных связей. В случае относительного удлинения при разрыве $\bar{\epsilon}_p$ наблюдается противоположная тенденция – гомо-ПАЭК имеют более высокие значения этого показателя по сравнению с сополимерами. Для большинства сополимерных ПАЭК показатель $\bar{\epsilon}_p$ практически одинаков и равен 7.0–9.0%. Наибольшее значение $\bar{\epsilon}_p$ среди сополимеров имеет со-ПАЭК на основе соединений I–(Пб–Пг) – 25%. Для гомополимеров в зависимости от их химического строения $\bar{\epsilon}_p$ изменяется в широком диапазоне от 10 до 240%. При этом наименьшими значениями $\bar{\epsilon}_p$ (10–12%) характеризуются

гомополимеры, содержащие боковые реакционноспособные группы.

Прессованные образцы со-ПАЭК, как и пленочные образцы, обладают хорошими физико-механическими свойствами. Необходимо отметить высокий показатель \bar{A} для сополимеров, достигающий 22 кДж/м² при испытаниях с надрезом (со-ПАЭК на основе соединений I–(Пб–Пг)). Тем не менее значения \bar{A} для со-ПАЭК являются более низкими по сравнению с гомополимерами, не содержащими боковых реакционноспособных групп. Наряду с этим у исследованных образцов сополимеров отмечено сочетание высоких значений $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ (для со-ПАЭК на основе соединений I–(Па–Пб) или I–(Пб–Пд) $\bar{\sigma}_{\text{изг}} = 190$ и 217 МПа соответственно) с пластичностью (при испытаниях на изгиб образцы не разрушались, а лишь деформировались с углом изгиба 34–46°; в случае со-ПАЭК на основе соединений I–(Па–Пб) угол изгиба составляет 71°).

На рис. 1 показаны кривые, ограничивающие области механической работоспособности полимеров на основе соединений I–Пг (а), I–(Па–Пг) (б), I–Па (в). Значения температуры стеклования T_c определены как точки пересечения вспомогательных релаксационных кривых, полученных в неизотермическом режиме, с осью температур. Для указанных полимеров $T_c = 235, 245$ и 265°C

соответственно. Введение в макромолекулу ПАЭК фталимидинового цикла вместо фталидного способствует увеличению T_c , что связано с усилением межмолекулярных взаимодействий. Наличие в ПАЭК фталимидинового цикла способствует также увеличению области механической работоспособности при высоких температурах.

Присутствие в основной цепи макромолекулы фрагментов различных исходных мономеров существенно влияет на свойства сополимеров. Значения $T_{н.р}$ сополимерных ПАЭК (табл. 2), как и следовало ожидать, находятся в пределах, определяемых крайними значениями $T_{н.р}$ соответствующих гомополимеров. Так, для со-ПАЭК на основе соединений I-(Пб-Пг) с увеличением количества фрагментов, содержащих боковые карбоксильные группы, $T_{н.р}$ образцов незначительно уменьшается от 230°C (при $p : q = 0.25 : 0.75$) до 220°C (при $p : q = 0.75 : 0.25$), а для со-ПАЭК на основе соединений I-(Пб-Пд) наблюдается существенное увеличение $T_{н.р}$ от 170°C (при $p : q = 0.05 : 0.95$) до 200°C (при $p : q = 0.75 : 0.25$). При повышении содержания в сополимерах на основе соединений I-(Пб-Пг) и I-(Пб-Пд) фрагментов с боковыми карбоксильными реакционноспособными группами увеличится механическая прочность пленок. В то же время эластичность пленок со-ПАЭК резко уменьшается при наличии в макромолекулах даже незначительных количеств фрагментов с боковыми карбоксильными группами и при $p \geq 0.25$ фактически не зависит от содержания боковых карбоксильных групп.

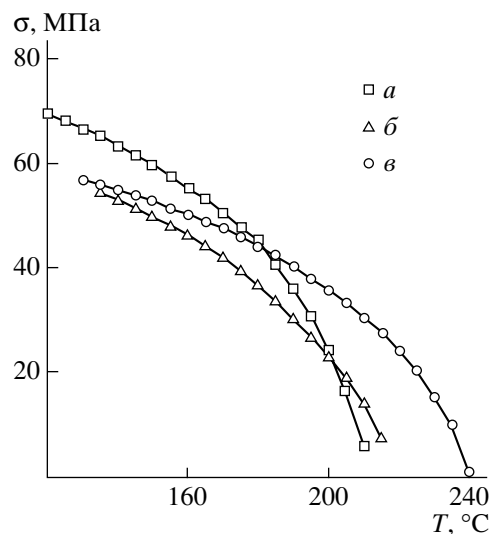


Рис 1. Кривые, ограничивающие области механической работоспособности ПАЭК: а – гомо-ПАЭК на основе I-Пг; б – со-ПАЭК на основе I-(Па-Пг); в – гомо-ПАЭК на основе I-Па.

Все синтезированные со-ПАЭК растворимы в растворителях, способных образовывать сильные водородные связи с молекулами полимера (в 1,4-диоксане, ДМАА, пиридине, *m*-крезоле, *N*-метилпирролидоне, циклогексаноне и бензиловом спирте). Растворителями, выполняющими роль осадителей для данных сополимеров, являются спирты (метанол, этанол), ацетон, серный эфир. Со-ПАЭК не растворимы в неполярных органических растворителях (*n*-гексан, CCl_4). Практически все со-ПАЭК (за исключением сополимера на

Таблица 2. Влияние содержания фрагментов бисфенолов на физико-механические свойства пленок со-ПАЭК на основе дифторпроизводного I и бисфенолов Пб, Пг, Пд

Бисфенол	$p : q$	$\eta_{пр}$ (ДМАА), дл/г	$T_{н.р}$, °C	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\epsilon}_0$	$\bar{\epsilon}_p$	$\bar{E} \times 10^{-3}$, МПа
				МПа		%		
Пб	1 : 0	0.65	215	128	118	8.5	11	2.0
Пг	0 : 1	0.70*	230	90	95	6.2	190	1.9
Пб-Пг	0.25 : 0.75	0.78	230	122	102	6.8	10	2.2
Пб-Пг	0.5 : 0.5	0.78	225	126	112	7.2	25	2.2
Пб-Пг	0.75 : 0.25	0.71	220	131	111	7.5	15	2.0
Пд	0 : 1	0.75*	165	60	95	4.6	240	1.6
Пб-Пд	0.05 : 0.95	0.62	170	98	88	5.5	170	1.9
Пб-Пд	0.25 : 0.75	0.78	185	105	95	6.5	8	1.9
Пб-Пд	0.5 : 0.5	0.85	190	115	109	7.0	7	2.1
Пб-Пд	0.75 : 0.25	0.62	200	108	102	6.5	8	2.0

* Приведенную вязкость измеряли в хлороформе.

Таблица 3. Влияние химического строения сополимерных ПАЭК на основе соединений I–(Пб–Пд) на их растворимость в органических растворителях

Растворитель	Растворимость бисфенолов ($p : q$)					
	Пб (1 : 0)	Пб–Пд (0.75 : 0.25)	Пб–Пд (0.5 : 0.5)	Пб–Пд (0.25 : 0.75)	Пб–Пд (0.05 : 0.95)	Пд (0 : 1)
Ацетон	н	н	н	–	–	–
Бензол	н	–	н	н	рн	рн
Хлорбензол	н	н	н	н	+	+
1,2,4-Трихлорбензол	н	н	н	рнв	+	+
Нитробензол	рнв	рнв	рнв	рнв	+	+
Бензиловый спирт	+	+	+	рн	рн	рнв
ДМФА	+	+	рнв	рнв	н	н
Пиперидин	н	н	н	н	рнв	рнв
Хлористый метилен	н	н	н	н	+	+
Хлороформ	н	н	н	+	+	+
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	н	+	+	+	+	+

Примечание. Плюс – растворяется, минус – не растворяется, рн – растворяется при нагревании, рнв – растворяется при нагревании, но выпадает при охлаждении, н – набухает.

Таблица 4. Физико-механические свойства со-ПАЭК на основе соединений I–(Па–Пг), а также углепластика на его основе

Материал	Плотность, г/см ³	\bar{A} , кДж/м ² (без надреза)	$\bar{\sigma}_{изг}$, МПа	H_B , МПа
Со-ПАЭК	1.255	23	85	90
Углепластик	1.485	59	430	230

основе соединений I–(Па–Пб)) благодаря присутствию в макромолекуле звеньев, не содержащих боковых реакционноспособных групп, растворимы в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле и 1,2,4-трихлорбензоле.

В табл. 3 приведены данные по исследованию качественной растворимости со-ПАЭК на основе соединения I и смеси бисфенолов Пб и Пд в ряде растворителей, растворимость в которых у сополимеров разного химического состава неодинакова. Из представленных данных видно, что присутствие в макромолекуле фрагмента бисфенола Пб, содержащего боковую карбоксильную группу, существенно влияет на растворимость сополимеров. Так, при содержании в полимерной цепи фрагментов соединения Пб 5–75 мол. % со-ПАЭК растворимы в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле, при 5–25 мол. % – в хлороформе, при 5 мол. % – в хлористом метиле, хлорбензоле, 1,2,4-трихлорбензоле и нитробензоле. Необходимо отметить хорошую растворимость сополимерных ПАЭК на ос-

нове соединений I–(Пб–Пд) в бензиловом спирте и их ограниченную растворимость в ДМФА.

Сополимер на основе соединений I–(Па–Пг) ($p : q = 0.25 : 0.75$) имеет $T_{н.р} = 240^\circ\text{C}$ и, несмотря на значительное содержание в макромолекуле фталимидиновых групп (25 мол. %), растворим в хлороформе. Это обуславливает перспективность использования его в качестве связующего для создания высокотепло- и термостойких армированных пластиков. Поэтому он был использован для получения углепластика. Введение углеродного волокна в виде ленты “Элур” в сополимер резко улучшает физико-механические показатели материала (табл. 4): по сравнению с исходным сополимером показатель \bar{A} возрастает примерно в 3 раза (до 59 кДж/м²), а $\bar{\sigma}_{изг}$ – в ~5 раз (до 430 МПа).

Таким образом, сополиконденсацией соединения I со смесями бисфенолов различного состава можно как варьировать отдельные свойства ПАЭК, так и

получать полимеры с боковыми функциональными группами.

Авторы выражают благодарность А.А. Аскадскому и А.П. Краснову за консультации и постоянное внимание к исследованиям, Т.П. Брагиной и Л.В. Дубровиной за определение молекулярно-массовых характеристик гомо- и со-ПАЭК, В.В. Казанцевой за исследование физико-механических свойств полимерных пленок, К.А. Бычко за проведение термомеханических испытаний и определение механической работоспособности полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2375.
2. Maiti S., Mandal B.K. // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
3. Mullins M.J., Woo E.P. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1987. V. 27. № 2. P. 313.
4. McGrail P.T. // Polym. Int. 1996. V. 41. № 2. P. 103.
5. Goto Yoshihisa // Kogyo Zairyo, Eng Mater. 1985. V. 33. № 1. P. 80.
6. Донецкий К.И., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В. // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213.
7. Салазкин С.Н., Донецкий К.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 789.
8. Шапошникова В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1993.
9. Донецкий К.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2000.
10. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Беридзе Л.А., Панкратов В.А. М., 1976. с. 25. – Деп. в ВИНТИ 26.07.76, № 2833.
11. Салазкин С.Н., Калачев А.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1975. с. 22. – Деп. в ВИНТИ 14.04.75, № 1064–75.
12. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакуц А.А., Павлова С.-С.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526.
13. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Великовская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.
14. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
15. Шапошникова В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Саморядов А.В., Краснов А.П., Бычко К.А., Казанцева В.В., Лиознов Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 713.
16. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
17. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шарапов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 925.

Synthesis and Properties of Copoly(arylene ether ketones) with Side Reactive Groups

K. I. Donetskii, A. N. Ryabev, V. V. Shaposhnikova,
S. N. Salazkin, L. I. Komarova, and O. V. Afonicheva

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ryabev@ineos.ac.ru

Abstract—A number of amorphous copoly(arylene ether ketones) with side reactive groups (carboxyl and phthalimidine) have been synthesized via the nucleophilic substitution of a halogen atom in activated aryl halide. The said copolymers exhibit an increased onset temperature of softening (170–250°C) and good mechanical characteristics: in the case of films, the breaking strength is 88.5–119 MPa, while for plastics, the notched specific impact strength varies from 16 to 22 kJ/m² and the bending strength is in the range of 135–217 MPa.

УДК 541.64:547.1'128

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α,ω -ДИГИДРОКСИОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНА С ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ

© 2008 г. Д. И. Шрагин*, В. М. Копылов**, П. В. Иванов*, И. Б. Сокольская**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений”

111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 16.05.2007 г.

Принята в печать 14.08.2007 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si исследована анионная сополимеризация α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана с 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксаном в присутствии полидиметилсилоксан- α,ω -диолята калия. Обнаружено, что процесс формирования структуры сополимера сильно отличается от известного для сополимеризации двух различных циклосилоксанов или циклосилоксана с линейными олигодиметилсилоксанами, имеющими концевые триметилсилокси-группы. Сделано предположение о том, что наблюдаемый ход сополимеризации обусловлен совместным влиянием протон-катионного обмена и реакции диспропорционирования с участием концевых силоксанольных и силанолятных групп. Предложена схема процесса, объясняющая изменение микроструктуры сополимера.

Сополимеризацию органоциклосилоксанов с α,ω -дигидроксиолигоорганосилоксанами и органическими диолами широко используют для синтеза полимеров различного состава и строения, например при сополимеризации органоциклосилоксанов с органическими диолами [1], спироциклических [2], циклических [3–6] и полициклических [7] органосилоксанов с α,ω -дигидроксиолигоорганосилоксанами. Как правило, этот процесс проводят в присутствии щелочных катализаторов. В свою очередь изучение системы триметилсиланол–триметилсиланолят щелочного металла [8] показало, что в ней наблюдается быстрый обмен между протоном гидроксильной группы триорганосиланола и катионом щелочного металла в триорганосиланоляте. Реакция протон-катионного обмена может оказывать существенное влияние на скорость полимеризации, ММ, ММР и структуру образующихся полимеров.

Необходимо также отметить, что в большинстве работ, посвященных сополимеризации циклосилоксанов с гидроксилсодержащими соединениями, процесс рассматривают с точки зрения ки-

нетики, в то время как данных о структуре синтезируемых сополимеров в литературе известно немного [2, 7].

Настоящая работа посвящена изучению микроструктуры сополимера, образующегося на разных стадиях анионной сополимеризации α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана с 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксан формулы $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_a\text{H}$, где $a \approx 30$ (**СКТН-30**), 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксан (**V₄**), α,ω -бис-(триметилсилокси)полидиметилсилоксан формулы $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_b\text{SiMe}_3$, где $b \approx 45$ (**ПМС-45**), толуол (ос.ч.), уксусную кислоту (х.ч.), гидроокись калия (х.ч.).

Раствор полидиметилсилоксан- α,ω -диолята калия (**ПДСК**) формулы $\text{KO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x\text{K}$ в толуоле получали взаимодействием СКТН-30 с мелко растертым в порошок КОН в безводном толуоле с одновременной азеотропной отгонкой воды. По

E-mail: dshragin@mail.ru (Шрагин Денис Игоревич).

данным кислотно-основного титрования содержание ПДСК в растворе в пересчете на КОН составляло 1.35 мас. %.

Сополимеризацию проводили следующим образом. В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капилляром, через который продували аргон, загружали 31.3 г (0.014 моля) СКТН-30, 12.1 г (0.035 моля) V_4 и 0.32 г раствора ПДСК в толуоле. Реакцию вели при 110°C. По ходу реакции отбирали пробы реакционной массы и добавляли в них небольшое количество уксусной кислоты для нейтрализации катализатора, затем пробы анализировали методами спектроскопии ЯМР ^{29}Si и ГПХ.

Аналогичным образом осуществляли сополимеризацию 34.7 г (0.010 моля) ПМС-45 с 13.4 г (0.039 моля) V_4 в присутствии 0.36 г раствора ПДСК.

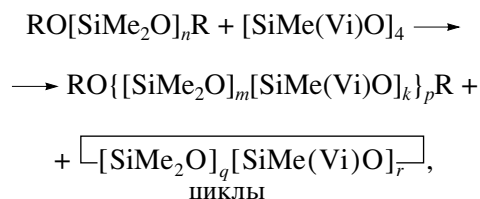
Молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров определяли методом ГПХ

D-центрированные триады	VDV	DDV	DDD
Хим. сдвиг δ_{Si} , м.д.	-21.0...-21.2	-21.4...-21.7	-21.9...-22.4
V-центрированные триады	VVV	VVD	DVD
Хим. сдвиг δ_{Si} , м.д.	-35.1...-35.3	-35.4...-35.7	-35.9...-36.1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию СКТН-30 с V_4 (**система I**) проводили в присутствии ПДСК при 110°C. Для сравнения в тех же условиях исследовали сополимеризацию V_4 с ПМС-45 (**система II**).

В общем виде схему реакции можно представить следующим образом:



где R = H, $n = 30$ в случае СКТН-30; R = Me_3Si , $n = 45$ в случае ПМС-45.

При сополимеризации в системе I после введения инициатора вязкость реакционной массы за 0.5 ч выросла на два порядка с 50 до 7500 сСт, при этом величина M_n высокомолекулярной фракции

(насос фирмы "Knauer", колонки стирогелевые "Shodex", детектор рефрактометрический, растворитель толуол, калибровка по полистиролу).

Спектры ЯМР ^{29}Si продуктов сополимеризации регистрировали на приборе AM-360 фирмы "Bruker" при 300 К, растворителем служил CDCl_3 . Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации ядер ^{29}Si использовали стандартную методику добавления в образец $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$.

С помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si определяли микроструктуру полученных сополимеров на уровне триадных последовательностей, а также длину цепи исходных олигомеров СКТН-30 и ПМС-45.

Анализ спектров ЯМР на ядрах ^{29}Si и интерпретацию наблюдаемых спектральных сигналов различных структурных фрагментов в СКТН-30, ПМС-45 и полидиметилметилвинилсилоксановых сополимерах проводили согласно работе [9]:

достигла 2.9×10^4 . По ходу реакции на стенках колбы появлялись капли воды, что свидетельствует о протекании конденсации. В конце процесса (через 8 ч после начала реакции) в системе I образовался сополимер с $\eta^{25} = 75000$ сСт и $M_n = 6.8 \times 10^4$.

В системе II по ходу реакции значительного нарастания вязкости не наблюдалось (за 0.5 ч вязкость выросла с 28.8 до 54.5 сСт). В конце процесса (через 8 ч после начала реакции) в системе II образовался сополимер с $\eta^{25} = 82.5$ сСт и $M_n = 3.5 \times 10^3$.

Мы считаем, что различие в ММ конечных продуктов обусловлено различием в концевых группах исходных олигодиметилсилоксанов. Так, в системе I концевые силанольные группы участвуют в реакциях конденсации, и, следовательно, ММ конечного продукта определяется степенью их протекания. В системе II ограничителями роста цепи в полимерной системе являются конце-

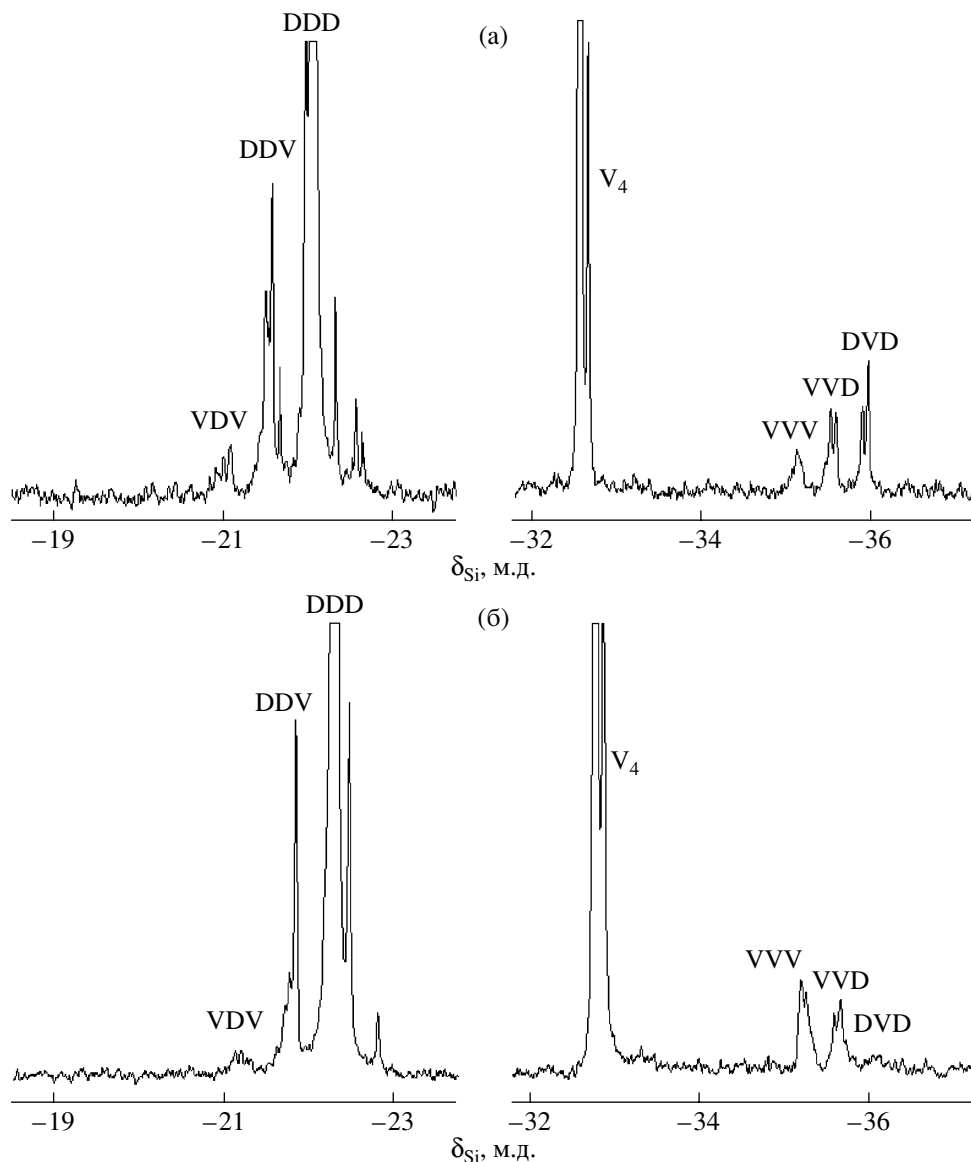


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{29}Si образцов реакционной массы через 10 мин после начала реакции: а – система I, б – система II.

вые триметилсилоксигруппы, входящие в состав ПМС-45, значит, ММ конечного продукта определяется соотношением дифункциональных диметилсилокси-, метилвинилсилокси- и монофункциональных триметилсилоксигрупп.

Изучение микроструктуры продуктов сополимеризации в системах I и II показало существенное влияние природы исходных реагентов на строение сополимера (рис. 1).

При сополимеризации возможно возникновение следующих триад звеньев как в сополимере, так и в циклических продуктах реакции: DDD,

DDV, VDV, VVV, VVD, DVD, где $\text{D} = [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$, $\text{V} = [\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O}]$.

На рис. 1 видно, что уже в самом начале процесса на обоих спектрах ЯМР ^{29}Si присутствуют сигналы атомов кремния в звеньях SiMe_2O и $\text{SiMe}(\text{Vi})\text{O}$, связанных между собой в триадах DDD, VDV, VVD, DVD. Появление этих сигналов свидетельствует об образовании сополимеров.

Уравнение материального баланса для исследуемых систем выглядит так: $(\text{VDV} + \text{DDV} + \text{DDD})/(\text{V}_4 + \text{VVV} + \text{VVD} + \text{DVD}) = 3 : 1$, т.е. отношение суммы содержания D-центрированных

триад к сумме содержания исходного V_4 и V -центрированных триад постоянно и должно быть равным 3 : 1 (исходному соотношению D- и V-звеньев в реакционной системе). Для всех полученных спектров соотношение интегральных интенсивностей сигналов ядер атомов кремния D- и V-звеньев составляет $(3.0 \pm 0.2) : 1$.

На рис. 2 показано, как изменяется содержание V-центрированных триад VVV, VVD и DVD (в процентах от суммы всех V-звеньев, содержащихся в сополимере) в системах I и II со временем в процессе сополимеризации. Выбор V-центрированных триад для рассмотрения обусловлен тем, что среди D-центрированных триад преобладают триады DDD, а содержание триад VDV и DDV относительно мало и поэтому велика ошибка определения их содержания.

Заметим (рис. 2а), что в начале процесса в системе I среди V-центрированных преобладают триады DVD. В ходе реакции их содержание в сополимере проходит через минимум, а содержание триад VVV – через максимум. В отличие от системы I в системе II в начале процесса заметно преобладают триады VVV, а по ходу реакции наблюдается лишь монотонное уменьшение их содержания и увеличение содержания в сополимере триад DVD. При этом в обеих системах относительное содержание триад VVD в первые 30 мин возрастает до максимального значения, а затем медленно убывает, и в конце процесса образуется диметилметилвинилсилоксановый сополимер случайного строения (рис. 3).

Указанный выше характер изменения содержания V-центрированных триад в системе I обнаружен нами впервые. Можно было ожидать, что, как и при сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана с V_4 [10], сначала будет образовываться полимер, содержащий большое количество блоков V-звеньев. Преобладание уже в самом начале процесса в составе сополимера триад DVD, а не VVV оказалось неожиданным, как и экстремальный характер зависимости их содержания от времени в ходе сополимеризации (рис. 2а). По мере дальнейшего протекания реакции содержание этих блоков монотонно убывает, и в результате образуется диметилметилвинилсилоксановый полимер случайного строения. С таким описанием хорошо согласуется наблюдаемый нами ход про-

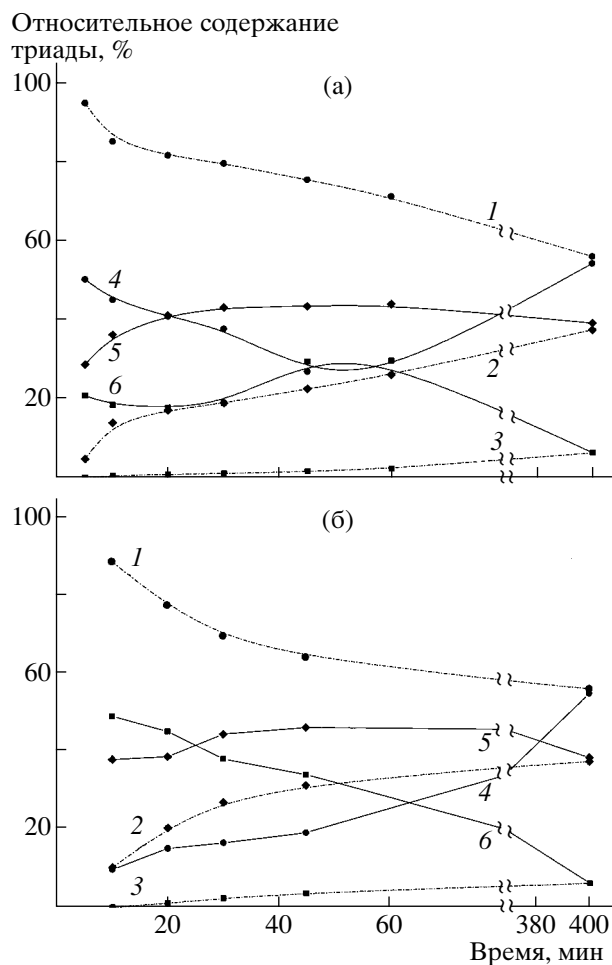


Рис. 2. Изменение состава сополимера в ходе реакции в системах I (а) и II (б). 1–3 – расчетные зависимости для случайного распределения звеньев и 4–6 – экспериментальные значения: DVD (1, 4), VVD (2, 5) и VVV (3, 6).

цесса в системе II, в то время как в системе I имеются заметные отличия от него.

По соотношению триад DVD и VVV между собой (рис. 2а) можно сделать вывод о том, что в системе I в начале процесса интенсивно протекают реакции, приводящие к преимущественному образованию триад DVD. При этом скорость указанных реакций выше скорости полимеризации V_4 , поскольку содержание триад DVD превышает содержание триад VVV. К такому же выводу можно прийти, если сравнить наблюдаемое содержание триад со случайным. Так, в системе II в начале процесса содержание триад VVV гораздо выше, а триад DVD намного ниже, чем при случайном распределении звеньев. В системе I степень соответствия случайному распределению намного вы-

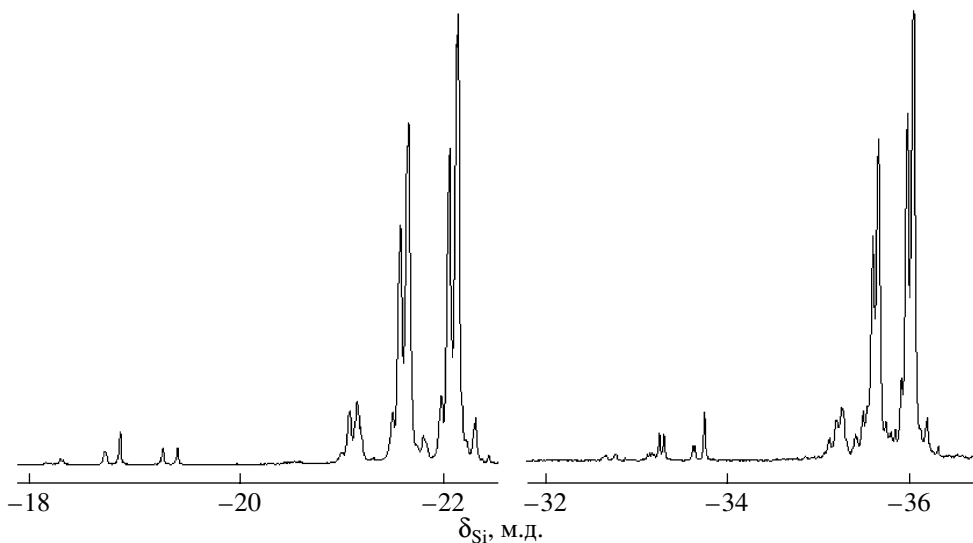


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{29}Si продукта реакции в системе II.

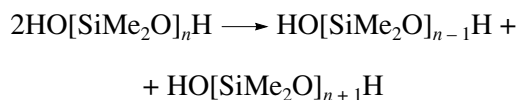
ше, чем в системе II, следовательно, процессы перераспределения силоксановых звеньев в ней идут быстрее.

Однако через ~30 мин после начала реакции относительное содержание триад DVD в сополимере уменьшается, а триад VVV возрастает, что, по-видимому, связано с изменением скоростей реакций, обуславливающих их образование. Далее процесс протекает так же, как в системе II, т.е. монотонно уменьшается относительное содержание триад VVV и возрастает относительное содержание триад DVD до их равновесных значений.

Мы полагаем, что в процессах перераспределения силоксановых звеньев, протекающих особенно интенсивно на ранних стадиях сополимеризации, активное участие принимают силанольные группы как исходного СКТН-30, так и образующихся при сополимеризации силоксанолов. Падение скорости этих реакций, по-видимому, связано с уменьшением количества концевых силанольных групп со временем за счет реакций конденсации. В результате уменьшается доля реакций с участием силанольных групп в процессах перераспределения, что приводит к указанному выше (рис. 2а) характеру изменения содержания триад DVD и VVV в сополимере в ходе реакции.

Мы полагаем, что основным механизмом перераспределения силоксановых звеньев в системе I на ранних этапах сополимеризации может быть

реакция между полимерными цепями за счет взаимодействия концевых силанольных групп в присутствии катализатора [11]. Аналогичные процессы наблюдались в работах [12–14], где было обнаружено, что при поликонденсации короткоцепных силоксанолов в присутствии сильных кислот и оснований в реакционной системе помимо конденсации протекает реакция диспропорционирования, заключающаяся в обмене концевыми силоксановыми фрагментами по схеме



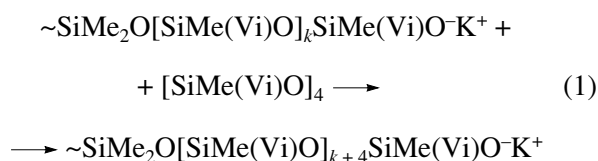
Оказалось, что скорость этой реакции может на порядок превышать скорость конденсации силанольных групп. Например, значения констант диспропорционирования k_d и конденсации k_k $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ в толуоле при 25°C составили 0.012 и 0.0015 л/(моль с) соответственно [14].

На основании полученных нами результатов и литературных данных можно предложить следующие возможные реакции, протекающие при анионной сополимеризации V_4 с линейными олигодиметилсилоксанами и влияющие на структуру сополимера.

1. Взаимодействие инициатора или растущей цепи с циклосилоксаном.

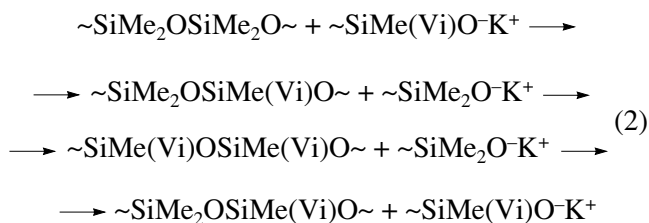
Данная реакция протекает как в системе I, так и в системе II, и приводит к образованию блоков

V-звеньев. В спектрах ЯМР ^{29}Si это находит отражение в появлении сигнала, соответствующего триаде VVV:



2. Реакции межцепного обмена.

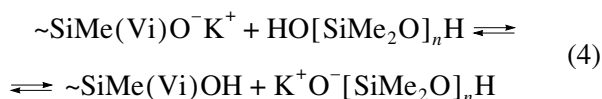
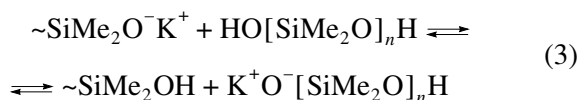
Эти реакции являются классическими в равновесной полимеризации циклосилоксанов. Они протекают в обеих системах и обуславливают перераспределение силоксановых звеньев, что отражается на спектрах ЯМР ^{29}Si , в которых появляются сигналы, соответствующие триадам VVD, DVD, DDV и VDV:



Далее показаны возможные реакции с участием силанольных групп, которые могут протекать только в системе I. Мы полагаем, что именно они ответственны за необычный характер изменения микроструктуры сополимера.

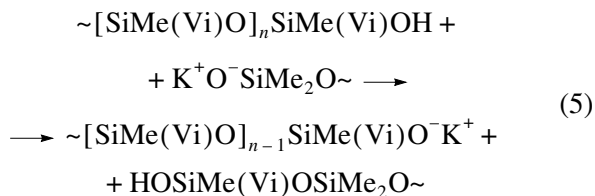
3. Протон-катионный обмен с участием силоксанолятных и силоксанольных групп.

Реакция протекает с очень большой скоростью (средние времена жизни силанола и силанолята составляют менее 5×10^{-3} с [8]); это приводит к тому, что все молекулы СКТН-30 становятся активными в реакции сополимеризации и участвуют в реакции роста цепи в соответствии с уравнением (1). Кроме того, в результате протон-катионного обмена образуются метилвинилсилоксанола, подвергающиеся затем реакции диспропорционирования:



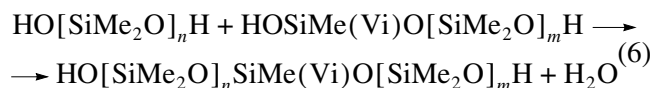
4. Диспропорционирование концевых силоксановых звеньев с участием силоксанолятных и силоксанольных групп.

В этом процессе происходит отщепление одного метилвинилсилоксанового звена от блока V-звеньев, причем скорость этой реакции намного превышает скорость реакций роста цепи и межцепного обмена:



5. Конденсация силанольных групп.

Процесс протекает гораздо быстрее, чем полимеризация цикла и реакции межцепного обмена. Так, в спектрах ЯМР ^{29}Si сигналы атомов кремния силанольных групп перестают проявляться уже через 10 мин после начала реакции. Конденсация силоксанола, образовавшегося в реакции (5), с СКТН-30 приводит к формированию сополимера, содержащего фрагмент DVD. Это отражается в появлении сигнала, соответствующего триаде DVD, в спектре ЯМР ^{29}Si уже в самом начале процесса:



Но поскольку конденсация силанольных групп идет быстро, доля реакций протон-катионного обмена и диспропорционирования в реакционной системе уменьшается, и, как следствие, скорость образования триад DVD по указанному выше механизму (уравнения (4)–(6)) падает. По мере расходования силанольных групп в реакциях конденсации в формировании микроструктуры сополимера уже начинают преобладать реакции межцепного обмена.

Таким образом, проведенное нами исследование микроструктуры сополимеров, образующихся в процессе анионной сополимеризации 1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетравинилциклотетрасилоксана с α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном, привело к следующим основным результатам.

Уже на начальной стадии сополимеризации СКТН-30 с V_4 образуется сополимер с заметным преобладанием в структуре триад DVD в отличие от сополимеризации ПМС-45 с V_4 , в которой формируется сополимер с преобладанием триад VVV.

Обнаружено, что содержание триад DVD в сополимере в процессе сополимеризации СКТН-30 с V_4 проходит через минимум, а триад VVV – через максимум, в то время как в системе ПМС-45– V_4 наблюдается монотонное уменьшение содержания триад VVV и возрастание содержания триад DVD.

Сделано предположение, что нестандартное поведение системы СКТН-30– V_4 при сополимеризации обусловлено совместным влиянием протон-катионного обмена и реакции диспропорционирования с участием концевых силоксанольных и силанолятных групп. Предложена схема процесса, объясняющая наблюдаемое изменение микроструктуры сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К.А., Копылов В.М., Хубулава Э.И., Хананашвили Л.М., Ногайдели А.И., Стахровская Т.Е. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 5. С. 854.
2. Андрианов К.А., Зачернюк А.Б., Бурлова Е.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 873.
3. Андрианов К.А., Жданов А.А., Курашева Н.А., Кутейникова Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1640.
4. Eur. pat. 0455163. 1991.
5. Pat. 5567789. USA. 1996.
6. Pat. 6221993. USA. 2001.
7. Андрианов К.А., Котрелев Г.В., Жданова Е.А., Стрелкова Т.В., Панков Н.И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 2. С. 349.
8. Андрианов К.А., Чернышев А.И., Темниковский В.А., Ястребов В.В., Копылов В.М. // Журн. теорет. и эксперим. химии. 1975. Т. 11. № 5. С. 678.
9. Шрагин Д.И., Копылов В.М., Иванов П.В., Сокольская И.Б., Савицкий А.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 602.
10. Ziemelis Maris J., Saam John C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2111.
11. Chojnowski J., Mazurek M. // Makromol. Chem. 1975. B. 176. № 12. S. 2999.
12. Chojnowski J., Kazmierski K., Rubinsztajn S., Stańczyk W. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 9. S. 2039.
13. Rubinsztajn S., Cypryk M., Chojnowski J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 20. P. 5389.
14. Grzelka A., Chojnowski J., Cypryk M., Fortuniak W., Hupfield P.C., Taylor R.G. // J. Organomet. Chem. 2002. V. 660. № 1. P. 14.

Anionic Copolymerization of α,ω -Dihydroxyoligodimethylsiloxane with Organocyclosiloxanes

D. I. Shragin^a, V. M. Kopylov^b, P. V. Ivanov^a, and I. B. Sokol'skaya^b

^a Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 119571 Russia

^b Federal State Unitary Enterprise, State Research Institute of Chemistry and Technology
of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia
e-mail: dshragin@mail.ru

Abstract—The anionic copolymerization of α,ω -dihydroxyoligodimethylsiloxane with 1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxane in the presence of potassium poly(dimethylsiloxane)- α,ω -diolate has been investigated by ²⁹Si NMR spectroscopy. It has been established that the formation of copolymer structure strongly differs from that known for the copolymerization of two different cyclosiloxanes or a cyclosiloxane with linear trimethylsiloxy-terminated oligo(dimethylsiloxanes). It is assumed that the observed copolymerization process is governed by the combined effects of proton-cation exchange and disproportionation involving terminal siloxanol and silanolate groups. A scheme describing changes in the copolymer microstructure has been proposed.

УДК 541.64:542.944

БРОМИРОВАНИЕ ПОЛИ-1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА БРОМСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2008 г. А. А. Масалев, В. С. Хотимский, Г. Н. Бондаренко, М. В. Чиркова

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.

Принята в печать 30.07.2007 г.

Исследована реакция поли-1-триметилсилил-1-пропина различной микроструктуры с бромом в четыреххлористом углероде и хлорбензоле в интервале 25–120°C. В зависимости от условий процесса образуется полимер, содержащий до 26 мас. % брома, т.е. происходит бромирование каждого второго звена полимерной цепи. Бромирование полимеров, обогащенных *цис*-структурами, протекает по триметилсилильной группе и не сопровождается деструкцией цепей. Бромирование образцов с преимущественным содержанием *транс*-структур не является селективным, и в ходе реакции наблюдается деструкция. Получены данные о растворимости бромированного поли-1-триметилсилил-1-пропина в различных средах и газопроницаемости пленок, образованных из этого полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры дизамещенных ацетиленов обладают уникальными газо- и пароразделительными свойствами в сочетании с высокой селективностью при выделении органических веществ из разнообразных газовых и водных смесей [1, 2]. Однако для эффективного использования полимеров этого класса в качестве мембран возникает необходимость увеличения селективности разделения некоторых пар газов, а также стабильности мембран к органическим компонентам различной химической природы, содержащимся в реальных промышленных смесях. С этой точки зрения представляет интерес введение различных функциональных групп в полимеры 1,2-замещенных ацетиленов. Одним из эффективных методов модификации таких полимеров является реакция их бромирования [3, 4].

Бромированием поли-1-триметилсилил-1-пропина (ПТМСП) N-бромсукцинимидом в присутствии пероксида бензоила или ДАК в CCl₄ [5] удалось ввести в полимер до 70 мол. % брома. По

мнению авторов, бромирование ПТМСП протекает исключительно по метильным группам при двойной связи, а последняя при этом остается незатронутой. Об отсутствии участия двойной связи при бромировании ПТМСП сообщают также Персес и сотрудники [6], что авторы связывают с конформационными затруднениями, вызванными объемными заместителями в ПТМСП.

Реакция ПТМСП с бромом описана в работе [7]. Бромирование мембраны из ПТМСП осуществлено в гетерогенных условиях бромной водой и дало максимальное содержание брома 20 мас. %. При таком методе проведения реакции бромирование протекает крайне неселективно. Авторы наблюдали, что бромирование происходит по метильным группам, но отмечали также возможность присоединения брома по двойной связи полимера с образованием структур CBr–(CH₃)–CBr–(R), C–CH₂Br=C–R, CBr–(CH₂Br)–CBr–(R), где R = Si(CH₃)₃, и бромирование сопровождается также частичным окислением связей C–Br. В ходе реакции уменьшается характеристическая вязкость и, следовательно, молекулярная масса ПТМСП, что свидетельствует о его деструкции; наблюдается снижение растворимости ПТМСП, вызванное появлением межцепных сшивок.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 8 “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”.

E-mail: masalev@ips.ac.ru (Масалев Александр Александрович).

Таблица 1. Условия и результаты бромирования ПТМСП, обогащенного *цис*-структурами (температура 25°C, время реакции 24 ч, растворитель CCl₄)

Мольное соотношение бром : ПТМСП	Содержание брома в полимере, мас. %	Число атомов брома на 100 мономерных звеньев
1 : 1	26.3/26	63/62
2 : 1	25/23.5	60/56
1 : 4	14/18	33/43
1 : 6	9.5/8	23/19
1 : 40	-/3	-/7
1 : 100	-/1	-/2

Примечание. В числителе – данные элементного анализа, в знаменателе – расчет по ИК-спектрам.

В настоящей работе изучено бромирование ПТМСП раствором Br₂ в CCl₄ или хлорбензоле в гомогенных условиях в интервале 25–120°C. Так как реакционная способность полимера может зависеть от его геометрического строения, в качестве объектов бромирования использовали образцы ПТМСП различного *цис-транс*-стереосоостава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые полимеры получали по методике [8]. Полимер, с соотношением *цис*- : *транс*-структур 65 : 35%, синтезировали при 25°C, на катализаторе NbCl₅ в толуоле, $[\eta] = 0.9$ дл/г. ПТМСП с соотношением *цис*- : *транс*-структур 40 : 60% получали при 25°C на катализаторе TaCl₅/Al(*i*-C₄H₉)₃ в толуоле, $[\eta] = 5.13$ дл/г.

Бром (>99.5%), коммерческий продукт фирмы “Fluka”, использовали без дополнительной подготовки.

CCl₄ чистый для анализа, очищали 10%-ным спиртовым раствором гидроксида калия и промывали водой. Затем в течение 24 ч сушили над CaCl₂, после чего трижды перегоняли над P₂O₅ в атмосфере аргона высокой чистоты.

Хлорбензол (>99.5%), коммерческий продукт фирмы “Fluka”, использовали после перегонки над P₂O₅ в атмосфере аргона высокой чистоты.

Бромирование проводили в реакторе, снабженном рубашкой и магнитной мешалкой. В реактор загружали сухой измельченный полимер и растворитель (CCl₄ или хлорбензол) (концентра-

ция полимера в растворе 4–6 мол. %). Когда полимер растворялся, вводили раствор брома (3 мол. %) в соответствующем растворителе. Этот момент считали началом реакции. По окончании реакции смесь выливали в метанол, отфильтровывали выпавший из раствора полимер, промывали его на фильтре метанолом и водой, после чего сушили в вакууме до постоянной массы.

Количество присоединенного брома определяли по элементному анализу и ИК-спектрам. Положение атома брома, вошедшего в полимер, устанавливали по ИК-спектрам, которые записывали в области 400–4000 см⁻¹ на спектрометре “IFS-Bruker-113-V”.

Характеристическую вязкость полимеров измеряли в CCl₄ при 25°C в вискозиметре Оствальда–Уббеллоде.

ММ определяли методом ГПХ растворов полимеров в толуоле с использованием хроматографа марки “Waters” (колонка Chrompack microgel-5 R-401, растворитель толуол, $T = 50^\circ\text{C}$).

Газопроницаемость пленок измеряли волюмометрическим методом для индивидуальных газов при 25°C по методике [9]. Полимерные пленки для исследования газопроницаемости получали поливом из растворов полимеров в толуоле или CCl₄ на целлофан. Толщину пленок варьировали от 30 до 70 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бромирование ПТМСП, содержащего 65% цис-структур

Реакция взаимодействия брома и ПТМСП исследована при различном мольном соотношении бром : ПТМСП. Условия и результаты бромирования представлены в табл. 1. ИК-спектры исходного и бромированного образцов приведены на рис. 1а. В спектре бромированного полимера появляется полоса 585 см⁻¹ (характерная для связи C–Br), интенсивность которой растет по мере увеличения содержания брома в полимере, определенное путем элементного анализа.

Ранее [10] была проведена идентификация полос колебательного спектра для *цис*- и *транс*-элементарного звена ПТМСП и его германиевого аналога поли-1-триметилгермил-1-пропина путем теоретического анализа нормальных колеба-

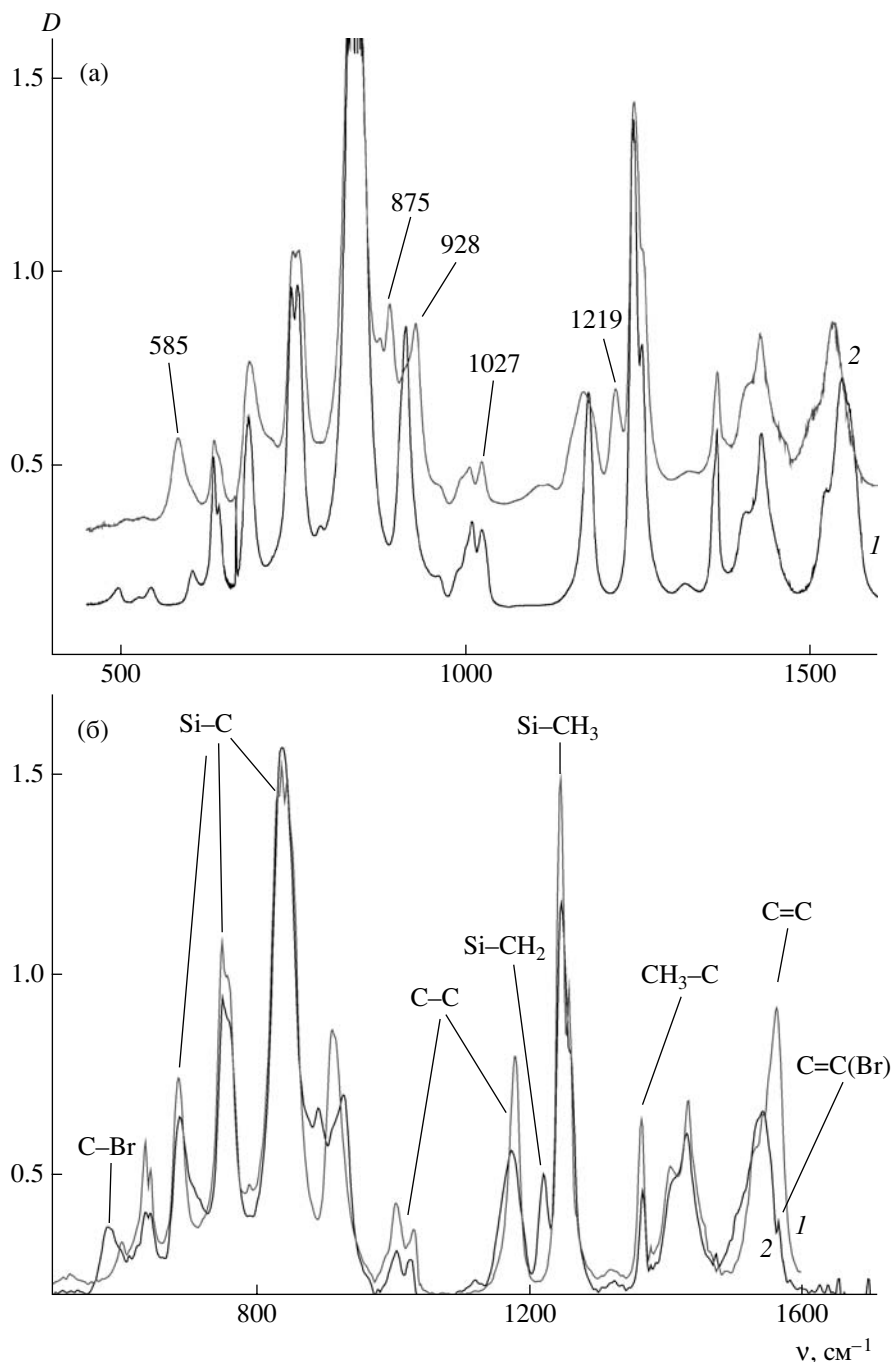


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и бромированного (2) ПТМСР, обогащенного *цис*- (а) и *транс*-структурами (б).

ний. Показано, что полосы в области 1250–1240 cm^{-1} относятся к деформациям углов Н–С–Н и Н–С–Si в узле С–Si(CH₃)₃. Полоса 1030 cm^{-1} является наиболее похожей по форме и соответствует валентным колебаниям связей С–С основной цепи полимера, которая не реагирует на повышение содержания брома в полимере [11, 12].

Колебания метильной группы при двойной связи дают достаточно характерные по форме частоты в области 1366 cm^{-1} (деформационные колебания). В спектре бромированного полимера кроме полосы, характерной для связи С–Br, появляется новая полоса 1219 cm^{-1} , интенсивность которой также увеличивается с ростом содержания

в табл. 4. В отличие от ПТМСП, обогащенного *цис*-структурами, для *транс*-обогащенного ПТМСП в процессе бромирования уже при 25°C наблюдается существенная деструкция полимера. Характеристическая вязкость этого полимера в зависимости от условий бромирования может уменьшаться более чем в 3 раза.

Характерные ИК-спектры исходного и бромированного ПТМСП, обогащенного *транс*-структурами, представлены на рис. 1б. Спектры пленок ПТМСП, одинаковых по толщине, показывают, что интенсивность полос, относящихся к двойным связям (1560–1580 см⁻¹), к деформационным колебаниям метильной группы при двойной связи (1375 см⁻¹), а также к скелетным колебаниям С–С (900–1175 см⁻¹), падает в спектре бромированного полимера, причем особенно сильно падение интенсивности проявляется на скелетных колебаниях. Эти данные свидетельствуют о деструкции основной цепи и, как следствие, существенном уменьшении ММ в процессе бромирования. Появление плеча в области 1580 см⁻¹ в спектре бромированного ПТМСП связано с новым типом бром-замещенных связей. При этом появление только одной полосы связи С–Вг в области 585 см⁻¹, а также полос 1280 и 887 см⁻¹ связи (Si–CH₂) показывает, что бромирование ПТМСП, обогащенного *транс*-структурами, как и в случае бромирования ПТМСП, обогащенного *цис*-структурами, идет в основном по метильной группе при атоме кремния, хотя образующийся при этом НВг, вероятно, способен приводить к более глубоким превращениям в полимере, что является причиной его деструкции.

Разное поведение образцов ПТМСП в процессе бромирования может быть объяснено, исходя из конформации макромолекул полимера различной геометрической структуры в растворе.

Ранее в работах [13–15] было установлено, что величина сегмента Куна в ПТМСП составляет 37×10^{-8} см (~14 звеньев) и 33×10^{-8} см (~13 звеньев) для полимеров, содержащих 60 и 70% *цис*-структур соответственно; это в несколько раз меньше, чем для ПТМСП, содержащего 35 и 45% *цис*-структур – 90×10^{-8} см (~36 звеньев) и 80×10^{-8} см (~32 звеньев) [16]. Данный факт свидетельствует о том, что макромолекула ПТМСП, обогащенная *цис*-структурами, является более гибкой, чем обогащенная *транс*-структурами.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики и характеристическая вязкость исходного и бромированного ПТМСП, обогащенного *цис*-структурами

Температура, °С	Содержание брома в ПТМСП, мас. %	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	$[\eta]$ (25°C, CCl ₄), дл/г
25	0	2.98	1.31	0.9
	5	–	–	0.7
	10	–	–	0.9
	14	–	–	0.7
	24	3.03	1.69	0.8
	24	2.84	1.50	0.7
60	21	–	–	0.8
75	22	–	–	0.8
120	25	–	–	0.5*

* Растворитель – хлорбензол.

Таблица 4. Условия и результаты бромирования ПТМСП, содержащего 60% *транс*-структур (растворитель CCl₄, время реакции 2 ч, мольное соотношение бром : ПТМСП = 1 : 1)

Температура, °С	Содержание брома в полимере*, мас. %	$[\eta]$ (25°C, CCl ₄), дл/г
–	0	5.1
25	14	2.7
70	22	1.6

* Данные ИК-спектроскопии.

Расчеты возможных различий в конформационных характеристиках ПТМСП, осуществленные полуэмпирическим методом РМ-3 [17] для декамерных фрагментов цепей, показывают, что как для полностью *цис*-, так и для полностью *транс*-декамеров ПТМСП энергетически наиболее выгодна спиральная конформация. Однако для *транс*-декамера характерна спираль с шагом из четырех мономерных звеньев, в то время как *цис*-декамер образует более свернутую спираль, для которой на участок той же длины приходится большее число мономерных звеньев [18].

Таким образом, макроцепь ПТМСП, обогащенного *цис*-структурами и поэтому более гибкая, имеет в растворе более свернутую конформацию, чем макромолекула, обогащенная *транс*-структурами. При данной пространственной организации макроцепи объемные триметилсилильные группы, вероятно, могут экранировать

Таблица 5. Растворимость* исходного и бромированного ПТМСП, обогащенного *цис*-структурами

Содержание брома в ПТМСП, мас. %	Растворимость ПТМСП						
	пентан, гексан, гептан	октан	бензол	толуол	циклогексан	ТГФ	CCl ₄
0	–	+	+	+	+	+	+
10	–	+	–	+	+	+	+
14	–	–	–	+	+	+	+
26	–	–	–	+	+	+	+

* Плюс – растворим, минус – нерастворим.

как основную цепь, так и алильные метильные группы. Кроме того, основная цепь обогащенного *транс*-структурами полимера может оказаться более доступной при бромировании, поэтому в реакции принимают участие не только группы Si–CH₃, но и C–CH₃, а также фрагменты C–C и C=C основной цепи, с чем может быть связана меньшая селективность бромирования и возможность деструкции полимера в ходе реакции.

Исследование свойств бромированного ПТМСП

Результаты исследования растворимости бромированного ПТМСП с различным содержанием брома представлены в табл. 5. Бромированный ПТМСП сохраняет растворимость в ряде растворителей, пригодных для растворения исходного ПТМСП. Однако видно, что при содержании брома выше 14 мас. % бромированные образцы в отличие от исходного ПТМСП не растворимы в октане и бензоле.

Бромированный ПТМСП обладает хорошими пленкообразующими свойствами и имеет высокую газопроницаемость, сравнимую с газопроницаемостью исходного полимера (табл. 6).

Таблица 6. Газопроницаемость бромированного ПТМСП, обогащенного *цис*-структурами

Содержание брома в ПТМСП, мас. %	P_{O_2} , Баррер	P_{N_2} , Баррер	Селективность P_{O_2}/P_{N_2}
0	7000	4500	1.6
11	7500	4600	1.7
25	6200	4000	1.5

Высокая проницаемость пленок из бромированных образцов ПТМСП представляет интерес как для использования при получении мембран, так и в качестве объекта дальнейшей модификации с использованием высокорекреационноспособной связи СВг в полимере.

Авторы благодарят Е.Г. Литвинову и С.М. Матсон за предоставленные образцы полимеров, а также Е.Б. Крутько за проведение элементного анализа синтезированных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // Prog. Polym. Sci. 2001. № 26. P. 721.
2. Masuda T., Nagai K. // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B. Chichester: Wiley, 2006. P. 231.
3. Buzdugan E., Ghioca P. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 10–12. P. 1713.
4. Tongwen X., Weihua Y. // J. Membr. Sci. 2003. V. 215. P. 25.
5. Bowmer T.N., Baker G.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 2. P. 218.
6. Kunzler J.F., Percec V. // Polym. Bull. 1987. V. 18. P. 303.
7. Nagai K., Higuchi A., Nakagawa T. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. P. 1207.
8. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133.
9. Чиркова М.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2004.
10. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci. 2003. V. 41. P. 2133.

11. *Gribov L.A., Orville-Thomas W.J.* Theory and Methods of Calculation of Molecular Spectra. Chichester; New York: Wiley, 1988.
12. *Bellamy L.J.* The Infra-red Spectra of Complex Molecules. London: Methuen and CoLTD. 1954.
13. Бушин С.В., Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 8. С. 1334.
14. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Корнеева Е.В., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1350.
15. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1569.
16. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Якиманский А.В., Платэ Н.А., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1972.
17. Kurtz H.A. // Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp. 1990. V. 20. P. 791.
18. Евлампиева Н.П., Якиманский А.В., Павлов Г.М., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1699.

Bromination of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with Different Microstructures and Properties of Bromine-Containing Polymers

A. A. Masalev, V. S. Khotimskii, G. N. Bondarenko, and M. V. Chirkova

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: masalev@ips.ac.ru*

Abstract—The interaction between poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with different microstructures and bromine has been studied in carbon tetrachloride and chlorobenzene at 25–120°C. Depending on the process conditions, polymers containing up to 26 wt % bromine are formed; that is, every other unit of the polymer chain is brominated. Polymers enriched with cis structures are brominated through trimethylsilyl groups, and the process is unaccompanied by polymer chain degradation. The bromination of samples containing predominantly trans- structures is nonselective, and the reaction is accompanied by polymer degradation. The solubility of brominated poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] in different media and the gas permeability of films made of this polymer are estimated.

в 4 раза превосходила эту характеристику для натуральной паутины и в 20 раз для стальной проволоки. Однако, по мнению самих авторов [4], высокая стоимость наполнителя, для которого требуется высокая степень очистки и фракционирования, и его высокое содержание в нанокompозите, необходимое для достижения требуемых физико-механических свойств, являются серьезным препятствием для коммерциализации производства таких материалов. Попытки воспроизвести описываемый процесс при стандартных условиях формования волокон ПВС и невысоком содержании углеродных нанотрубок (3 мас. %) приводят к более скромным результатам [5].

Вместе с тем перспективным компонентом ориентированных нанокompозитов являются наноалмазы детонационного синтеза (НАДС) [6–8]. НАДС образуют анизометричные наноразмерные “неразрушаемые агрегаты” [9, 10], которые могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов физико-механических свойств наполненных ориентированных полимерных систем.

Цель настоящей работы – изучение структуры и свойств ориентированных волокон ПВС, наполненных НАДС.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ПВС является крупнотоннажным и хорошо изученным объектом для растворного формования ориентированных волокон и нитей на его основе [11–13], что определило выбор ПВС в качестве матричного элемента нанокompозиционных материалов, исследованных в данной работе.

Использовали высокомолекулярный ПВС с $M = 2.2 \times 10^5$, синтез которого описан в работах [14–17].

Раствор для формования модифицированного ПВС готовили следующим способом.

Исходный порошок НАДС (производство ЗАО “Алмазный центр”, марка УДА-СТП по ТУ 05121441-275-95) редуспергировали в смеси ДМСО–вода (массовое соотношение 80 : 20) при комнатной температуре и выдерживали в течение 1 суток до получения стабильной суспензии

НАДС (~8 мас. %, 2.4 об. %), после чего суспензию отделяли от осадка. В суспензию НАДС, стабилизированную в смешанном растворителе, добавляли при комнатной температуре ПВС. Полученную смесь нагревали при перемешивании до 120°C, после чего перемешивание продолжали при постоянной температуре в течение 6 ч до получения равномерно окрашенного раствора темно-серого цвета. Массовое соотношение компонентов ДМСО : вода : ПВС : НАДС в растворе для формования составляло 80 : 20 : 15 : 3.

Готовый раствор хранили до созревания геля в течение 1 суток при ~0°C.

Раствор для формования немодифицированного (без НАДС) ПВС готовили таким же способом.

Часть горячего раствора поливали на стеклянные подложки для получения и последующего исследования изотропных пленок материала (ПМ).

Формование волокон проводили на лабораторном устройстве формования и вытяжки волокон “SpinLine” фирмы “DACA Instruments”. Созревший гель загружали в камеру устройства формования при комнатной температуре и нагревали до 85°C. После термостабилизации гель формовали по сухо-мокрому способу через круглую фильеру диаметром 1 мм со скоростью 1.2 м/мин и принимали в осадительную ванну (изопропанол, комнатная температура).

Пластификационную вытяжку отвержденного геля выполняли при комнатной температуре сразу после приемки в осадительную ванну.

Пластификационно вытянутый гель инклюдировали водой в течение нескольких суток, после чего сушили в вакуумном шкафу при 70°C до постоянной массы.

Для сравнительных исследований ориентационную вытяжку приготовленных сухих ксерогелей осуществляли на воздухе в две стадии при контакте с металлическим нагревательным элементом, обеспечивающим условия зонной вытяжки с длиной области нагрева $L = 2$ см или условия вытяжки на обогреваемом столе с $L = 20$ см. Скорость подачи волокна составляла 1 м/мин.

Температура (T) и кратность (K) вытяжки используемых образцов ПВС

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	K	$T, ^\circ\text{C}$	K	$T, ^\circ\text{C}$	K
	пластификационная вытяжка		ориентационная вытяжка 1		ориентационная вытяжка 2	
В	20	3	190	3	220	1.5
ПМ	–	–	–	–	–	–
ВМ-1	20	3	–	–	–	–
ВМ-2	20	3	190	3	–	–
ВМ-3	20	3	190	3	220	1.5
ВМ-4	20	3	190	3	220	2

Примечание. ПМ – пленка, остальные – волокно; В – ПВС, остальные – ПВС + НАДС; длина зоны нагрева при вытяжке ВМ-4 – 20 см, остальные – 2 см.

Исследовали волокна из немодифицированного (**В**) и модифицированного НАДС (**ВМ**) полимера.

Содержание НАДС в нанокпозиционных пленках и волокнах составляло 16.6 мас. % (7 об. %).

Температура и кратность вытяжки используемых образцов ПВС приведены в таблице.

Механические характеристики сформованных ориентированных волокон измеряли на универсальной испытательной машине “Shimadzu AGS-10”. Испытания при одноосном растяжении до разрыва проводили на моноволокнах при комнатной температуре на измерительной базе (исходная длина волокна) 100 мм и скорости движения зажима 10 мм/мин.

Рентгенограммы в больших углах рассеяния регистрировали на дифрактометре D8 фирмы “Bruker” с фокусирующим германиевым кристаллом-монохроматором на первичном пучке ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) методом съемки “на просвет” в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$. Для получения фоторентгенограмм образцов использовали камеру с плоской кассетой.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых систем измеряли на дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). Координатой рассеяния служил модуль вектора рассеяния $s = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния, $\lambda = 0.1542$ нм –

длина волны излучения. Интенсивность рассеяния регистрировали в диапазоне значений $s = 0.07\text{--}4.26$ нм⁻¹. Предварительную обработку исходных кривых рассеяния (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния и рассеяния буфером, а также внесение коллимационных поправок проводили с помощью комплекса программ SYRENA [18] и GNOM [19].

Теплофизические характеристики материалов определяли методом ДСК на микрокалориметре ДСК-7 (“Perkin-Elmer”) в интервале 20–300°C со скоростью сканирования 20 К/мин. Навеска образцов составляла 4–5 мг.

Микрофотографии волокон получали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300LV фирмы “JEOL”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [9], что на поверхности НАДС после обработки в разных условиях обнаруживаются различные функциональные группы: кислородсодержащие (гидроксильные, карбонильные, эфирные, ангидридные и другие), азотсодержащие (аминные, амидные, циано- и нитрогруппы), сульфоновые и т.д. Можно было поэтому предположить, что гидроксильные группы ПВС будут активно взаимодействовать с НАДС, изменяя такие термодинамические характеристики полимера, как теплота плавления, температуры плавления и стеклования. Для проверки такого предположения были выполнены сравнительные

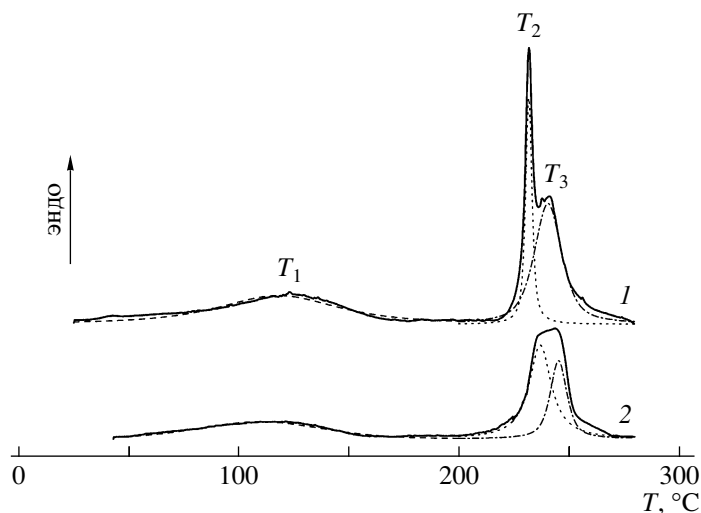


Рис. 1. Кривые нагревания ориентированных волокон В (1) и ВМ-3 (2).

измерения теплофизических свойств ориентированных модифицированных (ПВС + НАДС) и немодифицированных волокон ПВС.

На рис. 1 приведены кривые нагревания двух сравниваемых типов волокон. На термограммах образцов можно выделить три эндотермических пика T_1 – T_3 . Низкотемпературный пик T_1 (119 и 110°C для термограмм 1 и 2) относится, по нашему мнению, к удалению связанной воды из ориентированных гидрофильных волокон на основе ПВС. Средний пик T_2 (232 и 237°C) обусловлен плавлением кристаллитов ПВС, а высокотемпературный пик T_3 (241 и 245°C) отражает так называемое ориентационное плавление фибриллярного материала. Общая теплота плавления (пики T_2 и T_3) составила 80 и 74 Дж/г для термограмм 1 и 2 на рис. 1 соответственно. Видно, что поведение материалов в первом цикле нагревание–плавление практически идентично, т.е. введение наноразмерного модификатора с функциональными группами на поверхности не приводит к заметным изменениям в области температур стеклования и плавления на термограммах образцов и, следовательно, не влияет на крупномасштабную (сегментальную) подвижность макромолекул матричного полимера. Аналогичный результат был получен ранее [20] для нанокompозитов ПВС с другим “популярным” типом наполнителя, содержащего функциональные группы на поверх-

ности (монтморрилонит), при широкой вариации состава нанокompозита.

Одной из основных задач, которую приходится решать при создании высоконаполненных полимерных нанокompозиционных материалов, является сохранение высокой степени дисперсности наноразмерного наполнителя в матрице полимера и подавление его нежелательной агрегации. Отмечено [2, 21], что без дополнительной поверхностной модификации наночастиц (применение ПАВ, прививка олигомеров “с поверхности” или “на поверхность” и т.д.) практически невозможно решить указанную задачу для стандартных приемов растворного или расплавного формования полимерных нанокompозитов.

Для определения степени дисперсности НАДС в сформованных материалах использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

Нормированные на поглощение и величину облучаемого объема образца кривые малоуглового рассеяния для стабилизированной в растворителе суспензии НАДС и нанокompозитной пленки ПВС + НАДС, полученной поливом формовочного раствора на поверхность, представлены на рис. 2. Из данных рисунка следует, что оба образца представляют собой сильно рассеивающие гетерогенные системы, для которых интенсивность рассеяния и широкий динамический диапазон ее изменения определяются большим кон-

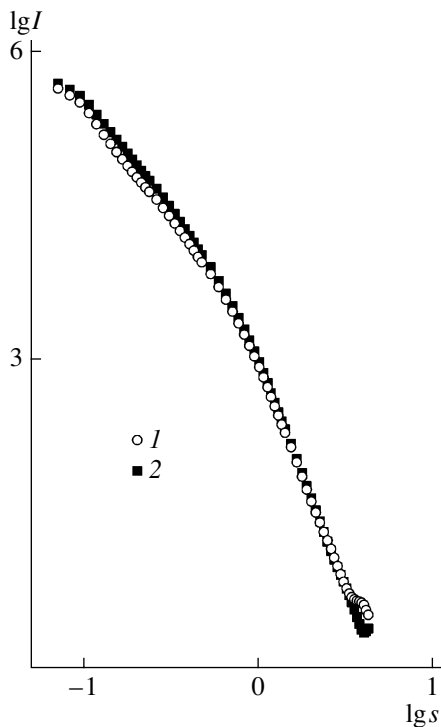


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для суспензии НАДС (1) и неориентированной пленки ПМ нанокompозита ПВС + НАДС (2).

трастом (разницей плотностей) между частицами НАДС и “матрицей” (растворитель или ПВС), в которой диспергированы частицы НАДС. Видно также, что кривые рассеяния для представленных образцов практически совпадают, что свидетельствует о сохранении степени дисперсности НАДС при переходе от суспензии (объемное содержание НАДС 2.4%) к более концентрированному (7%) нанокompозиту и отсутствию видимой агрегации частиц НАДС. Величина радиуса инерции частиц НАДС, определенная из кривой малоуглового рассеяния согласно работе [19], составила 16 нм.

Вклад рассеяния от аморфно-кристаллической структуры ПВС в суммарную интенсивность малоуглового рассеяния нанокompозита из-за малой разницы плотностей кристаллической и аморфной фазы ПВС был более чем на два десятичных порядка ниже рассеяния от системы НАДС–“матрица” и по этой причине не мог быть надежно выделен из соответствующей кривой рассеяния.

Таким образом, приготовленные в данной работе нанокompозиты ПВС + НАДС представляли

собой гетерогенные системы с однородным распределением частиц НАДС по объему матрицы.

Рентгенографические измерения в больших углах рассеяния показали, что аморфно-кристаллическая структура ПВС не претерпевает каких-либо заметных изменений при введении НАДС (рис. 3).

Эффективный размер кристаллитов НАДС, рассчитанный из полуширины самого сильного на дифрактограмме рефлекса с индексами 111 ($2\theta = 43.94^\circ$), составил 4.8 нм. Этот результат согласуется с выводами работ [9, 10] о том, что частицы НАДС, для которых измеренный в нашей работе радиус инерции равнялся 16 нм, состоят из агрегатов более мелких кристаллитов.

Наиболее заметные эффекты при введении НАДС в матрицу ПВС были установлены при исследовании физико-механических характеристик ориентированных волокон.

Деформационные кривые исследованных образцов показаны на рис. 4, сводные результаты испытаний для серий образцов – на рис. 5.

Наибольшее отличие между ориентированными волокнами ПВС и волокнами ПВС + НАДС наблюдается для значений начального модуля упругости (рис. 5б), который в ~ 2 раза выше для нанокompозиционного волокна по сравнению с волокном из чистого ПВС. Величины разрывной прочности для двух сравниваемых типов волокон близки между собой, а разрывное удлинение нанокompозиционного волокна в ~ 2 раза ниже, чем для волокна ПВС.

Таким образом, основным результатом введения НАДС в волокно ПВС является значительное увеличение его начального модуля упругости. При этом энергия, запасаемая в ориентированном нанокompозиционном волокне до его разрушения, остается практически такой же, как в волокне из немодифицированного ПВС, что следует из анализа деформационных кривых на рис. 4. Данный результат не согласуется с выводом работ [3, 4], где отмечали существенный рост энергии разрушения волокна ПВС при введении в него наноразмерного наполнителя.

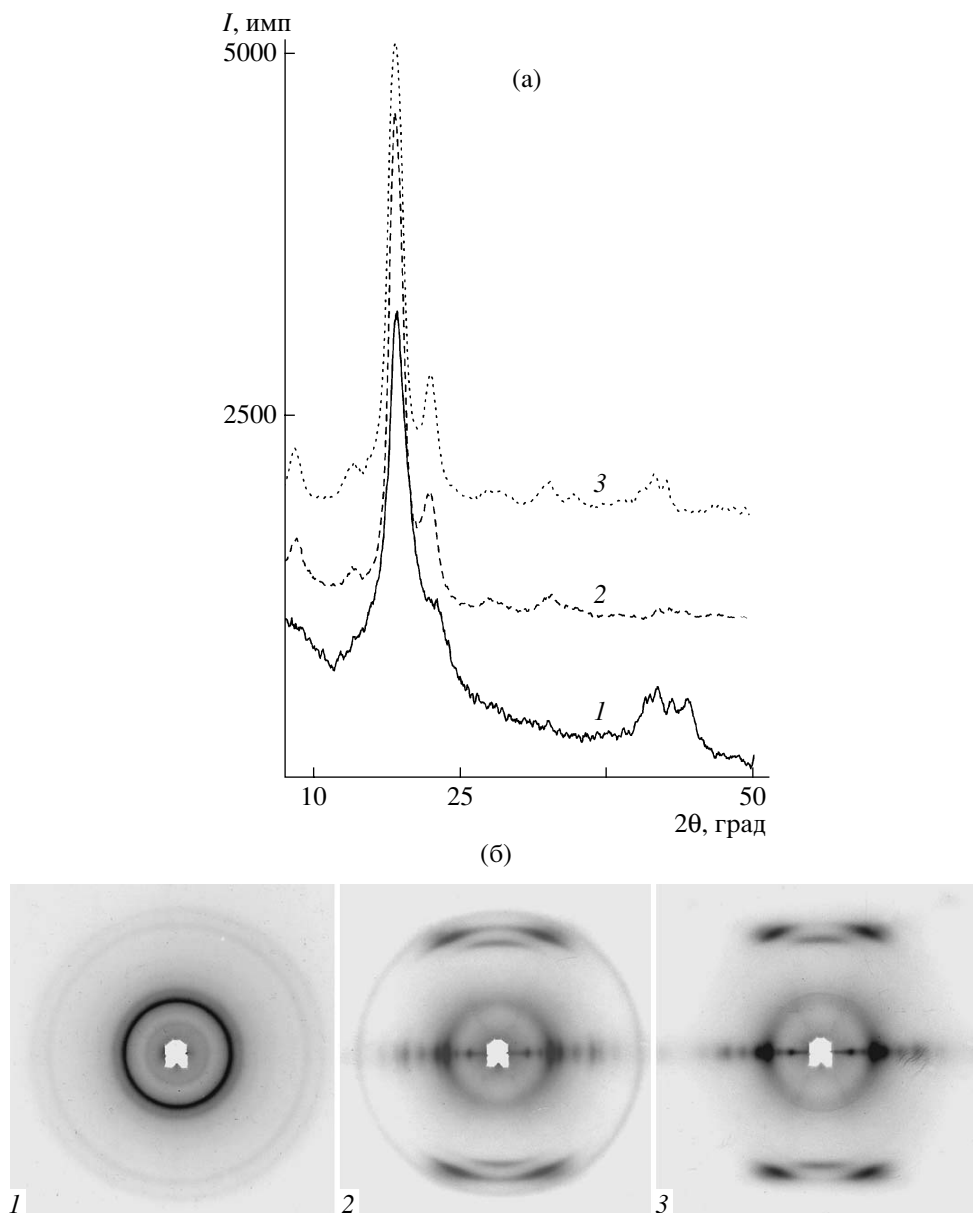


Рис. 3. Дифрактограммы рентгеновского рассеяния в больших углах в экваториальном направлении (а) и фоторентгенограммы (б) для неориентированной пленки ПМ (1), ориентированных волокон ВМ-3 (2) и В (3).

Мы полагаем, что обсуждаемое противоречие может быть объяснено неоптимальной структурой волокон ПВС и ПВС + НАДС, сформированных при выбранных в настоящей работе условиях, подтверждением чему служат микрофотографии исследуемых волокон (рис. 6).

Действительно, как следует из рис. 6, ориентированное волокно из немодифицированного ПВС и нанокмпозиционное волокно ПВС + НАДС имеют поперечное сечение в виде “боба”, что от-

ражает неоптимальные условия отверждения (осаждения) исходного гель-волокна с образованием структуры “волокно с оболочкой”. Вероятной причиной образования осажденного гель-волокна с некруглым поперечным сечением может быть высокая “жесткость” выбранной в работе осадительной ванны.

Сформировавшаяся оболочка волокна при последующей ориентационной вытяжке разрушается, что является источником формирования мно-

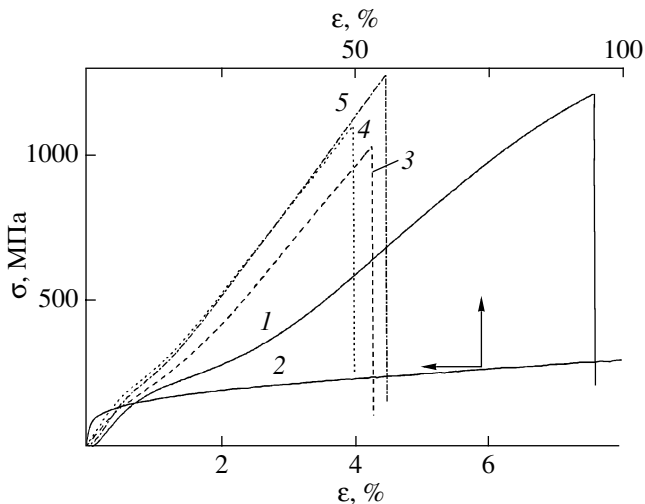


Рис. 4. Деформационные кривые σ - ϵ ориентированных волокон В (1), ВМ-1 (2), ВМ-2 (3), ВМ-3 (4) и ВМ-4 (5).

гочисленных дефектов на поверхности волокон и визуально воспринимается как образование тонкого “пуха” на поверхности высокоориентированного волокна, особенно заметного для волокна ПВС + НАДС (нижний ряд микрофотографий).

Возникновение подобного рода дефектов может препятствовать реализации высокой прочности ориентированного нанокomпозиционного волокна. В подтверждение такого объяснения можно указать, что увеличение длины зоны контакта волокна с нагревателем при ориентационной вытяжке, что соответствует более однородным и равномерным условиям деформации, повышает значения разрывных напряжения и удлинения по сравнению с вытяжкой в узкой высокотемпературной зоне (рис. 4, кривые 4 и 5 и рис. 5).

Предполагается, что оптимизация условий формирования нанокomпозиционных волокон будет предметом дальнейших исследований.

Ориентированные нанокomпозиционные волокна ПВС + НАДС представляют собой действительно высокопрочные материалы, о чем свидетельствует характерная картина их разрушения (рис. 7), указывающая на зарождение продольной трещины разрушения и фибриллизацию материала перед разрывом. Необычным результатом, полученным для нанокomпозитного волокна, является факт реализации в нем существенно более высокого значения модуля упругости при сопоставимой кратности ориентационной

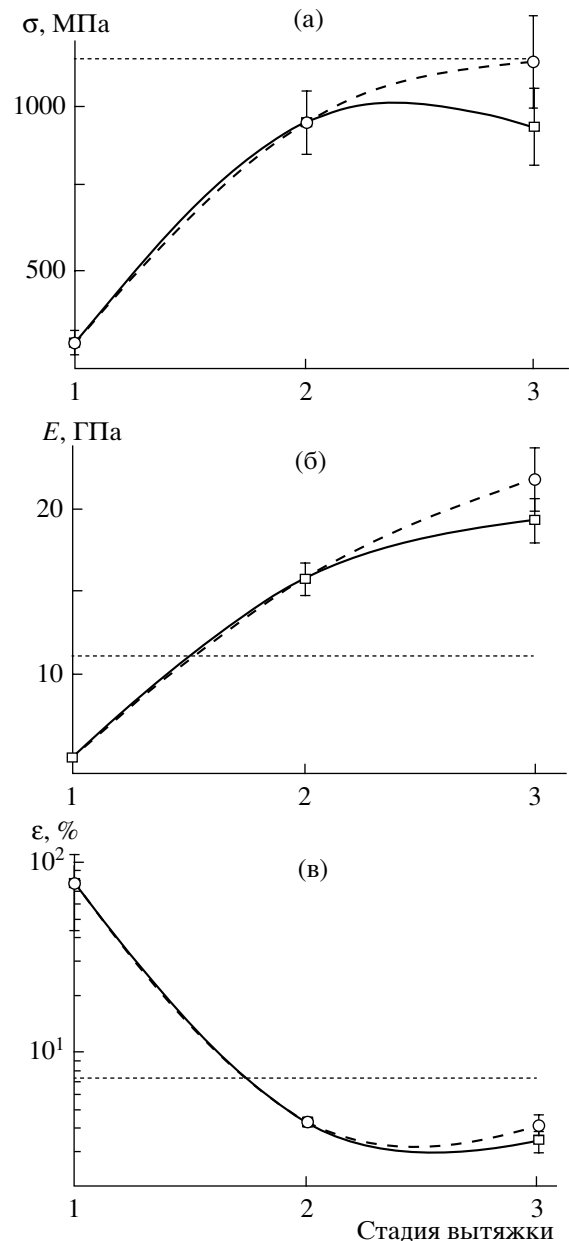


Рис. 5. Разрывная прочность σ (а), начальный модуль упругости E (б) и разрывное удлинение ϵ (в) ориентированных нанокomпозиционных волокон ПВС + НАДС после пластификационной (1), ориентационной 1 (2) и ориентационной 2 вытяжки (3). Сплошные линии – длина зоны контакта с нагревателем при вытяжке $L = 2$ см, штриховые линии – $L = 20$ см. Пунктир – характеристика образца 1 на рис. 4.

вытяжки по сравнению с немодифицированным волокном ПВС, хотя степень ориентации у нанокomпозиционного волокна ниже, чем у волокна ПВС (ср. фоторентгенограммы 2 и 3 на рис. 3б). Это означает, что нанокomпозиционное волокно при вытяжке ориентируется с локализацией зон

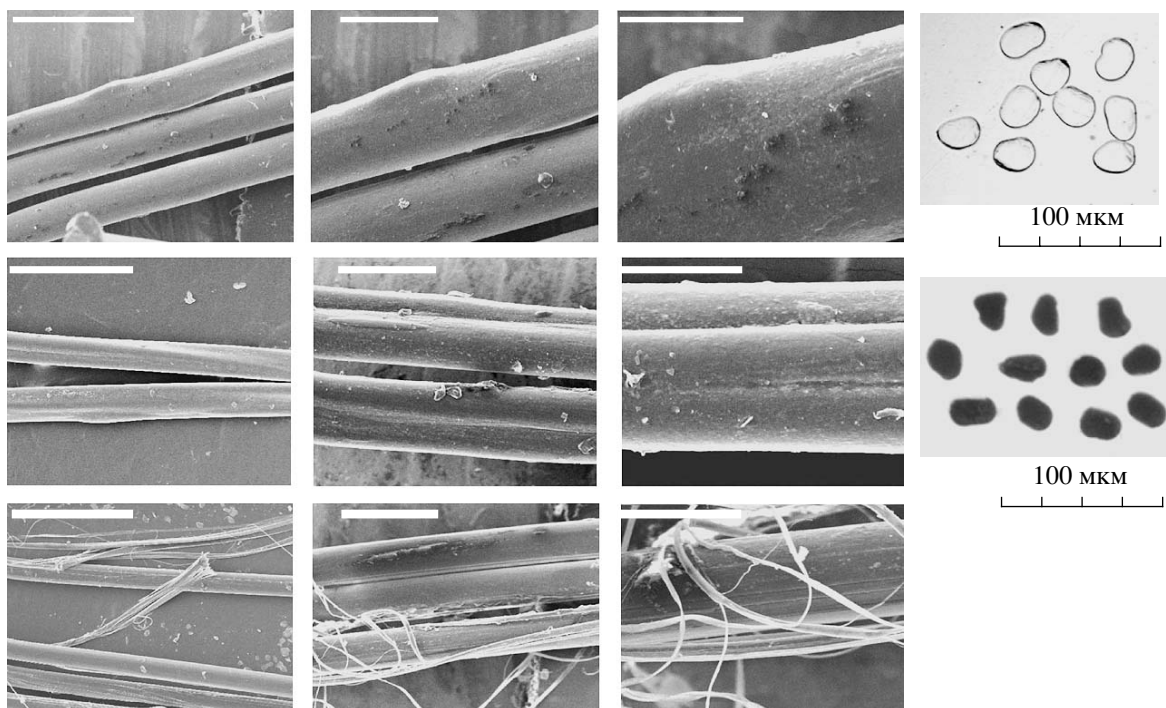


Рис. 6. Электронные микрофотографии и оптические фотографии поперечных срезов ориентированных волокон. Сверху вниз: образцы 1, 3 и 4 на рис. 4, слева направо: размер метки на электронных микрофотографиях 500, 200 и 100 мкм.

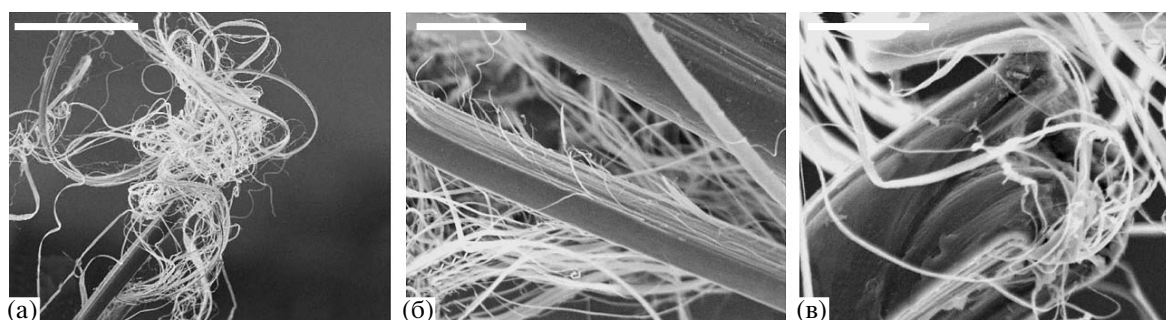


Рис. 7. Электронные микрофотографии области разрыва при одноосном растяжении образца 5 на рис. 4. Размер метки 500 (а), 100 (б) и 50 мкм (в).

пластического деформирования, что открывает новые возможности регулирования комплекса его физико-механических характеристик.

Таким образом, в результате выполненных исследований получены и исследованы нанокпозиционные ориентированные волокна на основе ПВС и НАДС, в которых высокая дисперсность исходного наноразмерного наполнителя сохраняется вплоть до относительно высоких степеней наполнения. Обнаружено, что при выбранной схеме гель-формования и сопоставимых кратностях ориентационной вытяжки они обладают су-

щественно более высокими значениями продольного модуля упругости, чем волокна из чистого ПВС.

Разрабатываемые наномодифицированные волокна являются перспективным материалом для использования в качестве армирующих элементов конструкционных композиционных материалов различного назначения.

Авторы благодарят Н.П. Бессонову за измерение термограмм образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E. // *J. Composite Mater.* 2006. V. 40. № 17. P. 1511.
2. Mackay M.E., Tuteja A., Duxbury P.M., Hawker C.J., Van Horn B., Guan Z.B., Chen G.H., Krishnan R.S. // *Science.* 2006. V. 311. № 5768. P. 1740.
3. Dalton A.B., Collins S., Munoz E., Razal J.M., Ebron V.H., Ferraris J.P., Coleman J.N., Kim B.G., Baughman R.H. // *Nature.* 2003. V. 423. № 6941. P. 703.
4. Dalton A.B., Collins S., Razal J., Munoz E., Ebron V.H., Kim B.G., Coleman J.N., Ferraris J.P., Baughman R.H. // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. № 1. P. 1.
5. Zhang X.F., Liu T., Sreekumar T.V., Kumar S., Hu X.D., Smith K. // *Polymer.* 2004. V. 45. № 26. P. 8801.
6. Долматов В.Ю. // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 4. С. 596.
7. Долматов В.Ю. // *Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 7. С. 687.
8. Долматов В.Ю. // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 4. С. 375.
9. Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A.E., Vul' A.Ya., Osawa E. // *Carbon.* 2005. V. 43. № 8. P. 1722.
10. Кулакова И.И. // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 4. С. 621.
11. Cha W.I., Hyon S.H., Ikada Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. № 2. P. 297.
12. Tanigami T., Nakashima Y., Murase K., Suzuki H., Yamaura K., Matsuzawa S. // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. № 20. P. 5110.
13. Tanigami T., Suzuki H., Yamaura K., Matsuzawa S. // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. № 9. P. 2331.
14. Бойко В.В., Кузнецов А.А., Семенова Г.К., Царькова М.С., Красовский В.Г., Озерин А.Н. // *Пласт. массы.* 2003. № 4. С. 22.
15. Бойко В.В., Кузнецов А.А., Семенова Г.К., Озерин А.Н. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 3. С. 735.
16. Пат. 2205191 Россия. 2003.
17. Пат. 2234518 Россия. 2004.
18. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние.* М.: Наука, 1986.
19. Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. Pt 4. P. 495.
20. Strawhecker K.E., Manias E. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 10. P. 2943.
21. Gallant F.M., Bruck H.A., Kota A.K. // *J. Composite Mater.* 2004. V. 38. № 21. P. 1873.

Structure of Oriented Fibers Based on Poly(vinyl alcohol) Modified by Detonation Nanodiamonds

**T. S. Kurkin^a, A. N. Ozerin^a, A. S. Kechek'yan^a, L. A. Ozerina^a,
E. S. Obolonkova^a, M. A. Beshenko^a, and V. Yu. Dolmatov^b**

^a *Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

^b *ZAO Diamond Center,
Sovetskii pr. 33a, St. Petersburg, 193177, Russia*

e-mail: ozerin@ispm.ru

Abstract—The comparative study of the structure and mechanical and thermal characteristics of nanocomposite oriented fibers based on poly(vinyl alcohol) impregnated with the nanodiamonds prepared by the detonation synthesis and fibers based on the initial unmodified polymer has been performed. The conditions and regimes of gel spinning of the nanocomposite fibers containing highly dispersed nanosized filler without its aggregation are defined. The introduction of nanosized filler particles up to 7 vol % is found to entail no marked changes in the temperature intervals of glass transition and melting in the corresponding DSC thermograms. In this case, the amorphous–crystalline structure of the matrix polymer also remains practically unchanged. Under the selected conditions of gel spinning, the resultant nanocomposite fibers with comparable draw ratios are characterized by a higher longitudinal elastic modulus, close values of breaking strength, and lower values of elongation at break as compared with those observed for the fibers based on the initial unmodified polymer. The nanomodified fibers show promise as reinforcing elements in construction materials for various purposes.

УДК 541.64:547.458.81:546.74

ЦЕЛЛЮЛОЗА КАК НАНОРЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

© 2008 г. Н. Е. Котельникова*, Е. Л. Лысенко**, R. Serimaa***, K. Pirkkalainen***,
U. Vainio***, В. К. Лаврентьев*, Д. А. Медведева*, А. Л. Шахмин****,
Н. Н. Сапрыкина****, Н. П. Новоселов**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Государственный университет технологии и дизайна
191186 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

***Department of X-Ray Physics, University of Helsinki
P.O.B. 64, FIN-000014 University of Helsinki, Helsinki, Finland

****Государственное унитарное предприятие "Прикладная химия"
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.

Принята в печать 04.07.2007 г.

Методами широкоугольного рентгеновского рассеяния, спектроскопии рентгеновского поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследовано образование нанокompозитов целлюлоза–никель. Варьируя условия эксперимента, можно контролировать процесс формирования наночастиц никеля и его оксида в объеме и на поверхности волокон целлюлозы в широком диапазоне размеров, а также локализацию этих наночастиц. Структура целлюлозы при этом не изменяется. Использование целлюлозы позволило получить стабилизированные в матрице наночастицы никеля.

Исследование соединений в нанокристаллическом состоянии привело к созданию функциональных материалов с заданными физико-химическими свойствами [1]. При переходе к нанoshкале многие свойства вещества меняются; например, электронные и магнитные свойства наночастиц существенно отличаются от свойств объемных материалов. В последние годы получено значительное количество полимерных нанокompозитов, содержащих стабилизированные наночастицы металлов – серебра, меди, никеля, платины, палладия и других [2–8]. Присутствие наночастиц металлов в полимерах обуславливает электрические, магнитные и каталитические свойства полимерных нанокompозитов [9].

Получению наночастиц никеля посвящено значительное количество публикаций, начиная с изучения никелевых покрытий в 60-х годах XX века [10], что связано с возможностью получения как материалов, обладающих магнитными свойствами, так и катализаторов. В монографиях и статьях, опубликованных в 80-х годах XX [11–13],

описано химическое восстановление ряда металлов, в том числе никеля, в полимерных матрицах ПЭ, ПП, ПЭТФ, ПВХ, ПВС, полиакриловой кислоты, поли-N-винилпирролидона. При этом нульвалентные металлы находились в тонкодисперсном состоянии. Так, были получены металлокомпозиты с содержанием никеля в массе ПП до 20 об. %. В работах [14, 15] на примере формирования частиц нульвалентных меди и никеля в водных растворах поли-N-винилпирролидона, полиэтиленгликоля, поли-N-винилкапролактама и интерполимерного комплекса полиакриловая кислота–мочевинформальдегидный полимер было установлено, что в полученных дисперсиях формируются малые частицы металла с диаметром 3–15 нм и узким распределением по размерам, объединенные в сферические флоккулы диаметром 30–140 нм. В основе синтеза этих нанокompозитов при восстановлении ионов металла в растворах указанных полимеров лежит образование устойчивого комплекса частица металла–макромолекула [16].

E-mail: lenalisenko@mail.ru (Лысенко Елена Леонидовна).

Как известно, свойства наночастиц в объеме полимерных матриц определяют свойства нанокомпозитов в целом. К числу наиболее важных из них относятся размер наночастиц, их форма, распределение по размерам и устойчивость к окислению. В большинстве случаев получение наночастиц осуществляли в растворах или гелях синтетических полимеров. Однако поскольку проблема стабилизации наночастиц с одновременным контролем их размера и формы остается нерешенной, в последние годы значительно возрос интерес к использованию твердотельных упорядоченных матриц – нанореакторов. В отличие от растворов полимеров в данном случае удается избежать значительной агрегации наночастиц [1, 17]. Для получения наночастиц в твердотельной матрице синтетических полимеров необходимо, чтобы полимеры имели высокоразвитую пористую систему; для этого обычно применяют методы вытяжки полимеров в активных жидких средах [11]. Особый интерес представляет использование нанореакторов с изначально развитой системой пор. К таковым относится целлюлоза, которая является высокопористым волокнистым материалом (размер пор 1–10 мкм) с большой удельной поверхностью, что позволяет использовать ее без дополнительной обработки для интеркалирования наночастиц переходных металлов – серебра, платины, палладия, меди [18–20]. Сведения о получении наночастиц Ni в матрице целлюлозы немногочисленны. Так, в работе [21] были описаны дисперсные наночастицы никеля и его оксида размером 5–21 нм в гелеобразной мембране из ацетата целлюлозы. Дополнительным фактором в пользу применения целлюлозы в качестве матрицы для наночастиц металлов является ее биоразлагаемость и безвредность для организма человека и животных.

Цель настоящей работы – использование твердотельной целлюлозной матрицы для получения наночастиц никеля. Для выполнения этой задачи необходимо было разработать оптимальные способы восстановления ионов никеля в целлюлозной матрице в различных средах с применением разных восстановителей, исследовать структуру образующихся нанокомпозитов целлюлозы и никеля, определить кристаллические фазы никеля и их структурные характеристики, идентифицировать наночастицы никеля, установить их распределение по размерам и возможность стабилиза-

ции в матрице. Нанокомпозиты на основе целлюлозы и никеля могут найти применение в катализе, а также для создания магнитных и электропроводящих материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод, использованный для интеркалирования наночастиц никеля, включал в себя диффузию ионов Ni^{2+} из раствора сульфата никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в целлюлозную матрицу и химическое восстановление Ni^{2+} в ней. Матрицей служила порошкообразная микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) с размером частиц <0.06 мм и содержанием влаги не более 1 мас. %. В качестве восстановителей применяли тетрагидроборат натрия $NaBH_4$ (“Ferak”, ФРГ) и гипофосфит калия $KH_2PO_2 \cdot H_2O$ (“Вектон”, Россия). Все химические реактивы, применяемые для синтеза, были квалификации ч. или ч.д.а.

Диффузию ионов никеля в целлюлозную матрицу осуществляли путем интенсивного перемешивания навески МКЦ массой 1 г с 20 мл водного или аммиачного раствора $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в течение 1 ч при температуре 20–95°C. При этом концентрацию раствора варьировали в интервале 0.05–0.135 моль/л. Избыток аммиака, выполняющего роль лиганда в никель-аммиачном комплексе $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$, составлял $n = 5–6$. К полученной суспензии в условиях интенсивного перемешивания добавляли 20 мл водного раствора одного из восстановителей. Восстановление ионов никеля проводили интенсивно перемешивая систему при 20°C в течение 1 ч (в случае $NaBH_4$) или при 95°C в течение 1–3 ч (в случае $KH_2PO_2 \cdot H_2O$). Концентрация $NaBH_4$ равна 0.05–0.40 моль/л, мольное соотношение $BH_4^- : Ni^{2+}$ составляло 1–4. Концентрацию $KH_2PO_2 \cdot H_2O$ варьировали от 0.5 до 4.6 моль/л, при этом мольное соотношение $H_2PO_2^- : Ni^{2+}$ изменялось от 4 до 34. KH_2PO_2 – более мягкий восстановитель и реагирует с ионами никеля значительно медленнее, чем $NaBH_4$, ввиду чего его концентрация значительно превышала концентрацию ионов никеля. Полученную после восстановления суспензию отделяли от раствора на фильтре Шотта, промывали водой, а в конце промывки – этанолом. Полноту промывания определяли по нейтральной среде промывных вод и отрицательной реакции реактива Чугаева

Содержание никеля и характеристика наночастиц никеля в образцах МКЦ-Ni

Образец, №	Содержание Ni, мас. %		Восстановитель	Характеристика наночастиц Ni в объеме*	Размер наночастиц Ni в объеме**, нм
	в объеме (элементный анализ)	на поверхности волокон (РФЭС)			
Среда H ₂ O					
1	8.8	23.4	NaBH ₄	Ni и NiO	20–30
2	9.5	3.8	KH ₂ PO ₂	Ni в форме нанокристаллов или в аморфной	15–25; 40
Среда NH ₃ · H ₂ O					
3	10.2	4.6	KH ₂ PO ₂	Ni в форме нанокристаллов или в аморфной	5–20
4	12.8	5.8	KH ₂ PO ₂	То же	5–25

* Использованы методы широкоугольного рентгеновского рассеяния и ** аномального малоугольного рентгеновского рассеяния.

на ионы Ni²⁺ [22]. Полученные образцы сушили в вакууме при 40°C. После промывки и сушки порошкообразные продукты, которые будут в дальнейшем называться образцами МКЦ-Ni, имели цвет от светло-серого до черного.

Концентрацию никеля в объеме образцов определяли с помощью элементного анализа на С,Н,N-анализаторе “Hewlett-Packard” (США), содержание никеля на поверхности волокон и его степень окисления – с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на фотоэлектронном спектрометре РНІ 5400 (“Perkin-Elmer”, США). Структуру и размеры кристаллитов целлюлозы и никеля в образцах исследовали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния на рентгеновском дифрактометре с рентгеновской трубкой (“Rigaku”, Япония) и детектором изображения MAR345 (“Marresearch”, Германия). Распределение наночастиц по размерам определяли с помощью аномального малоугольного рентгеновского рассеяния [23]. Методом спектроскопии рентгеновского поглощения околокраевой структуры исследовали степень окисления и химические связи атомов Ni в наночастицах. Измерения проводили на экспериментальной станции JUSIFA B1 на синхротроне радиационной лаборатории HASYLAB (Hamburg, Германия). Детали рентгеновских исследований описаны в работе [23]. Морфологию образцов, размеры частиц никеля и их распределение по размерам на поверхности волокон характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе “Jeol JSM-35 CF”. Образцы предварительно помещали в специаль-

ную камеру на алюминиевую подложку, покрытую слоем углерода, и подвергали напылению в атмосфере инертного газа с использованием золотой мишени. Съемку на электронном микроскопе выполняли при увеличении 40–20000 при напряжении 15 кВ. Гистограммы числового распределения наночастиц по размерам диаметра (далее – распределение по размерам) на поверхности получали статистической обработкой микрофотографий.

Некоторые характеристики образцов МКЦ-Ni представлены в таблице. Основное внимание при интерпретации результатов будет уделено образцам с наибольшим содержанием никеля и их сравнению с образцами исходной целлюлозы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Роль восстановителя, влияние температуры и реакционной среды на восстановление ионов никеля

Содержание никеля в образцах МКЦ-Ni существенно зависит от концентрации восстановителя или мольного отношения $BH_4^- : Ni^{2+}$ и $H_2PO_2^- : Ni^{2+}$, что представлено на рис. 1. При использовании NaBH₄ восстановление идет с высокой скоростью, максимальное количество никеля (9.5 мас. % от массы образца МКЦ-Ni и 11.1 мас. % в водной и аммиачной средах соответственно) достигается при мольном соотношении $BH_4^- : Ni^{2+} = 2.0$. При дальнейшем повышении концентрации восстановителя восстановление Ni²⁺ происходит в основном в растворе. Это приводит к дополнительному

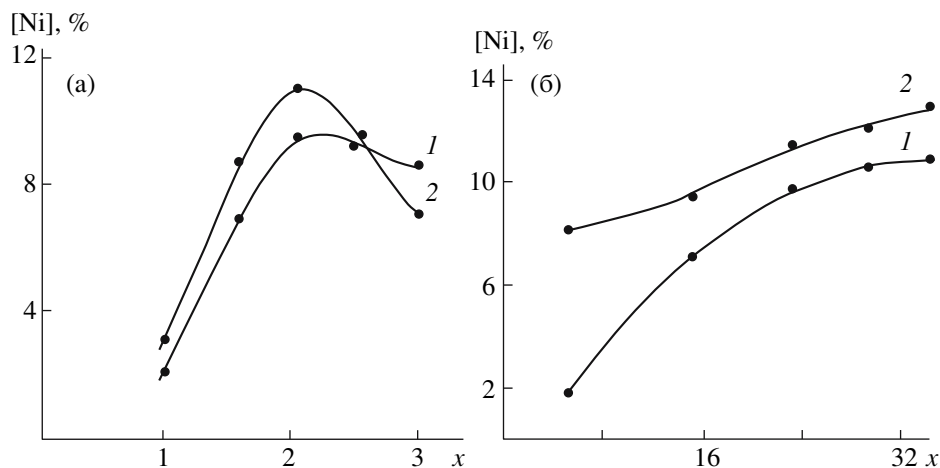


Рис. 1. Зависимость содержания никеля в образцах МКЦ-Ni от мольного соотношения x $\text{BH}_4^- : \text{Ni}^{2+}$ (а) и $\text{H}_2\text{PO}_2^- : \text{Ni}^{2+}$ (б). Температура диффузии и восстановления 20 (а) и 95°C (б). 1 – водная среда, 2 – аммиачная.

расходу восстановителя и уменьшению содержания никеля в образцах.

При использовании восстановителя KH_2PO_2 увеличение мольного соотношения $\text{H}_2\text{PO}_2^- : \text{Ni}^{2+}$ способствует росту содержания никеля в образцах во всем диапазоне концентраций восстанови-

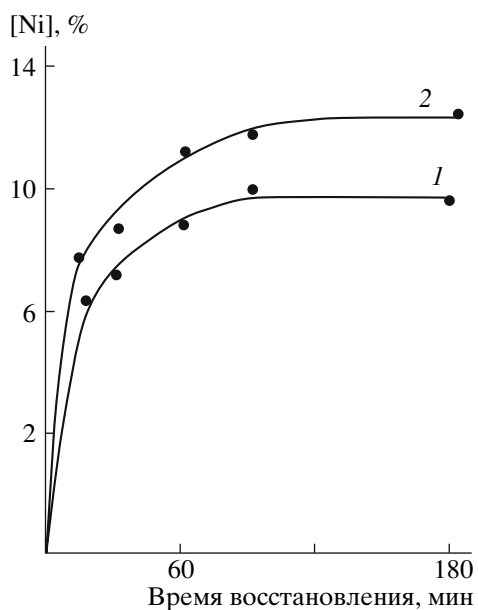


Рис. 2. Кинетика восстановления Ni^{2+} с помощью KH_2PO_2 . $[\text{Ni}^{2+}] = 0.135$ моль/л, мольное соотношение $\text{H}_2\text{PO}_2^- : \text{Ni}^{2+} = 34$; температура диффузии и восстановления 95°C. 1 – водная среда, 2 – аммиачная.

теля (0.5–4.6 моль/л). Максимальное количество никеля, восстановленного в водной среде, составляет 10.2 мас. %, в аммиачной среде – 12.8 мас. %.

Существенное влияние на скорость восстановления никеля оказывает природа лигандов ионов никеля. Так, более высокое содержание никеля в образцах было получено при восстановлении в аммиачной среде, что позволило сделать следующий вывод: аммиачный комплекс никеля является более активным, чем водный. Это иллюстрируется рис. 2, на котором представлена кинетика восстановления Ni^{2+} KH_2PO_2 в водной и аммиачной средах. Равновесное содержание никеля в образцах достигается в течение 1 ч. Кажущиеся константы скорости реакции псевдопервого порядка, рассчитанные из полулогарифмических анаморфоз, свидетельствуют о том, что скорость восстановления в аммиачной среде ($k_{\text{NH}_3} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$) в 2 раза выше, чем в водной ($k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$).

Температура диффузии Ni^{2+} в целлюлозную матрицу также влияет на его содержание в конечных продуктах. Так, в случае NaBH_4 при восстановлении в аммиачном растворе (мольное соотношение $\text{BH}_4^- : \text{Ni}^{2+} = 3.0$) увеличение температуры от 20 до 95°C приводит к повышению содержания никеля в образцах от 7.4 до 9.7 мас. %. При восстановлении в водном растворе содержание никеля меняется не столь значительно (от 8.5 до 8.8 мас. % соответственно). При использовании

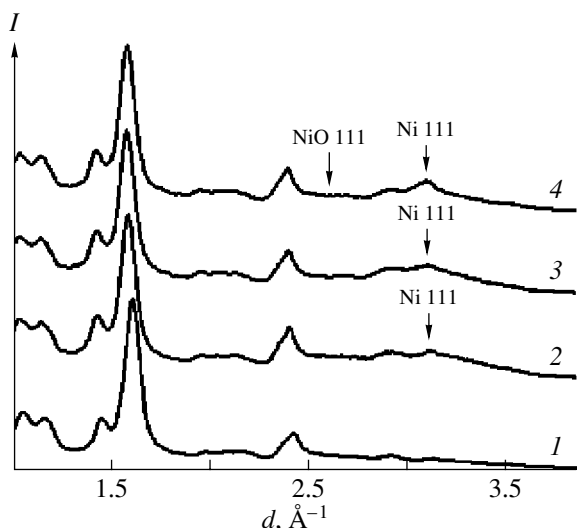


Рис. 3. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния МКЦ (1) и образцов МКЦ-Ni 1 (2), 2 (3) и 3 (4).

KH_2PO_2 (мольное соотношение $\text{H}_2\text{PO}_2^- : \text{Ni}^{2+} = 34$) аналогичное изменение температуры приводит к увеличению содержания никеля от 7.5 до 10.2 мас. % (в водной среде) и от 10.5 до 12.8 мас. % (в аммиачной среде).

Таким образом, вид восстановителя, реакционная среда и температура диффузии ионов Ni^{2+} существенно влияют на содержание никеля в образцах МКЦ-Ni.

Структурные характеристики целлюлозы и кристаллитов никеля в образцах МКЦ-Ni

Из анализа кривых рентгеновского рассеяния образцов МКЦ-Ni следует, что кроме рефлексов, характерных для целлюлозы, имеется широкий слабый дифракционный максимум в области 3.09 \AA^{-1} (рис. 3). Он может быть отнесен как к рефлексу от плоскости [111] в кубической гранцентрированной решетке Ni(0), так и к рефлексу от плоскости [011] в гексагональной решетке Ni(0) или к рефлексу аморфного Ni(0) [23]. Положение указанных рефлексов одинаково, поэтому невозможно сделать заключение о том, какая из фаз никеля доминирует в образцах.

Большую ясность в характеристику кристаллических фаз никеля внесли результаты измерения рентгеновского поглощения околокраевой структуры образцов (рис. 4). Важным является

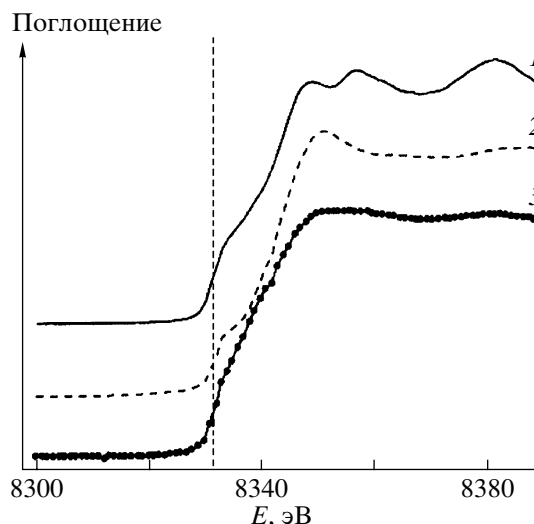


Рис. 4. Спектры рентгеновского поглощения околокраевой структуры образцов пленки Ni(0) (1) и образцов МКЦ-Ni 1 (2) и 3 (3). Вертикальная линия указывает положение K-края поглощения Ni (8331.5 эВ). Спектр рентгеновского поглощения околокраевой структуры пленки Ni(0) взят из работы [24].

тот факт, что положение K-края спектра поглощения Ni для образцов 1–4 (8331.5 эВ) было таким же, как для стандартной пленки Ni(0), приведенной для сравнения [24]. Это свидетельствует о том, что электронное состояние атомов Ni в образцах одинаково [25]. Спектр рентгеновского поглощения околокраевой структуры образца 1 (кривая 2) содержит области, характерные как для пленки Ni(0), так и для оксидов Ni, указывая на то, что в образце находится Ni(0) и никель в окисленной форме [26]. Спектр образца 3 (кривая 3) не содержит областей, характерных для оксидов Ni; однако области, типичные для Ni(0), сильно сглажены, что свидетельствует о том, что Ni(0) находится в образцах в аморфной форме. Аналогичные результаты были получены для образцов 2 и 4. Представленные выводы сделаны на основании сравнения рентгеновских спектров поглощения околокраевой структуры полученных образцов [23] с данными, представленными в работах [24–26].

Для оценки размеров наночастиц, образовавшихся в объеме образцов, и их распределения по размерам применили метод аномального малоуглового рентгеновского рассеяния [23]. Размеры наночастиц находятся в нанометровом диапазоне; при этом вариации в пределах 5–40 нм связаны с

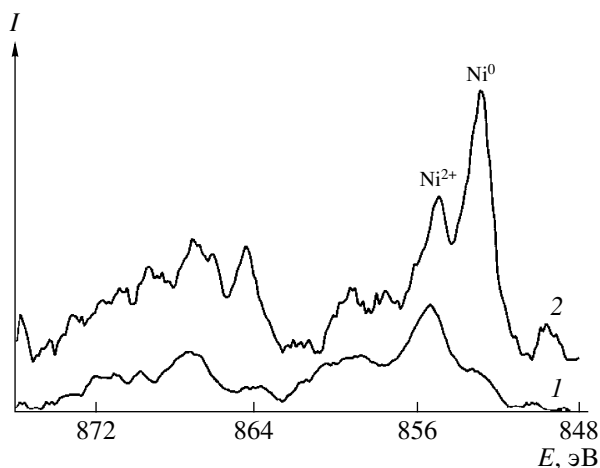


Рис. 5. РФЭС-спектры образцов МКЦ-Ni 1 (1) и 4 (2).

видом восстановителя и различием в условиях формирования (таблица).

Полученные с помощью широкоугольного рентгеновского рассеяния данные свидетельствуют также о том, что целлюлозная матрица сохраняет структуру модификации I (таблица). Размер кристаллитов целлюлозы в образцах, определенный по рефлексу от плоскости [200] целлюлозной решетки, близок к таковому для исходной МКЦ и составляет 7.2 ± 0.1 нм, т.е. введение никеля в матрицу МКЦ не оказывает влияния на ее кристаллическую структуру. Таким образом, результаты данного исследования показывают, что твердотельная матрица МКЦ успешно использована для получения наночастиц никеля, и, в целом, ее поведение в данном восстановительном процессе может быть оценено как поведение нейтрального нанореактора.

Концентрация никеля на поверхности образцов, как следует из результатов, полученных с помощью РФЭС, заметно отличается от содержания никеля в объеме (таблица). В образце 1 концентрация никеля на поверхности в 2.6 раза превышает его содержание в объеме. Это связано с высокой активностью NaBH_4 и его преимущественным восстановлением ионов Ni^{2+} не в объеме волокон, а на их поверхности или в объеме раствора. В противоположность этому при восстановлении KH_2PO_2 содержание никеля в объеме образцов значительно выше, чем на их поверхности, поскольку диффузия ионов восстановителя в матрицу МКЦ и соответственно вос-

становление ионов Ni^{2+} протекают в объеме матрицы МКЦ в большей степени.

На рис. 5 представлены спектры РФЭС линий $\text{Ni } 2p_{3/2}$ образцов МКЦ-Ni 1 и 4. Существенное различие наблюдается в степени окисления никеля, находящегося на поверхности волокон. Так, на поверхности образца 1 присутствует преимущественно Ni^{2+} (72%, $E_{\text{связи}} \text{Ni}^{2+}$ 854.8 эВ), содержание $\text{Ni}(0)$ (28%, $E_{\text{связи}} \text{Ni}(0)$ 852.2 эВ) невелико [27]. В образце 4 доминирует $\text{Ni}(0)$ (65%), содержание Ni^{2+} существенно меньше. Присутствие оксида Ni на поверхности образцов объясняется в первую очередь высокой способностью тонкодисперсного никеля к окислению на воздухе. Важно также, что в объеме образцов незначительное содержание оксида Ni отмечено только в одном случае (при восстановлении с помощью NaBH_4). Это свидетельствует в целом о стабилизирующем влиянии целлюлозной матрицы на наночастицы никеля.

Образование частиц Ni на поверхности волокон нанокомпозитов МКЦ-Ni было установлено с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (рис. 6а–6в). На электронных микрофотографиях отчетливо видны частицы никеля и(или) его оксида различного размера на поверхности волокон целлюлозы; на гистограммах представлено их распределение по размерам (рис. 6г–6е). Количество частиц, их размеры, форма и распределение на поверхности существенно зависят от вида восстановителя. Так, в образце 1, полученном в водной среде с использованием NaBH_4 (рис. 6а и 6г), их количество на поверхности велико, что согласуется с данными РФЭС. Они имеют неправильную форму и в ряде случаев образуют агломераты. Их распределение по размерам унимодалное. Размеры наибольшего количества частиц (более 80%) находятся в области 60–100 нм. В противоположность образцу 1 распределение частиц на поверхности образца 2, полученного также в водной среде, но с использованием KH_2PO_2 (рис. 6б и 6д), неравномерно и оказывается бимодальным с максимумами, соответствующими размерам частиц 420 нм (около 40% частиц) и 2500 нм (около 20% частиц). Количество частиц на поверхности этого образца значительно меньше, чем в образце 1, однако на поверхности некоторых волокон имеются большие агломераты.

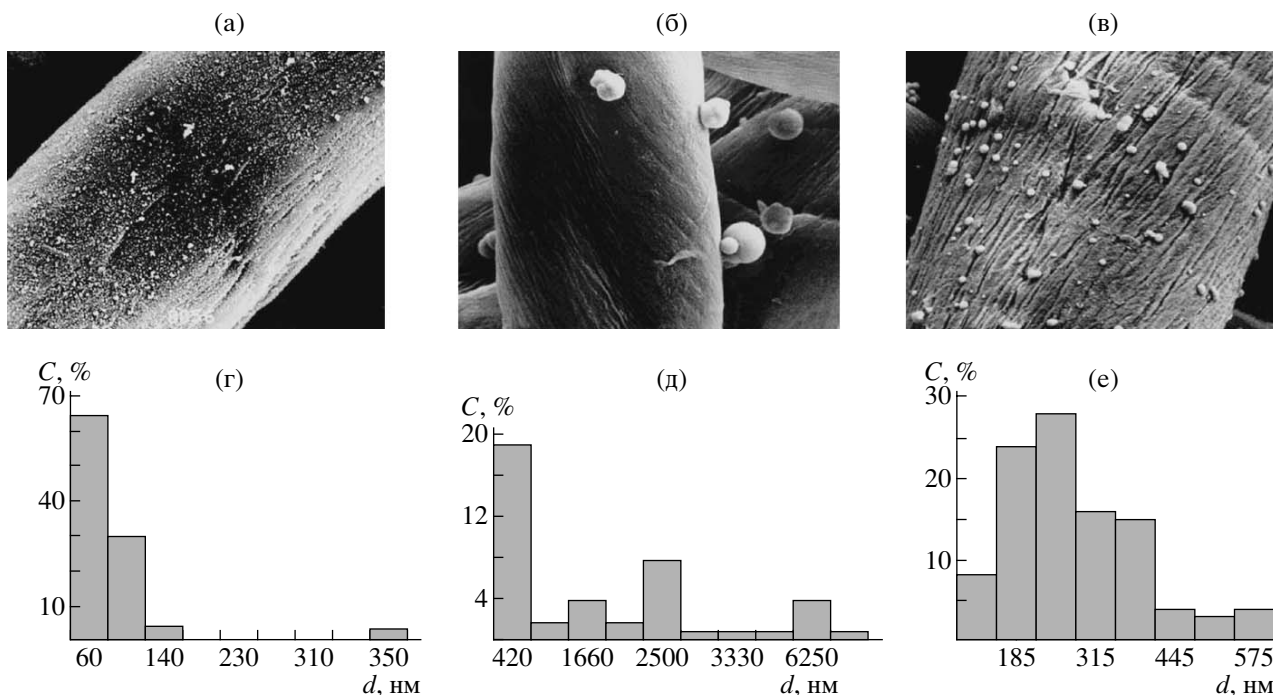


Рис. 6. Сканирующие электронные микрофотографии образцов МКЦ-Ni 1 (а), 2 (б), 4 (в) и гистограммы распределения частиц Ni(0) и(или) Ni(II) по размерам на поверхности этих образцов (г, д, е соответственно).

Реакционная среда, помимо тех закономерностей, которые представлены выше (рис. 1 и 2), влияет на размеры и распределение частиц никеля. Так, образец 4, полученный также с использованием KN_2PO_2 , но в среде аммиака, имеет широкое унимодальное распределение частиц по размерам. При этом наибольшее количество частиц (более 80%) лежит в диапазоне 185–380 нм (рис. бв и бе). В этом случае на поверхности волокон формируются частицы заметно меньшего размера, чем в образце 2, однако их количество больше. Обращает на себя внимание тот факт, что частицы никеля, полученные с помощью KN_2PO_2 , имеют в основном сферическую форму, что отличает их от наночастиц никеля, описанных в работах [14, 21]. Отметим, что размер частиц на поверхности волокон находится в микрометровом диапазоне. Тем не менее, они прочно связаны с поверхностью.

Сравнение размеров частиц Ni в объеме и на поверхности волокон нанокomпозитов позволяет сделать следующие выводы. Наличие пор в целлюлозной матрице, по-видимому, способствует образованию и росту отдельных частиц в объеме волокон, препятствуя их агрегации. В противоположность этому на поверхности волокон таких

препятствий нет, вследствие чего частицы образуют агломераты и имеют микрометровые размеры, которые в 10–20 раз превышает размеры наночастиц в объеме матрицы.

Таким образом, результаты исследования показали, что, варьируя условия эксперимента, можно контролировать процесс формирования наночастиц никеля в целлюлозной матрице и получать их в широком диапазоне размеров, что согласуется с данными других авторов [13]. Получение наночастиц Ni(0) в объеме МКЦ и достигнутый нами эффект их стабилизации в нанометровом диапазоне свидетельствуют о том, что целлюлоза может быть успешно использована в качестве нанореактора.

Авторы выражают благодарность Е.В. Николаевой (Санкт-Петербургский технологический университет растительных полимеров) за проведение ряда химических экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 974.
2. Davis S.C., Klabunde K.J., Stephen C. // Chem. Rev. 1982. V. 82. № 2. P. 153.

3. *Clair A.R.St., Taylor L.T.* // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1981. V. 16. № 1. P. 95.
4. *Mayer A.B., Mark J.E.* // *Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1997. V. 34. № 11. P. 2151.
5. *Губин С.П., Кособудский И.Д.* // *Успехи химии.* 1983. Т. 52. № 8. С. 1350.
6. *Schulze W., Abe H.* // *Faraday Symp. Soc.* 1980. № 14. P. 87.
7. *Петров Ю.И.* *Физика малых частиц.* М.: Наука, 1982.
8. *Губин С.П.* // *Журн. Всерос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева.* 2000. Т. 44. № 6. С. 23.
9. *Sarkar A., Kapoor S., Yashwant G.* *Salunike H., Mukherjee T.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. № 109. P. 7203.
10. *Gorbunova K.M., Ivanov M.V., Moiseev V.P.* // *J. Electrochem. Soc.* 1973. V. 120. № 5. P. 613.
11. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров.* М.: Химия, 1984.
12. *Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 8. С. 123.
13. *Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 2. С. 312.
14. *Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И., Литманович А.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 5. С. 515.
15. *Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
16. *Литманович А.А., Паписов И.М.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
17. *Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Antonietti M.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 11. С. 1847.
18. *He J., Kunitake T., Nakao A.* // *Chem. Mater.* 2003. № 15. P. 4401.
19. *Котельникова Н.Е., Вегенер Г., Пааккари Т., Серимаа Р., Демидов В.Н., Серебряков А.С., Шукарев А.В., Грибанов А.В.* // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. № 3. С. 447.
20. *Kotelnikova N.E., Wegener G., Paakkari T., Serimaa R., Windeisen E., Knozinger H., Scheithauer M., Demidov V.N., Shchukarev A.V., Griбанov A.V.* // *Cell. Chem. Technol.* 2002. V. 36. № 5–6. P. 445.
21. *Ishiyama J.-I., Shirakawa T., Kurokawa Y., Imaizumi S.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1988. B. 156. № 2548. S. 179.
22. *Алексеев В.Н.* *Курс качественного химического полумикроанализа.* М.: Химия, 1973.
23. *Pirkkalainen K., Vainio U., Kisko K., Elbra T., Kohout T., Kotelnikova N., Serimaa R.* // *J. Appl. Crystallogr.* (in press).
24. *Jang L.Y., Yao Y.D., Chen Y.Y., Hwu Y.* // *Nanostruct. Mater.* 1997. V. 9. P. 531.
25. *Кузьмин А.Ю., Пуранс Ю.* // *Физика элементар. частиц и атом. ядра.* 2001. Т. 32. № 6. С. 1299.
26. *Mansour A., Melendres C.* // *J. Phys. Chem. A.* 1998. № 102(1). P. 65.
27. *Legrand D.L., Nebitt H.W., Bancroft G.M.* // *Am. Mineral.* 1998. V. 83. P. 1256.

Cellulose as a Nanoreactor for the Synthesis of Nickel Nanoparticles

N. E. Kotel'nikova^a, E. L. Lysenko^b, R. Serimaa^c, K. Pirkkalainen^c, U. Vainio^c, V. K. Lavrent'ev^a, D. A. Medvedeva^a, A. L. Shakhmin^d, N. N. Saprykina^d, and N. P. Novoselov^b

^a *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia*

^b *St. Petersburg State University of Technology and Design, ul. Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191186 Russia*

^c *Department of X-Ray Physics, University of Helsinki, P.O. Box 64, FIN-00014 University of Helsinki, Helsinki, Finland*

^d *State Unitary Enterprise YApplied Chemistry, pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia*

e-mail: lenalisenko@mail.ru

Abstract—The formation of cellulose–nickel nanocomposites has been studied by WAXS, X-ray absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and scanning electron spectroscopy. Changes in the experimental conditions make it possible to widely vary the size of nickel and its oxide nanoparticles in the bulk and on the surface of cellulose fibers and to monitor the localization of these nanoparticles with the structure of cellulose remaining unchanged. The use of cellulose allowed preparation of nickel nanoparticles stabilized in the matrix.

УДК 541.64:536.4:532.77

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРОВ В ПЛОХИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГЛОБУЛ С УЧЕТОМ МИКРОФАЗНОГО РАССЛОЕНИЯ И ФЛУКТУАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

© 2008 г. А. В. Грицевич

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 06.12.2006 г.

Принята в печать 05.06.2007 г.

Изучены полиэлектролитные растворы в плохих растворителях в приближении теории слабой кристаллизации и с учетом флуктуационных поправок, рассчитываемых в рамках приближения Бразовского. Построены фазовые диаграммы, определены области стабильности фаз, обладающих различной кристаллической симметрией, а также области, в которых происходит макрофазовое расслоение. По сравнению с результатами, полученными ранее в среднеполевом приближении теории слабой кристаллизации, показано, что учет флуктуаций приводит к уточнению формы и конфигурации фаз на фазовой диаграмме. Показано, что в области небольших значений доли заряженных звеньев цепи возможно существование глобул, имеющих объемно-центрированную кубическую структуру.

ВВЕДЕНИЕ

Разбавленные и полуразбавленные растворы нейтральных полимерных цепей с большой степенью полимеризации N благодаря своей anomalно низкой энтропии [1] легко расслаиваются на разбавленную и концентрированную фазы. Эффективный способ улучшить стабильность таких растворов в водной среде – привнесение заряда на полимерные цепи. В этом случае макрофазное расслоение заряженных полимерных цепей ограничивается условием электронейтральности и сопровождается перераспределением противоионов, имеющих гораздо большую энтропию. Таким образом, осмотическое давление противоионов является главной движущей силой, противодействующей фазовому разделению в полиэлектролитных растворах [2]. Дальнедействующий характер кулоновских сил и присутствие свободных противоионов (раствор в целом электронейтрален) наделяют полиэлектролиты специфическими свойствами [3], которых нет у незаряженных полимеров [4].

Как известно, в плохом растворителе полимерные цепочки имеют отрицательный второй вириальный коэффициент, что соответствует притяжению между звеньями. Притяжение заставляет цепочки без заряженных групп коллапсировать в сферические глобулы, слипаться друг с другом и выпадать в осадок (если только их концентрация не очень мала) [5]. С другой стороны, конформация заряженного гидрофобного полимера в воде определяется балансом между электростатическими и гидрофобными взаимодействиями. В работе [6] была разработана скейлинговая модель “ожерелья”, которая описывает поведение одиночного полимера с близкодействующим ван-дер-ваальсовым притяжением и дальнедействующим электростатическим отталкиванием. Как было показано авторами, существует определенный диапазон параметров, при котором полимерная цепь имеет ожерельеподобные конфигурации с компактными бусинами, соединенными тонкими нитями. Одним из наиболее важных результатов такой модели является вывод, что полиэлектролитная система может иметь два характерных размера. Этот факт хорошо согласуется с многочисленными экспериментальными данными и результатами численных вычислений [7–13].

E-mail: gritsev@polly.phys.msu.ru (Грицевич Андрей Валерьевич).

В работе [14] была впервые рассмотрена возможность микрофазного расслоения (т.е. формирования периодической микродоменной структуры) в слабо заряженных полуразбавленных растворах полиэлектролитов. Оказывается, что существуют ситуации, когда макрофазное разделение невыгодно по причине существенных потерь в трансляционной энтропии противоионов. В то же время формирование микродоменной структуры, не требующее глобального перераспределения противоионов, может быть более выгодно с точки зрения свободной энергии.

Изучение вопроса о возможности микрофазного расслоения в растворах полиэлектролитов было продолжено в работах [15, 16], в которых Борю и Ерухимович получили, в частности, фазовые диаграммы, содержащие области микрофазного расслоения. Однако в выражении для вклада в свободную энергию трансляционной энтропии молекул растворителя они ограничились только членами второго порядка. В работе [17] авторы уточнили этот вклад, а также учли возможность макрофазного расслоения и сосуществования фаз, имеющих различные кристаллические симметрии в рассматриваемой системе. Следует, однако, иметь в виду, что авторы указанной работы ограничились среднеполевым приближением, которое плохо применимо при низких концентрациях полимера и около критической точки фазовой диаграммы относительно макрофазного расслоения, где следует учитывать флуктуационные поправки.

В настоящей работе мы развиваем подход, предложенный ранее [17], и учитываем флуктуационные эффекты. Далее мы получаем уточненные фазовые диаграммы раствора слабо заряженных полиэлектролитных цепей в плохом растворителе. Предлагаемый формализм во многом аналогичен построенному в работе [18] для случая расплавов блок-сополимеров. Отметим также, что методы вычисления флуктуационных поправок в полиэлектролитных системах были впервые предложены в статьях [15, 19].

МОДЕЛЬ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим систему, состоящую из M гибких полимерных цепей, которые заполняют объем V (в термодинамическом пределе $M \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, плотность числа цепей остается конечной:

$\lim M/V = \text{const}$). Каждая полимерная цепь содержит N мономеров; доля f этих мономеров заряжена (для определенности положительно) зарядом $+z_1e$, где z_1 – валентность полиэлектролита. Поскольку в целом раствор полагается электронейтральным, в нем присутствуют противоионы с зарядом $-z_2e$. Чтобы описать термодинамические взаимодействия в системе, мы используем традиционную решеточную модель Флори–Хаггинса, согласно которой свободная энергия раствора определяется неоднородным пространственным распределением плотности полимерных звеньев на решетке с размером ячейки b (и объемом $v = b^3$) и параметром Флори–Хаггинса χ , отвечающим за взаимодействия между мономерами.

Определим функции $\Phi(\mathbf{r})$ и $p(\mathbf{r})$ как безразмерные концентрации полимерных звеньев и контрионов в точке \mathbf{r} (концентрации, умноженные на объем ячейки v). Тогда усредненные по объему системы значения этих функций удовлетворяют условию электронейтральности

$$f \langle \Phi \rangle_{z_1} - \langle p \rangle_{z_2} = 0 \quad (1)$$

Мы полагаем, что в растворе отсутствует соль и полиэлектролитные цепи слабо заряжены ($f \ll 1$). В этом случае справедливо считать, что вклад заряженных мономеров в свободную энергию ограничивается только дальнедействующим кулоновским взаимодействием (энтропийным членом и объемными взаимодействиями можно пренебречь). Поскольку концентрация противоионов мала, их объемным взаимодействием с мономерами и частицами растворителя можно также пренебречь, но следует учитывать энтропию противоионов. Объемная доля растворителя в этом случае равна $1 - \Phi(\mathbf{r})$. В рамках приближения самосогласованного поля мы можем записать энергию раствора в такой форме [2, 19]:

$$\begin{aligned} \frac{F(\{\Phi(\mathbf{r})\}, \{p(\mathbf{r})\})}{kT} = & \frac{1}{v} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\Phi(\mathbf{r})}{N} \ln \Phi(\mathbf{r}) + \right. \\ & + (1 - \Phi(\mathbf{r})) \ln(1 - \Phi(\mathbf{r})) + p(\mathbf{r}) \ln(p(\mathbf{r})) + \\ & \left. + \chi \Phi(\mathbf{r})(1 - \Phi(\mathbf{r})) + \frac{a^2 (\nabla \Phi)^2}{24 \Phi(\mathbf{r})} \right\} + \\ & + \frac{l_B z_i z_j}{v^2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\Phi_i(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}')}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \end{aligned} \quad (2)$$

где T – температура, которую мы в дальнейшем измеряем в энергетических единицах, в которых константа Больцмана $k = 1$, $l_B = 4\pi e^2/\epsilon kT$ – так называемая длина Бьеррума, ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора, a – длина сегмента Куна незаряженной полимерной цепи. В дальнейшем мы полагаем $z_1 = z_2 = 1$. В последнем слагаемом используется правило суммирования Эйнштейна $\sum_{i=1}^k u_i v_i = u_i v_i$ и обозначения $\Phi_1(\mathbf{r}) = f\Phi(\mathbf{r})$, $\Phi_2(\mathbf{r}) = -p(\mathbf{r})$.

Первые три слагаемые в выражении для свободной энергии (2) являются трансляционной энтропией полимерных звеньев, молекул растворителя и противоионов соответственно. Заметим, что, как было показано в работе [17], корректный учет второго и третьего слагаемых играет определяющую роль в вычислениях. Четвертый член описывает объемные взаимодействия между полимером и растворителем. Пятый – это так называемая энтропия Лифшица, связанная с энтропийными потерями в результате неоднородного распределения плотности полимера в пространстве. Последнее слагаемое описывает электростатические взаимодействия в системе.

Отметим, что растворитель в нашей задаче полагается плохим (эффektivный второй вириальный коэффициент отрицателен). В этом случае приближение среднего поля применимо для описания поведения полимерного раствора как в полуразбавленном, так и в концентрированном растворах (но не в разбавленном растворе).

РАЗЛОЖЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СПИНОДАЛИ

Для исследования возможности микрофазного расслоения в полиэлектролитном растворе, следуя работам [17, 19], разложим свободную энергию (2) в ряд Тейлора по параметру порядка $\tilde{\Phi}(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) - \langle \Phi \rangle$, $\tilde{p}(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r}) - \langle p \rangle$ вплоть до четвертого порядка. Применяя к такому разложению преобразование Фурье, получаем выражение для свободной энергии

$$F(\{\Phi(\mathbf{r})\}, \{p(\mathbf{r})\}) = F_0(\langle \Phi \rangle) + \Delta F(\{\Phi(\mathbf{r})\}, \{p(\mathbf{r})\}),$$

где F_0 – значение функции F при $\Phi = \langle \Phi \rangle$, $p = \langle p \rangle = f\langle \Phi \rangle$

$$F_0(\langle \Phi \rangle, T) = T \frac{V}{v} \left[\frac{\langle \Phi \rangle}{N} \ln \langle \Phi \rangle + (1 - \langle \Phi \rangle) \ln(1 - \langle \Phi \rangle) + f \langle \Phi \rangle \ln(f \langle \Phi \rangle) + \chi \langle \Phi \rangle (1 - \langle \Phi \rangle) \right]$$

Отметим, что в F_0 не входят члены, отвечающие за кулоновское взаимодействие, так как раствор в среднем электронейтрален.

Вклад флуктуационной составляющей в свободную энергию определяется равенством

$$\Delta F(\{\Phi(\mathbf{r})\}, \{p(\mathbf{r})\}) = \frac{a^3}{V} \sum_{n=2}^4 \frac{1}{n!} (\Gamma^{(n)} \tilde{\Phi}^{(n)}),$$

в котором мы ввели обозначения

$$\Gamma^{(n)} \tilde{\Phi}^{(n)} = \sum_{a_1 \dots a_n} \int \Gamma_{a_1 \dots a_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) \prod_{i=1}^n \tilde{\Phi}_{a_i}(\mathbf{q}_i) \frac{d\mathbf{q}_i}{(2\pi)^3}$$

$$\Gamma_{a_1 \dots a_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = (2\pi)^3 \tilde{\Gamma}_{a_1 \dots a_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) \delta\left(\sum_n \mathbf{q}_i\right) \quad (3)$$

$$\tilde{\Gamma}_{a_1 \dots a_n}^{(n)}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \delta^n F(\{\Phi_i(\mathbf{q})\}, T) / \delta\Phi_{a_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta\Phi_{a_n}(\mathbf{q}_n)$$

Коэффициенты разложения (3) могут быть вычислены напрямую. Приведем здесь лишь отличные от нуля результаты:

$$\tilde{\Gamma}_{11}(\mathbf{q}) = \left(\frac{1}{1 - \langle \Phi \rangle} + \frac{q^2}{12 \langle \Phi \rangle} - 2\chi \right) + \frac{f^2 \kappa}{q^2}$$

$$\tilde{\Gamma}_{12}(\mathbf{q}) = \tilde{\Gamma}_{21}(\mathbf{q}) = -\frac{f\kappa}{q^2}$$

$$\tilde{\Gamma}_{22}(\mathbf{q}) = \frac{1}{f \langle \Phi \rangle} + \frac{\kappa}{q^2}$$

$$\tilde{\Gamma}_{111}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \frac{1}{(1 - \langle \Phi \rangle)^2} - \frac{(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)}{24 \langle \Phi \rangle^2}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_{1111}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) &= \\ &= \frac{2}{(1 - \langle \Phi \rangle)^3} + \frac{1}{12 \langle \Phi \rangle^3} (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2) \\ \tilde{\Gamma}_{\underbrace{2 \dots 2}_n} &= (-1)^n (n-2)! (1/f \langle \Phi \rangle)^{n-1} \end{aligned}$$

Здесь $\kappa = l_B a^2 / v$. Отметим, что наличие перекрестных членов разложения для $n = 2$ обусловлено кулоновским членом в выражении для свободной энергии системы (последнее слагаемое формулы (2)).

Устойчивое (хотя бы как метастабильное) однородное состояние системы реализуется, если обратная матрица полных корреляционных функций плотность–плотность $G^{-1} = \|\tilde{\Gamma}_{ij}^{(2)}(q)\|$ положительно определена. Таким образом, уравнение спинодали, описывающее границу области абсолютной неустойчивости пространственно однородной фазы, находится из условий [19–21]

$$\begin{aligned} \lambda_-(\mathbf{q}) &= 0 \\ \frac{d\lambda_-(\mathbf{q})}{d\mathbf{q}} &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где λ_- – минимальное для данного \mathbf{q} собственное значение матрицы G^{-1} .

Уравнения (4) позволяют вычислить критические значения параметра Флори–Хаггинса χ_{cr} , при котором происходит микрофазное расслоение, и критические значения волнового вектора \mathbf{q}_* , определяющего период возникающей микродоменной структуры [15, 16]:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{cr} = \frac{\chi_{cr}}{f} &= \left(\frac{\kappa}{12 \langle \Phi \rangle} \right)^{1/2} - \frac{\kappa}{24} + \frac{1}{f(1 - \langle \Phi \rangle)2} \\ q_*^2 &= \left[\left(\frac{\kappa}{12 \langle \Phi \rangle} \right)^{1/2} - \frac{\kappa}{12} \right] 12 \langle \Phi \rangle f \end{aligned}$$

Для стандартизации этих уравнений удобно ввести новые безразмерные величины [19]:

$$\begin{aligned} I = \left(\frac{\kappa}{12 \langle \Phi \rangle} \right)^{1/2}, \quad t = -\frac{2\tilde{\chi}}{I}, \quad s = \langle \Phi \rangle I, \\ r_p^2 = \frac{1}{f(12\kappa \langle \Phi \rangle)^{1/2}}, \quad Q^2 = q^2 r_p^2 \end{aligned} \quad (5)$$

В новых обозначениях уравнения спинодали принимают следующий простой вид:

$$\begin{aligned} t_{cr} &= -2 + s - \frac{1}{fI(1 - \langle \Phi \rangle)} \\ Q_*^2 &= 1 - s \end{aligned}$$

Интересно отметить, что эти уравнения отличаются от полученных в работе [19] для системы, состоящей из расплава заряженного и незаряженного полимера, только наличием последнего слагаемого в первом равенстве. Это в свою очередь означает наличие устойчивости однородного состояния при меньших, чем в случае, рассмотренном в работе [19], значениях константы Флори–Хаггинса χ .

Изложенные здесь результаты получены впервые для разбавленного раствора полиэлектролита в работе [17], где авторы ограничились среднеполювым приближением, которое плохо применимо при низких концентрациях полимера и около критической точки фазовой диаграммы относительно макрофазного расслоения. Для более точного описания поведения системы в этих областях следует учитывать флуктуационные поправки. В настоящей работе влияние флуктуационных эффектов на фазовые диаграммы полиэлектролитных растворов в плохом растворителе исследуется в приближении Бразовского [23], модифицированном для изучаемых систем в работе [19].

ПОСТРОЕНИЕ ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ И ПРИВЕДЕНИЕ ЕГО К ВИДУ ГАМИЛЬТОНИАНА ЛАНДАУ–БРАЗОВСКОГО

В этом разделе мы сводим двухпараметрическую задачу нахождения функции $\Delta F(\{\Phi(\mathbf{r})\}, \{p(\mathbf{r})\})$ к однопараметрической и, вводя специальную замену переменных, приводим ее к виду, известному в литературе [23] под именем гамильтониана Ландау–Бразовского.

Зная собственные значения матрицы G^{-1} , легко найти преобразование, которое приводит билинейную форму свободной энергии $(\Gamma^{(2)} \tilde{\Phi}^{(2)})$ к диагональному виду. Ортонормированные собственные векторы матрицы G^{-1} формируют матрицу перехода \hat{C} с элементами

$$C_{11} = \frac{D_1}{(1 + D_1^2)^{1/2}} \quad C_{12} = \frac{1}{(1 + D_2^2)^{1/2}}$$

$$C_{21} = \frac{1}{(1 + D_1^2)^{1/2}} \quad C_{22} = \frac{D_2}{(1 + D_2^2)^{1/2}}$$

$$D_1 = -\frac{\tilde{\Gamma}_{12}}{\tilde{\Gamma}_{11} - \lambda_-} \quad D_2 = -\frac{\tilde{\Gamma}_{21}}{\tilde{\Gamma}_{22} - \lambda_+},$$

где C_{11} , C_{21} и C_{12} , C_{22} – компоненты соответственно первого и второго собственных векторов.

Уравнения, связывающие переменные $\tilde{\Phi}_1(\mathbf{q})$, $\tilde{\Phi}_2(\mathbf{q})$ с новыми переменными $U_1(\mathbf{q})$, $U_2(\mathbf{q})$, в которых матрица G^{-1} имеет диагональную форму, записываются так:

$$\tilde{\Phi}_i(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^2 C_{ij} U_j(\mathbf{q})$$

В этих новых переменных искомое выражение для квадратичного члена разложения свободной энергии имеет вид

$$\begin{aligned} (\Gamma^{(2)} \tilde{\Phi}^{(2)}) &= \sum_{ij} \int \Gamma_{ij}^{(2)}(\mathbf{q}) \tilde{\Phi}_i(\mathbf{q}) \tilde{\Phi}_j(-\mathbf{q}) \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} = \\ &= \int (\lambda_-(\mathbf{q}) U_1(\mathbf{q}) U_1(-\mathbf{q}) + \lambda_+(\mathbf{q}) U_2(\mathbf{q}) U_2(-\mathbf{q})) \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \end{aligned}$$

Для слабо заряженных полиэлектролитов в области, где возможно существование суперкристаллических фаз, можно показать (см. работу [19]), что сильно флуктуирующий параметр порядка $U_1(\mathbf{q})$ пропорционален флуктуациям объемной доли полимера $\Phi(\mathbf{q})$, в то время как слабо флуктуирующий параметр порядка $U_2(\mathbf{q})$ – флуктуациям безразмерной концентрации противоионов $p(\mathbf{r})$. Таким образом, чтобы получить эффективный гамильтониан как функцию только сильно флуктуирующего параметра порядка, достаточно, предварительно интегрируя по всем распределениям плотности противоионов, ограничиться пределом однопетлевого приближения, соответствующим теории Дебая–Хюкеля [5]. Это позволяет записать свободную энергию (2) следующим образом:

$$\begin{aligned} F &= \tilde{F}_0(\langle \Phi \rangle, T) + \Delta F \\ \Delta F &= -T \ln \int \delta U_1(\mathbf{r}) \exp\{-H(\{U_1(\mathbf{r})\}, T)/T\}, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{F}_0(\langle \Phi \rangle, T) &= \\ &= T \frac{V}{v} \left[\frac{\langle \Phi \rangle}{N} \ln \langle \Phi \rangle + (1 - \langle \Phi \rangle) \ln(1 - \langle \Phi \rangle) + \right. \\ &\quad \left. + f \langle \Phi \rangle \ln(f \langle \Phi \rangle) + \chi \langle \Phi \rangle (1 - \langle \Phi \rangle) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{12\pi a^3} (\kappa f \langle \Phi \rangle)^{3/2} \right], \end{aligned} \quad (6a)$$

и интеграл, описывающий вклад флуктуаций в свободную энергию

$$\begin{aligned} H(\{U_1(\mathbf{q})\}, T) &= \frac{1}{2} \int \lambda_-(\mathbf{q}) U_1(\mathbf{q}) U_1(-\mathbf{q}) \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} - \\ &\quad - \frac{1}{6} S_3 \int \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \prod_{i=1}^3 U_1(\mathbf{q}_i) \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} + \\ &\quad + \frac{1}{24} S_4 \int \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4) \prod_{i=1}^4 U_1(\mathbf{q}_i) \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \end{aligned}$$

Здесь

$$S_3 = \tilde{\Gamma}_{111}(q_*) C_{11}^3 + \tilde{\Gamma}_{222}(q_*) C_{21}^3$$

$$S_4 = \tilde{\Gamma}_{1111}(q_*) C_{11}^3 + \tilde{\Gamma}_{2222}(q_*) C_{21}^3$$

Флуктуационную часть свободной энергии (6) перепишем, используя введенные выше переменные (5) и делая замену переменной интегрирования

$$U_1^2(\mathbf{q}) = \frac{v}{a^3 f 4 Q_*^2 I} \Psi^2(\mathbf{q}), \quad \mathbf{q} = \frac{\mathbf{Q}}{r_p}$$

Более того, поскольку

$$\lambda_-(\mathbf{Q}) \approx \left(\mathbf{Q}^2 + t + \frac{1}{fI(1 - \langle \Phi \rangle)} + \frac{1}{\mathbf{Q}^2 + s} \right) fI$$

имеет минимум в точке $Q = Q_* = \sqrt{1 - s}$ как функция переменной $Q = |\mathbf{Q}|$, разложим ее в этой точке в ряд Тейлора по степеням $(Q - Q_*)$:

$$\lambda_-(q) \approx 4Q_*^2 fI (\tau + (Q - Q_*)^2 + \dots), \quad (7)$$

где $\tau = \frac{1}{4} [2 - s + t + (fI(1 - \langle \Phi \rangle))^{-1}] / [1 - s]$.

Представление (7) позволяет нам, наконец, получить выражение для гамильтониана H , которое полностью идентично гамильтониану Ландау–Бразовского [23]:

$$\begin{aligned} H(\{\Psi(\mathbf{Q})\}, T) = & \\ = \frac{1}{2} \int & ((|\mathbf{Q}| - Q_*)^2 + \tau) \Psi(\mathbf{Q}) \Psi(-\mathbf{Q}) \frac{d\mathbf{Q}}{(2\pi)^3} - \\ - \frac{1}{6} \tilde{S}_3 & \int \delta(\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2 + \mathbf{Q}_3) \prod_{i=1}^3 \Psi(\mathbf{Q}_i) \frac{d\mathbf{Q}_i}{(2\pi)^3} + \\ + \frac{1}{24} \tilde{S}_4 & \int \delta(\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2 + \mathbf{Q}_3 + \mathbf{Q}_4) \prod_{i=1}^4 \Psi(\mathbf{Q}_i) \frac{d\mathbf{Q}_i}{(2\pi)^3} \end{aligned} \quad (8)$$

Коэффициенты при членах третьего и четвертого порядка имеют здесь вид

$$\begin{aligned} \tilde{S}_3 = S_3 & \left(\frac{1}{4Q_*^2 fI} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{a^3} \right)^{1/2} \frac{1}{r_p^{3/2}} \\ \tilde{S}_4 = S_4 & \left(\frac{1}{4Q_*^2 fI} \right)^2 \frac{V}{a^3} \frac{1}{r_p^3} \end{aligned}$$

УЧЕТ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

При вычислении вклада ΔF в полную свободную энергию системы в приближении среднего поля достаточно найти минимум функционала (8), который в области неустойчивости пространственно однородного (жидкого) состояния в рамках теории слабой кристаллизации следует искать на классе отличных от нуля периодических функций координат $\Psi(\mathbf{r})$, обладающих симметрией той или иной решетки Бравэ

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{Q}} A(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}),$$

где суммирование выполняется по всем векторам обратной решетки, сопряженной соответствующей решетке Бравэ, равным по модулю Q_* .

Корректный учет флуктуационных эффектов, т.е. вычисление интеграла (8) в ситуации, когда поправки к его перевальному значению становятся

большими, включает в себя переход от затранных к полным (перенормированным с учетом флуктуаций) корреляционным функциям. В теории слабой кристаллизации вполне оправдано, как показано Бразовским [23], ограничиться учетом влияния флуктуаций только на перенормировку парной корреляционной функции, что позволяет искать эту функцию в виде

$$G^{-1}(Q) = (|\mathbf{Q}| - Q_*)^2 + r$$

В этом выражении новая переменная r имеет смысл перенормированной эффективной температуры τ .

Здесь мы приведем только конечное выражение для флуктуационной поправки в свободную энергию (вывод этого выражения см. в работе [19]):

$$\begin{aligned} \Delta F_n(\{\Phi\}, T) = \frac{VT}{V} \frac{V}{a^3 r_p^3} & \left(\frac{1}{2} h r^{1/2} + \frac{1}{2} \frac{h\tau}{r^{1/2}} + \frac{1}{8} \frac{h^2 \tilde{S}_4}{r} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \frac{h \tilde{S}_4 A^2}{r^{1/2}} + \tau A^2 - \alpha_n A^3 + \beta_n A^4 \right), \end{aligned} \quad (9)$$

где $h = \frac{Q_*^2}{2\pi}$, A – одинаковые, как показано путем непосредственной минимизации аналогичных функционалов в работах [20, 22–24], амплитуды векторов обратной решетки, принадлежащих первой координационной сфере, а коэффициенты α_n и β_n зависят от типа суперкристаллической решетки:

$$\begin{aligned} \alpha_1 = 0, \quad \beta_1 = \tilde{S}_4/4 & \quad \text{для ламелярной} \\ \alpha_3 = 2\tilde{S}_3/3^{3/2}, \quad \beta_3 = 5\tilde{S}_4/12 & \quad \text{для треугольной} \\ \alpha_6 = 4\tilde{S}_3/(3\sqrt{6}), \quad \beta_6 = 15\tilde{S}_4/24 & \end{aligned}$$

для объемно центрированной кубической (**ОЦК**).

Заметим, что, следуя работе [19], мы в наших вычислениях включаем в выражение для свободной энергии только диаграммы, соответствующие приближению Бразовского, и опускаем диаграммы более высокого порядка, которые отвечают перенормированным вершинам третьего и

четвертого порядка. Это допустимо при выполнении условий

$$\frac{\tilde{S}_3^2}{Q_* r^{1/2} \tilde{S}_4} \ll 1 \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{S}_4 Q_*}{24r} \ll 1$$

В то же время применение приближения Бразовского само по себе ограничено неравенствами [23]

$$\left(\frac{\tilde{S}_3^2}{Q_*^2 \tilde{S}_4} \right)^3 \ll \frac{\tilde{S}_4}{Q_*} \ll 1$$

Минимизация функций (9) по r и A дает нам систему уравнений (впервые полученную Бразовским [23]), которая определяет эти параметры как функции эффективной температуры τ , а также параметров α_n и β_n , зависящих от типа суперкристаллической решетки:

$$r - \tau - \frac{h\tilde{S}_4}{2r^{1/2}} - \tilde{S}_4 A^2 = 0$$

$$A \left(\frac{h\tilde{S}_4}{r^{1/2}} + 2\tau - 3\alpha_n A + 4\beta_n A^2 \right) = 0$$

В случае однородной фазы ($A = 0$) эти уравнения упрощаются до следующей зависимости r от τ :

$$r = \tau + \frac{h\tilde{S}_4}{2r^{1/2}}$$

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

В этом разделе мы опишем процедуру построения фазовых диаграмм для слабо заряженного полиэлектrolитного раствора. Для этого запишем полную свободную энергию системы, объединяя выражения (6а) и (9):

$$\begin{aligned} F_n(\{\Phi\}, T) = & \frac{VT}{v} \left[\frac{\langle \Phi \rangle}{N} \ln \langle \Phi \rangle + \right. \\ & + (1 - \langle \Phi \rangle) \ln(1 - \langle \Phi \rangle) + f \langle \Phi \rangle \ln(f \langle \Phi \rangle) + \\ & + \chi \langle \Phi \rangle (1 - \langle \Phi \rangle) - \frac{1}{12\pi a^3} v (\kappa f \langle \Phi \rangle)^{3/2} + \\ & + \frac{v}{a^3 r_p^3} \left(\frac{1}{2} h r^{1/2} + \frac{1}{2} \frac{h\tau}{r^{1/2}} + \frac{1}{8} \frac{h^2 \tilde{S}_4}{r} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{2} \frac{h\tilde{S}_4 A^2}{r^{1/2}} + \tau A^2 - \alpha_n A^3 + \beta_n A^4 \right) \right], \end{aligned}$$

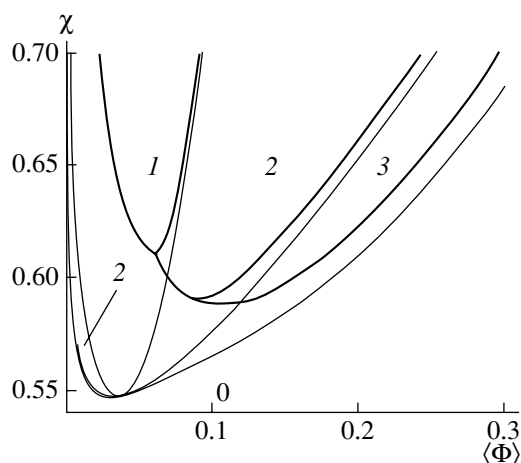


Рис. 1. Упрощенные фазовые диаграммы для раствора слабо заряженных полиэлектrolитных цепей ($\kappa = 4, N = 10^3, f = 0.01, v/a^3 = 1$). Тонкими линиями на рисунке обозначена фазовая диаграмма, построенная в приближении среднего поля, полужирными – с учетом флуктуационных поправок. Фазовая диаграмма показывает области, где каждая из фаз имеет наименьшую свободную энергию: область неупорядоченной фазы (0), ламелярная микродоменная фаза (1), триангулярная фаза (2) и объемно-центрированная кубическая микродоменная фаза (3).

где значения r и A находятся из минимизации функции (9) по этим величинам для каждого значения n , которое нумерует тип кристаллической решетки.

После этого для каждой точки $(\chi, \langle \Phi \rangle)$ сравним значения свободных энергий при различных n и, выбирая наименьшее, строим упрощенную фазовую диаграмму (полужирные линии на рис. 1). Как видно, эта фазовая диаграмма существенно отличается от аналогичной фазовой диаграммы, построенной в приближении среднего поля (тонкие линии) [17]. В нашем случае расположение фаз относительно друг друга не имеет вертикальной симметрии и не существует областей с триангулярной и ОЦК-симметрией левее ламелярной фазы. В то же время микрофазное расслоение появляется при больших значениях χ .

Положение критической точки фазовой диаграммы определяется из условия равенства нулю второго и третьего коэффициентов в разложении свободной энергии в ряд Тейлора. Данное условие запишется в виде (из равенства (8))

$$\lambda_- = 0$$

$$\tilde{S}_3 = 0$$

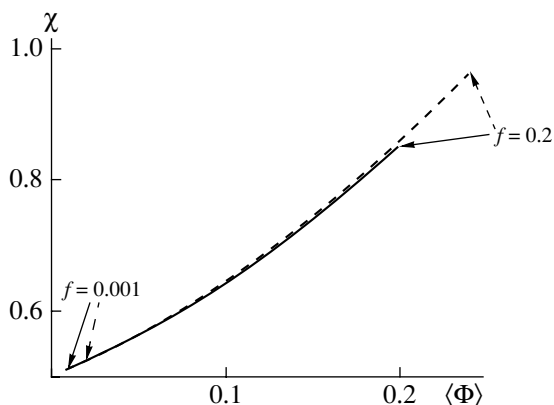


Рис. 2. Координаты критической точки фазовой диаграммы на плоскости χ , $\langle \Phi \rangle$ при разных значениях параметра f , $\kappa = 4$ (сплошная линия) и 12 (штриховая).

На упрощенной фазовой диаграмме, построенной в приближении среднего поля (тонкие линии на рис. 1), это точка, в которой все три фазы сосуществуют друг с другом. На рис. 2 изображено положение критической точки фазовой диаграммы на плоскости χ , $\langle \Phi \rangle$ при различных значениях параметров κ и f . Сплошная линия соответствует $\kappa = 4$, штриховая – $\kappa = 12$, f меняется в диапазоне 0.001–0.2.

Чтобы учесть возможность макрофазного расслоения, рассмотрим для каждого значения χ функцию

$$F_{\min}(\langle \Phi \rangle) = \min_n F_n(\langle \Phi \rangle)$$

и, проводя касательные к ее графику, найдем точки макрофазного расслоения.

Результаты этой процедуры для различных значений κ показаны на фазовых диаграммах (рис. 3). Все диаграммы сосчитаны для значений параметров $N = 10^3$, $f = 0.01$, $v/a^3 = 1$ и построены в переменных χ , $\langle \Phi \rangle$. На рис. 3а приведена фазовая диаграмма слабо заряженного полиэлектролитного раствора для случая $\kappa = 4$. Области на фазовой диаграмме пронумерованы следующим образом: 0 – область неупорядоченной фазы, 1 – область с ламелярной симметрией, 2 – треугольная микродоменная фаза, 3 – объемно-центрированная кубическая микродоменная фаза, 4 – область макрофазного расслоения. Существенно, что период суперкристаллической решетки разный в различных областях, так как в нашем слу-

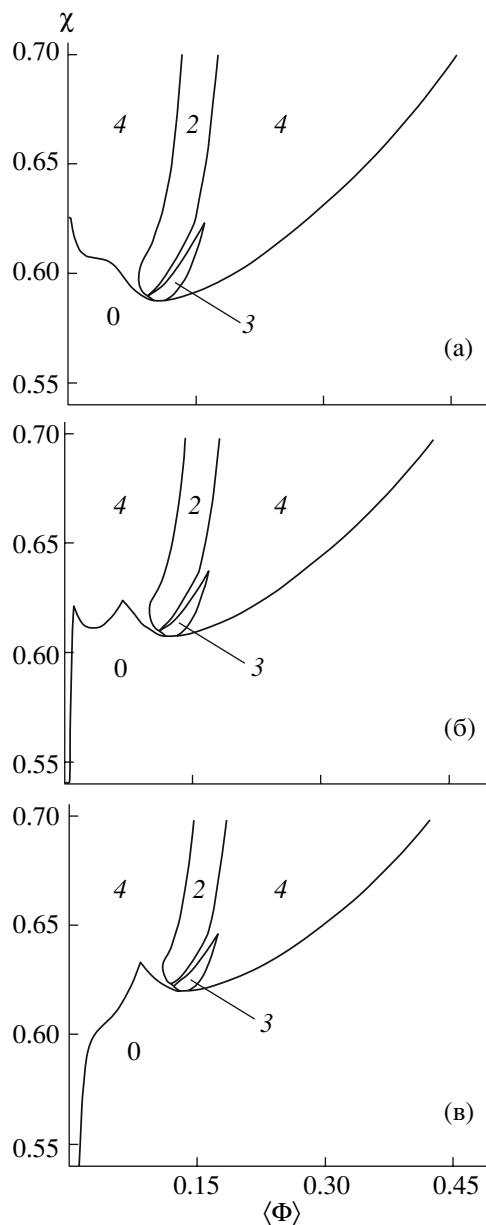


Рис. 3. Фазовые диаграммы растворов слабо заряженных полиэлектролитных цепей с $N = 10^3$, $f = 0.01$, $v/a^3 = 1$. $\kappa = 4$ (а), 8 (б) и 12 (в). Здесь и на рис. 4 и 5: 0 – области неупорядоченной фазы, 1 – ламелярной фазы, 2 – гексагональной (цилиндрической) фазы, 3 – объемно-центрированной кубической фазы, 4 – области сосуществования фаз с различными морфологиями (макрофазного расслоения).

чае (в отличие от случая, рассмотренного Бразовским) парная корреляционная функция зависит от доли мономера $\langle \Phi \rangle$. Характерной особенностью фазовых диаграмм является то, что с ростом χ “выживает” только треугольная фаза, которая формирует “коридор”, окруженный областя-

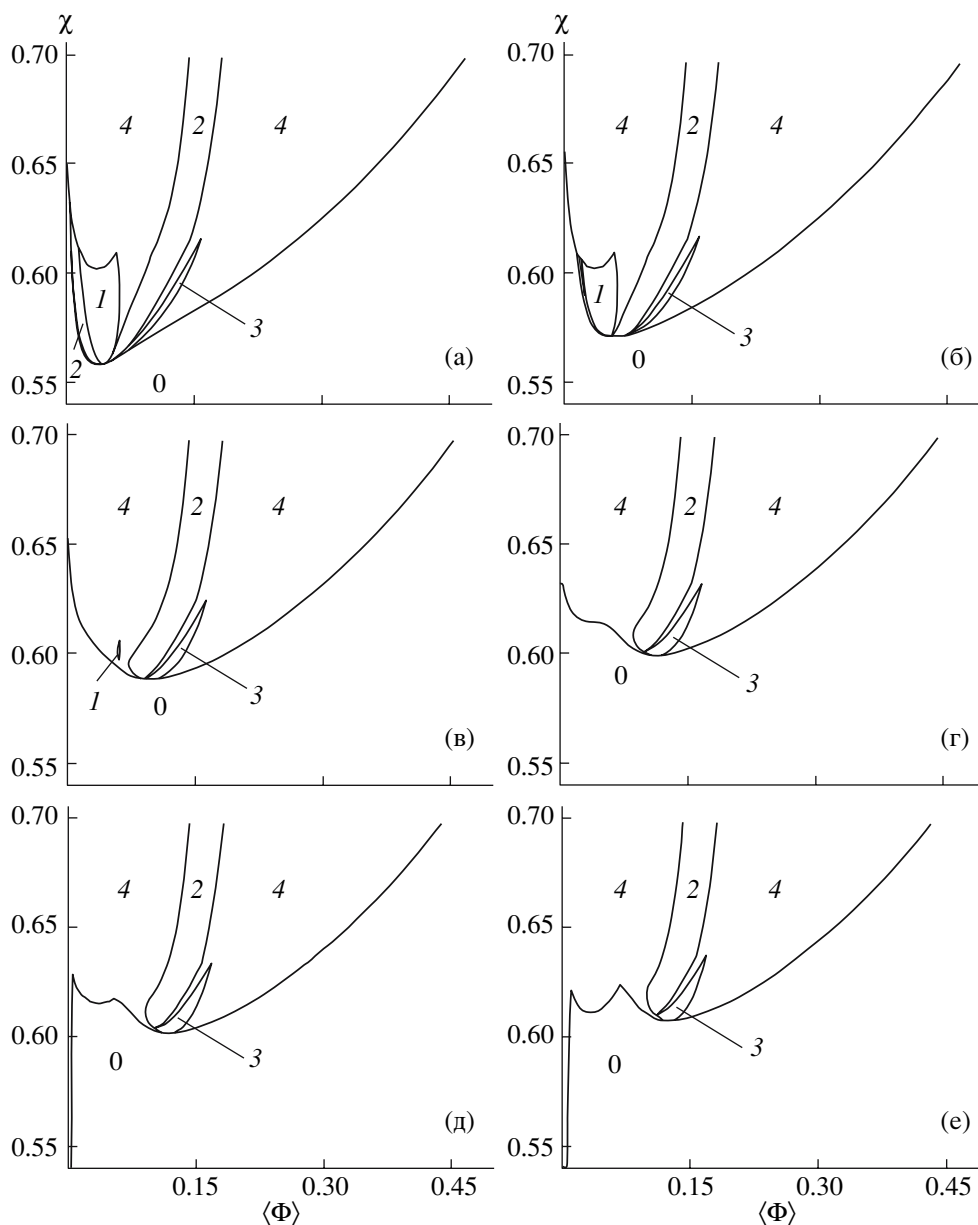


Рис. 4. Сравнение фазовых диаграмм растворов слабо заряженных полиэлектролитных цепей, рассчитанных в приближении среднего поля (а) и с учетом нарастающих флуктуационных эффектов (б–е). $\kappa = 8$, $N = 10^3$, $f = 0.01$ и $v/a^3 = 0$ (а), 0.20 (б), 0.60 (в), 0.85 (г), 0.90 (д) и 1.0 (е).

ми макрофазного расслоения. Также важно отметить, что существует диапазон значений параметров χ , $\langle \Phi \rangle$ ($\chi > 0.63$, $\langle \Phi \rangle < 0.1$ на рис. 3а), при котором треугольная фаза находится в равновесии с чистым растворителем. Это значит, что при определенной объемной доле мономера [5, 16, 25] возможно существование одиночных полиэлектролитных глобул с суперкристаллической структурой с треугольной симметрией. Отметим также, что все микродоменные фазы имеют два характерных масштаба. Первый –

период микродоменной структуры $D = 2\pi/q_*$, который зависит от $\langle \Phi \rangle$ и не зависит от χ , и второй – характерный размер затухания флуктуаций $L = 1/r^{1/2}$.

Фазовые диаграммы для $\kappa = 8$ и 12 построены на рис. 3б и 3в соответственно. Главное их отличие от предыдущей заключается в существовании макрофазного расслоения в областях малых объемных долей мономера, при этом оно наблюдается для всех значений параметра χ на этих диа-

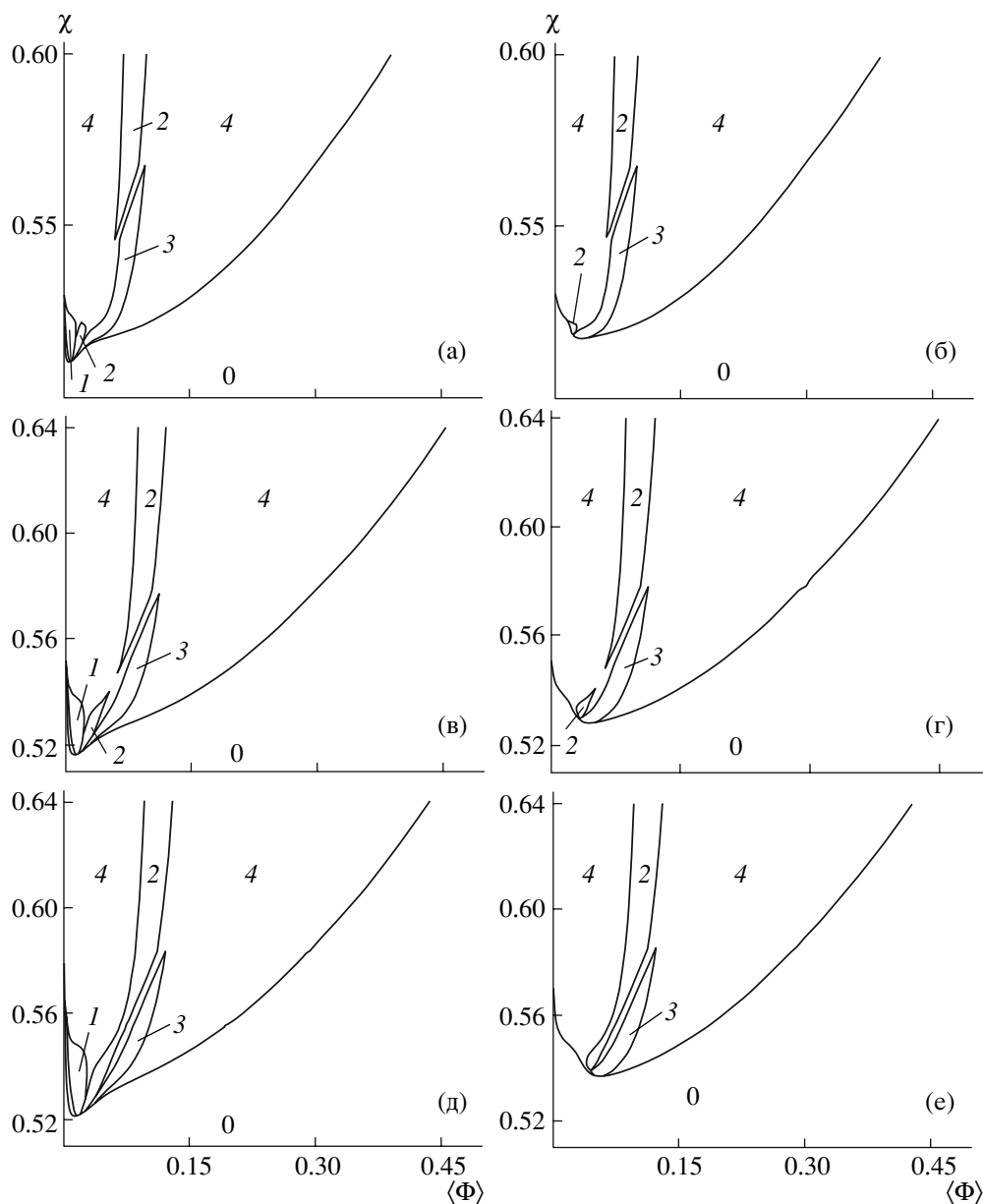


Рис. 5. Сравнение фазовых диаграмм растворов слабо заряженных полиэлектrolитных цепей при изменении доли заряженных звеньев f : $\kappa = 4$, $v/a^3 = 1$ и $f = 0.001$ (а, б), 0.002 (в, г), 0.003 (д, е). а, в, д – рассчитаны в приближении среднего поля; б, г, е – с учетом флуктуационных поправок.

граммах. Данный факт означает, что в указанной области полиэлектrolитный раствор сосуществует с чистым растворителем и, следовательно, возможно формирование полиэлектrolитных глобул, которые (как и в случае $\kappa = 4$) имеют триангулярную симметрию для $\chi > 0.62-0.63$ и неупорядоченную структуру для меньших χ .

Фазовые диаграммы для $\kappa = 8$ и различных значений флуктуационного параметра v/a^3 представлены на рис. 4. С изменением v/a^3 происходит переход от фазовой диаграммы, построенной в

приближении среднего поля (нет флуктуаций, $v/a^3 = 0$, рис. 4а), к фазовой диаграмме на рис. 4е. Заметим, что, как и ожидалось, учет флуктуаций влияет прежде всего на область малых значений $\langle \Phi \rangle$ фазовой диаграммы. Так, с увеличением v/a^3 область ламелярной фазы уменьшается и, когда значение параметра v/a^3 становится больше определенного значения (в случае $\kappa = 8$ это около 0.6), исчезает.

Следующий набор фазовых диаграмм (рис. 5) построен для $\kappa = 4$, $v/a^3 = 1$ и различных значений

доли заряженных звеньев f . Как видно, с уменьшением f существует такое значение этого параметра, при котором “коридор” триангулярной фазы (кривые 2) разделяется на две части. В области значений χ , внутри которой “коридор” имеет разрыв, микродоменная ОЦК-фаза сосуществует с чистым растворителем, следовательно, появляется возможность существования полиэлектrolитных глобул с ОЦК-симметрией. Отметим, что этот эффект не имеет флуктуационной природы и наблюдается также в приближении среднего поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом нашей работы является учет флуктуационных эффектов, позволивший проанализировать их влияние на фазовые диаграммы рассматриваемой системы.

По сравнению с фазовыми диаграммами, построенными в приближении среднего поля [17], полученные нами диаграммы имеют следующие существенные отличия: ламелярная фаза, существование которой на фазовых диаграммах предсказано в работе [17], оказывается лишь метастабильной по сравнению с триангулярной (эта фаза, однако, может стать стабильной с уменьшением флуктуационного параметра v/a^3); микрофазное расслоение для всех значений κ начинается при больших значениях χ ; возможно существование полиэлектrolитных глобул с неупорядоченной структурой.

В то же время наши результаты согласуются с полученными ранее [17] в следующем: существование областей микрофазного расслоения в регионах макрофазного разделения; существование “коридора” триангулярной фазы, окруженного широкими двухфазными областями; связь между макро- и микрофазным расслоением (микрофазное расслоение происходит в одной или даже двух сосуществующих фазах после макрофазного расслоения). Как и предполагалось [17], эти основные выводы не зависят от факта учета флуктуаций. Отметим, однако, что учет флуктуаций приводит к существенному уточнению формы и расположения фаз на фазовой диаграмме.

Необходимо отметить также важный эффект, частично обнаруженный уже в работе [17]. При определенных значениях параметров $v/a^3, f, \langle \Phi \rangle$ и

к на фазовых диаграммах появляются области, в которых фазы с различной симметрией и конечной концентрацией полимера ρ_0 сосуществуют с чистым растворителем. Для одной длинной полиэлектrolитной цепи наличие таких областей означает формирование полиэлектrolитной глобулы, концентрация звеньев в которой равна ρ_0 . (Условия существования таких одиночных глобул подробнее описаны в работах [5, 16, 25].) При этом суперкристаллическая симметрия глобул может быть любого типа, который рассмотрен в нашей статье, а именно неупорядоченной, ламелярной, триангулярной и объемно-центрированной кубической. Отметим, что существование глобул с неупорядоченной структурой возможно лишь благодаря флуктуационным эффектам, т.е. дополнительному многочастичному корреляционному притяжению звеньев полимера и контрионов. При достаточно больших значениях параметра несовместимости полимера и растворителя χ всегда существуют упорядоченные глобулы, в которых распределение плотности полимера имеет ту или иную кристаллическую симметрию.

Одним из интересных результатов проделанной работы является установление того факта, что в области небольших значений доли заряженных мономеров f возможно существование одиночных глобул с ОЦК-структурой. Они рассматриваются как некоторый аналог систем, описываемых в так называемой модели “ожерелья” [6], в том смысле, что в узлах ОЦК-решетки находится конденсированная фаза. Отметим, что этот результат остается верным и в приближении среднего поля, однако он не был обнаружен предыдущими исследователями. В то же время триангулярная фаза является некоторой аналогией раствора упорядоченных цилиндрических ЖК-глобул Хохлова [26]. При этом в отличие от одиночных цилиндрических глобул Хохлова их раствор может быть устойчив по отношению к капиллярным волновым флуктуациям из-за присутствия в системе контрионов, которые компенсируют неоднородности вектора напряженности электрического поля, и, следовательно, не должен распадаться на глобулы – “ожерелья”, как предполагалось в работе [27].

Автор выражает благодарность И.Я. Ерухому за поставленную задачу и многочисленные ценные замечания, а также М.В. Тамму за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
2. Khokhlov A.R., Nyrkova I.A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 5. P. 1493.
3. Barrat J.-L., Joanny J.-F. // *Adv. Chem Phys.* 1996. V. 94. P. 1.
4. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
5. Lifshitz I. M., Grosberg A. Y., Khokhlov A. R. // *Rev. Mod. Phys.* 1978. V. 50. № 3. P. 683.
6. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 6. P. 1964.
7. Aseyev V.O., Klenin S.I., Tenhu H., Grillo I., Geissler E. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 11. P. 3706.
8. Lee M.-J., Grenn M.M., Mikes F., Morawetz H. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 10. P. 4216.
9. Baigl D., Sferrazza M., Williams C.E. // *Europhys. Lett.* 2003. V. 62. № 1. P. 110.
10. Heitz C., Rawiso M., Francois J. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 7. P. 1635.
11. Lyulin A.V., Dunweg B., Borisov O.V., Darinskii A.A. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 10. P. 3264.
12. Limbach H., Holm C., Kremer K. // *Europhys. Lett.* 2002. V. 60. № 4. P. 566.
13. Limbach H., Holm C. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. № 32. P. 8041.
14. Борю В.Ю., Ерухимович И.Я. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1373.
15. Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 11. P. 3240.
16. Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 15. P. 3625.
17. Dormidontova E.E., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theory Simul.* 1994. V. 3. № 4. P. 661.
18. Fredrickson G.H., Helfand E. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 1. P. 697.
19. Добрынин А.В., Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 4. С. 1344.
20. Leibler L. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
21. Ерухимович И.Я. // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 9. С. 1950.
22. Alexander S., McTague J. // *Phys. Rev. Lett.* 1978. V. 41. № 10. P. 702.
23. Бразовский С.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 68. № 1. С. 175.
24. Бразовский С.А., Дзялошинский И.Е., Муратов А.Р. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 93. № 3. С. 1110.
25. Grosberg A.Yu., Erukhimovitch I.Ya., Shakhnovitch E.I. // *Biopolymers*. 1982. V. 21. № 12. P. 2413.
26. Khokhlov A.R. // *J. Phys. A*. 1980. V. 13. № 3. P. 979.
27. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. № 11. P. 1049.

Phase Diagrams of Polyelectrolyte Solutions in Poor Solvents and of Polyelectrolyte Globules with Allowance for Microphase Separation and Fluctuation Effects

A. V. Gritsevich

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: gritsev@polly.phys.msu.ru*

Abstract—Polyelectrolyte solutions in poor solvents have been studied in the weak crystallization approach with allowance made for fluctuation corrections calculated in terms of Brazovskii's approximation. Phase diagrams have been constructed, and the regions of stability of phases possessing various crystal symmetry and the regions, where macrophase separation takes place, have been determined. In contrast to the results obtained previously within the framework of the mean-field weak crystallization theory, it has been shown that the allowance for fluctuations leads to the refinement of the shape and configuration of phases in the phase diagram. In the region, where the fraction of charged chain units is small, globules characterized by the body-centered cubic structure may exist.

УДК 541.(64+49):546.722

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Fe^{2+} –ФЕНАНТРОЛИН В ОБЪЕМЕ ГИДРОГЕЛЯ¹

© 2008 г. Т. Е. Григорьев, Ким Хунг Нгуен, И. В. Скрыбина,
Е. Е. Махаева, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 21.02.2007 г.

Принята в печать 05.06.2007 г.

Изучено взаимодействие слабо сшитых гелей полиметакриловой кислоты и неионного геля на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола с ионами железа Fe^{2+} в водных растворах. Проведено сравнительное исследование конформационного состояния и абсорбционной способности гелей при взаимодействии с ионами железа и ферроина. Установлено, что ионы Fe^{2+} эффективно сорбируются как гелями полиметакриловой кислоты, так и гелями на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола. При этом гели полиметакриловой кислоты поджимаются, а неионные гели на основе N-винилкапролактама и N-винилимидазола набухают. При взаимодействии гелей с иммобилизованными ионами Fe^{2+} с фенантролином происходит эффективная абсорбция комплексона и образование комплексов Fe^{2+} –фенантролин в объеме геля, что индуцирует поджатие гелей. Взаимодействие гелей полиметакриловой кислоты с ферроином сопровождается абсорбцией комплекса, образованием трехкомпонентных комплексов и коллапсом геля. Эффективность образования трехкомпонентных комплексов в объеме геля не зависит от метода их получения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время благодаря совершенствованию и созданию новых технологий интенсивно развивается направление исследований, связанное с композитами и комплексами на основе сетчатых полимеров. Комплексообразование полимеров и металлов [1] – процесс, в результате которого ионы металлов соединяются с органическими функциональными группами посредством ионных, координационных связей и ион-дипольных взаимодействий с образованием органометаллических гибридов, обладающих интереснейшими свойствами. Не меньшее внимание уделяется и комплексам полимеров с органическими соединениями, поскольку они интересны как с точки зрения фундаментальных исследований (например, изучение коллапса полиэлектролитного геля, индуцированного взаимодействием с противоположно заряженным поверхностно активным веществом), так и с позиций прикладных

разработок. Полимеры, легированные красителями, находят применение в нелинейной оптике, флуоресценции, фотохромных и фоторефрактивных системах.

Введение “молекул-гостей” [2] в полимерную матрицу может быть проведено различными путями. Наиболее широко используются смеси функционально-активного соединения и полимера, при этом в смеси отсутствуют существенные межмолекулярные взаимодействия между “молекулами-гостями” и полимером. Такой способ приготовления функциональных материалов весьма дешев, но, к сожалению, обладает некоторыми недостатками (например, неконтролируемая агрегация молекул красителя в полимерной матрице). Другой способ связывания активных молекул с основной полимерной цепью посредством нековалентных межмолекулярных взаимодействий используется в супрамолекулярной химии.

В ряде работ [3, 4] исследуется взаимодействие полиэлектролитных гелей с противоположно заряженными водорастворимыми органическими красителями. В данном случае краситель эффективно сорбируется гелем и индуцирует его кол-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32878).

E-mail: timgrigo@polly.phys.msu.ru (Григорьев Тимофей Евгеньевич).

лапс. Гидрофобное взаимодействие между мономерными звеньями сетки и красителем, как и между молекулами красителя, приводит к агрегации ионов красителя в объеме геля. При этом свободная энергия комплексообразования в геле ниже, чем во внешнем растворе, поскольку заряды агрегатов красителя нейтрализуются иммобилизованными ионами сетки. В результате формируются комплексы с упорядоченной структурой.

Широкое распространение в аналитической химии для качественного и количественного определения элементов получили органические реагенты, способные образовывать хелатные комплексы с определенными ионами. Например, к этому классу относятся катионные комплексы N-гетероциклических соединений. В частности, комплексное соединение 1,10-фенантролина с сульфатом железа – ферроин, окрашенное в ярко-красный цвет, используется в качестве окислительно-восстановительного индикатора. Изучение особенностей образования и свойств хелатных соединений при их взаимодействии с полимером является весьма актуальной задачей, поскольку такие системы могут представлять интерес как активные элементы индикаторов. К настоящему времени отмечены лишь отдельные публикации в этом направлении. В частности, в работе [5] проанализировано влияние полиакриламида на скорость гидратации комплекса $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ в водном растворе. Авторы связывают изменение скорости гидратации со степенью связывания комплекса Fe^{2+} -фенантролин с полимерными цепями и, возможно, изменением структуры комплекса.

Цель настоящей работы – выявление основных закономерностей формирования комплексов органический реагент–ион металла в объеме слабо сшитого полимерного гидрогеля. Варьирование вида полимерных цепей сетки геля и методики получения комплексного соединения в объеме геля позволяет выделить основные типы взаимодействий, определяющие эффективность взаимодействия компонентов, структуру и стабильность образующихся комплексов. В работе рассматривается абсорбция ионов железа и комплексов Fe^{2+} -1,10-фенантролин полианионным гелем на основе полиметакриловой кислоты (**ПМАК**), и неионным гелем на основе сополимера N-винилимидазола (**ВИ**) и N-винилкапролактама (**ВК**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение гелей

Гели получали путем радикальной полимеризации в растворе в присутствии сшивателя N,N'-метилден-бис-акриламида (мольное отношение сшивателя и мономера равно 1 : 100). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин в эквимольном соотношении 4.4×10^{-3} моль/л.

Гели на основе метакрилата натрия (**МАК-На**) синтезировали в водной среде. Содержание МАК-На в реакционной смеси 10 и 20 мас. % для гелей ПМАК-1 и ПМАК-2 соответственно.

Гели на основе сополимера ВК–ВИ получали в изопропанол. Мольное отношение мономеров ВК : ВИ = 5 : 1. Содержание мономеров в реакционной смеси 25 мас. %.

Полученные гели отмывали в течение двух недель в дистиллированной воде. Долю полимера в геле характеризовали отношением массы высушенного геля m_{dr} к массе геля, набухшего в воде m_{sw} . Эта величина равна 0.012 для геля ПМАК-1, 0.037 для геля ПМАК-2 и 0.038 для геля ПВК–ПВИ.

Гели ПМАК выдерживали в растворах сульфата железа и FeSO_4 -1,10-фенантролин (1 : 3).

Учитывая, что двухвалентное железо является в водных растворах нестойким и быстро переходит в трехвалентную форму, в водные растворы FeSO_4 добавляли аскорбиновую кислоту, чтобы ионы железа находились в состоянии Fe^{2+} .

Для характеристики набухания гелей в растворах солей использовали параметр ϕ , равный отношению равновесной массы гелей после выдерживания их в солевых растворах к исходной массе гелей:

$$\phi = m_1/m_0$$

Спектрофотометрический метод определения абсорбированных гелем низкомолекулярных соединений

Для определения концентрации ионов Fe^{2+} в исследуемых растворах использовали метод спектроскопии. Оптическую плотность растворов определяли в видимой области спектра на спектрофотометре “Hewlett Packard 8452A”.

Ионы железа Fe^{2+} реагируют с 1,10-фенантролином с образованием растворимого в воде соединения красного цвета (ферроина). Интенсивность окраски раствора комплекса прямо пропорциональна концентрации ионов железа Fe^{2+} и не зависит от величины рН в интервале 2–9. Максимум светопоглощения наблюдался при 510 нм. Коэффициент экстинкции ферроина при 510 нм, полученный из зависимости оптической плотности от концентрации комплекса, равен 17200 л/(см моль).

Эффективность поглощения Fe^{2+} гелем θ характеризуется мольным отношением между поглощенными ионами Fe^{2+} Ψ и мономерным звеном полимерной сетки. Значение Ψ рассчитывается по формуле

$$\Psi = (M - DV_s \varepsilon^{-1}),$$

где M – исходное количество определяемого Fe^{2+} (моль), ε – коэффициент экстинкции раствора ферроина при 510 нм, V_s – объем раствора, D – оптическая плотность раствора после инкубации в нем геля.

Для определения концентрации железа в растворе в анализируемый раствор добавляли раствор фенантролина в трехкратном избытке по отношению к исходному содержанию сульфата железа, после чего проводили спектрофотометрические исследования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости относительной массы ϕ от исходной концентрации соли для гелей ПМАК, равновесно набухших в растворе сульфата железа. Концентрация сульфата железа выражена мольным отношением ионов железа к мономерным звеньям цепей сетки геля ($n = [Fe^{2+}] : [МАК]$). При всех исследованных значениях n наблюдается коллапс геля ПМАК: масса геля ПМАК-1 по сравнению с исходной массой уменьшилась в ~60 раз ($\phi = 0.02$) при $n = 0.5$ (исходная концентрация сульфата железа 0.0043 моль/л); масса гелей ПМАК-2 по сравнению с исходной массой уменьшилась почти в 10 раз ($\phi = 0.11$) при $n = 0.4$. Таким образом, взаимодействие гелей ПМАК с ионами Fe^{2+} приводит к коллапсу геля, амплитуда которого зависит от доли полимера в исходном геле: при увеличении содержания полимера в геле степень сжатия (амплитуда коллапса)

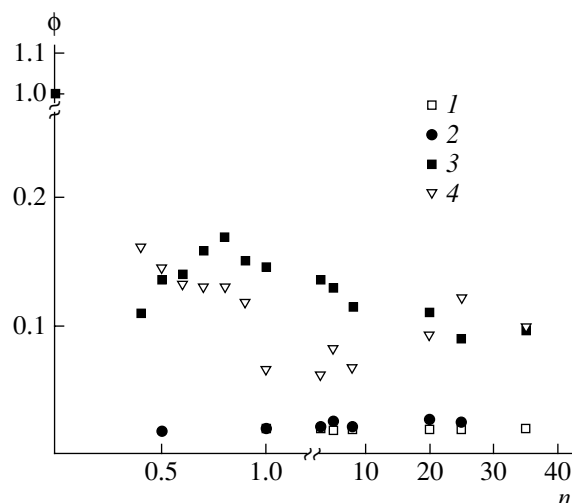


Рис. 1. Зависимость относительной массы геля ПМАК-1 (1, 2) и ПМАК-2 (3, 4) ϕ от n при инкубации в растворах сульфата железа (1, 3) и ферроина (2, 4).

геля уменьшается. Наблюдаемая картина изменения массы геля ПМАК характерна для полиэлектролитных гелей в растворах низкомолекулярных электролитов. Высокая степень набухания полиэлектролитных гидрогелей определяется именно зарядами полимерной сетки гидрогеля [6, 7]. При повышении концентрации соли в растворе увеличивается осмотическое давление ионов раствора и уменьшается избыточное осмотическое давление ионов сетки, вызывая сжатие полиэлектролитного геля [8–10]. В случае мультивалентных ионов происходит дополнительное сшивание полимерных цепей сетки геля за счет комплексообразования с ионами, абсорбированными в результате реакции обмена противоионов сетки и внешнего раствора.

Основной задачей настоящей работы является изучение комплексообразования слабо сшитых полимерных гелей с хелатным комплексом Fe^{2+} и 1,10-фенантролина – ферроином и сравнение основных параметров системы при взаимодействии геля с ионами железа и их комплексным соединением.

Зависимость относительной массы гелей ПМАК-1 и ПМАК-2, набухших до равновесия в растворах ферроина, от n (точки 2 и 4) приведена на рис. 1. Как и при инкубации гелей в растворах сульфата железа, при выдерживании в растворах комплекса наблюдается коллапс геля. Сравнение изменения массы гелей при инкубации в

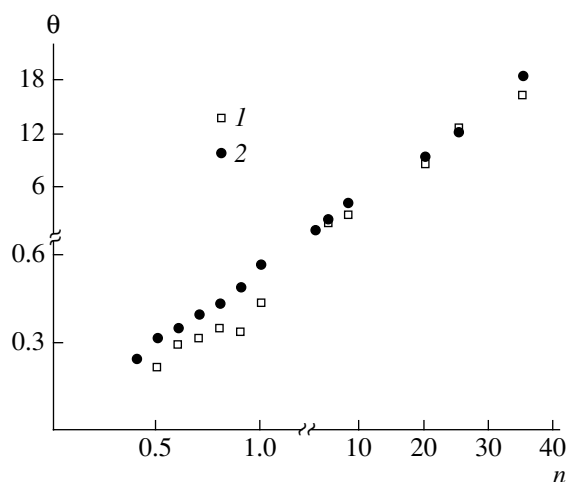


Рис. 2. Зависимость эффективности абсорбции ионов Fe^{2+} гелями ПМАК θ от n при инкубации в растворах сульфата железа (1) и ферроина (2).

растворах сульфата железа и ферроина показывает, что при $n < 0.5$ значения ϕ для гелей ПМАК-2 (точки 4) несколько больше, чем при инкубации геля в растворах сульфата железа (точки 3). При $0.5 < n < 20$ ϕ немного возрастает при увеличении концентрации сульфата железа. Наблюдаемое немонотонное поведение ϕ можно объяснить “перезарядкой” геля за счет абсорбции ионов железа, превышающей мольное отношение $[\text{Fe}^{2+}] : [\text{COO}^-] = 0.5$, т.е. количество Fe^{2+} , участвующих в нейтрализации карбоксигрупп ПМАК. Абсорбция гелем дополнительного количества ионов Fe^{2+} и, следовательно, SO_4^{2-} , приводит к росту осмотического давления и возвратному набуханию геля. При этом значения ϕ становятся несколько выше, чем в растворах ферроина. При $n > 20$ относительная масса гелей ПМАК-2 практически не зависит от концентрации ионов железа и ферроина. Для геля ПМАК-1 различие в значениях степени набухания при инкубации в растворах сульфата железа и ферроина не заметно, что связано с предельно малыми значениями ϕ , характерными для этого геля в исследуемых условиях.

Изменение массы гелей ПМАК при инкубации как в растворах сульфата железа, так и в растворах ферроина индуцируется абсорбцией ионов железа. На рис. 2 приведены зависимости эффективности абсорбции ионов Fe^{2+} гелями ПМАК от относительной концентрации n ионов железа Fe^{2+} . Эффективность абсорбции ионов железа выража-

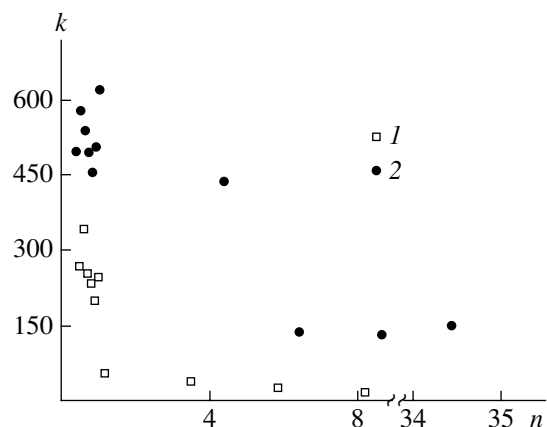


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения k от n при инкубации гелей ПМАК в растворах сульфата железа (1) и ферроина (2).

ли мольным отношением абсорбированных гелем ионов Fe^{2+} к звеньям МАК $\theta = [\text{Fe}^{2+}] : [\text{МАК}]$. Во всем исследованном интервале концентраций соли эффективность абсорбции ионов железа Fe^{2+} гелем увеличивается с ростом концентрации соли.

При взаимодействии геля ПМАК с уже образованными комплексами Fe^{2+} –фенантролин число абсорбированных комплексов, приходящихся на одно звено полимерной цепи, при $n < 1$ несколько выше (точки 2), что можно связать с дополнительными взаимодействиями. Возможно, таким дополнительным взаимодействием является гидрофобное взаимодействие.

Информативный параметр, характеризующий равновесное состояние системы, – коэффициент распределения ионов Fe^{2+} между раствором и гелем k . Коэффициент распределения вычисляли как отношение равновесных концентраций ионов Fe^{2+} в объеме геля c_{in} и во внешнем растворе c_{out} :

$$k = c_{\text{in}}/c_{\text{out}}$$

Во всем исследованном диапазоне концентраций сульфата железа (при всех значениях n) отмечены высокие значения k , что указывает на эффективную абсорбцию ионов железа и комплексов Fe^{2+} –фенантролин гелями ПМАК (рис. 3). В случае $n < 1$ для комплексов Fe^{2+} –фенантролин значения $k = 515 \pm 20$, для раствора сульфата железа при $n < 1$ величина $k = 240 \pm 10$. Таким образом, значения коэффициента распределения ионов железа выше при инкубации геля ПМАК в

растворе ферроина (Fe²⁺-фенантролин) по сравнению с k при инкубации геля ПМАК в растворе сульфата железа. Следовательно, комплексы лучше абсорбируются гелем. Здесь следует отметить, что при $n < 1$ значения k практически не зависят ни от концентрации ионов железа, ни от концентрации ферроина. Для больших n коэффициенты распределения ниже, что объясняется ограниченной абсорбционной способностью геля. Именно благодаря ограниченной абсорбционной способности рост концентрации FeSO₄ во внешнем растворе приводит к уменьшению коэффициента распределения.

С целью исследования устойчивости комплекса гель ПМАК-Fe²⁺-фенантролин были проведены две серии экспериментов. В первой серии гели с иммобилизованными ионами Fe²⁺ помещали в водный раствор фенантролина. Во второй стадии гели с иммобилизованными комплексами Fe²⁺-фенантролин помещали в воду. Отношение масс гель : раствор поддерживали равным 1 : 500.

После погружения гелей с иммобилизованными ионами железа в раствор фенантролина наблюдается поджатие гелей. Так, при мольном отношении [Fe²⁺] : [МАК⁻] < 1 масса гелей уменьшается на 40%. При этом происходит интенсивное окрашивание геля в характерный для ферроина красный цвет, что свидетельствует об образовании комплексов Fe²⁺-фенантролин в объеме геля.

При инкубации гелей ПМАК с иммобилизованным ферроином в воде масса гелей существенно не изменяется: значения m_1/m_0 близки к единице.

Количественная оценка равновесного распределения ферроина между гелем и раствором при инкубации гелей указывает, что лишь небольшая доля комплексов (около 0.1% при инкубации гелей ПМАК-Fe²⁺ в растворе фенантролина и 0.3% при выдерживании гелей ПМАК-ферроин в воде) находится во внешнем растворе. Такое поведение может быть вызвано электростатическим взаимодействием противоположно заряженных комплекса и мономерных звеньев геля.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что при взаимодействии полиэлектролитного геля с внутрикомплексным соединением, в котором центральный атом имеет заряд, противоположный заряду полиэлектроли-

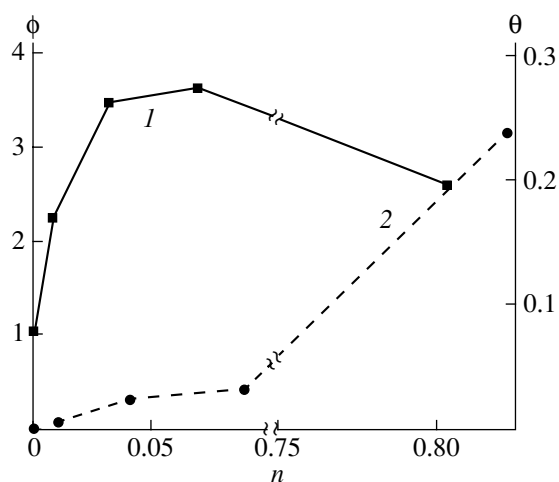


Рис. 4. Относительная масса геля ВК-ВИ ϕ при инкубации в растворе FeSO₄ (1) и степень абсорбции ионов железа θ (2) в зависимости от n .

та, формирование комплексов происходит в объеме геля, т.е. образуются трехкомпонентные комплексы (полимер-ион металла-органический реагент).

С целью изучения принципиальной возможности взаимодействия неионного геля с комплексным соединением и выявления основных движущих сил в системе проведено исследование взаимодействия неионного геля на основе сополимера ВК и ВИ. Известно, что ВК и ВИ проявляют высокую комплексообразующую способность с ионами переходных и благородных металлов [11, 12].

Гели ПВК-ВИ выдерживали в растворах сульфата железа (концентрацию соли варьировали в диапазоне 10⁻⁵-10⁻² моль/л) и далее в растворе фенантролина. При исследовании процессов комплексообразования в объеме неионного геля для выявления основных закономерностей влияния полимерных цепей на формирование хелатного комплекса был выбран диапазон концентраций соли значительно ниже, чем в случае полиэлектролитного геля.

На рис. 4 приведены зависимости равновесной относительной массы геля ПВК-ВИ и степени абсорбции ионов железа гелем от концентрации сульфата железа в растворе. Можно выделить два участка с различным поведением геля, которые находятся при концентрации сульфата железа выше и ниже 10⁻³ моль/л.

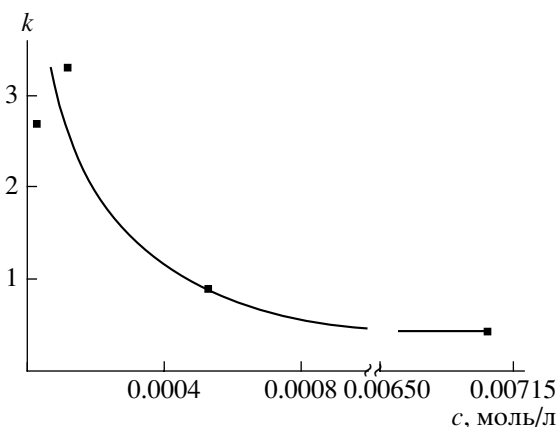


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения ионов железа между гелем ВК–ВИ и раствором k от равновесной концентрации сульфата железа в растворе.

При инкубации гелей в растворах с концентрациями соли ниже 10^{-3} моль/л увеличение концентрации сульфата железа приводит к росту массы гелей, т.е. происходит дополнительное набухание геля. При этом наблюдается абсорбция ионов железа гелем (рис. 4, кривая 2) за счет образования комплексов Fe^{2+} с третичным атомом азота имидазольного фрагмента и амидной группой сополимера. С целью анализа изменения эффективности абсорбции с ростом концентрации соли во внешнем растворе рассчитывали величину β , равную мольному отношению абсорбированных ионов железа к исходному их количеству в растворе. При концентрации соли ниже 10^{-3} моль/л $\beta = 0.8$. Коэффициенты распределения ионов железа между фазой геля и раствором ($k \sim 3$) свидетельствуют о концентрировании ионов Fe^{2+} в объеме геля (рис. 5).

Дополнительное набухание геля можно связать с концентрированием двухвалентных ионов в объеме неионного геля и объяснить следующим образом. Взаимодействие амидных и имидазольных групп с ионами Fe^{2+} ведет к увеличению плотности положительных зарядов на полимерной матрице, т.е. неионные полимерные цепи становятся “заряженными”. Осмотическое давление противоионов повышается, и вклад электростатических сил отталкивания возрастает, что приводит к значительному увеличению объема геля.

Анализ коэффициентов распределения показывает, что в отличие от системы гель ПМАК– Fe^{2+} в данном случае значения k невелики (на два

порядка меньше, чем значения k , характерные для гелей ПМАК) и являются функцией концентрации сульфата железа: уменьшаются с ростом концентрации соли. При концентрациях сульфата железа выше 0.5 ммоль/л значение $k < 1$, т.е. концентрация Fe^{2+} в объеме геля становится меньше, чем во внешнем растворе. При этом отмечается изменение зависимости равновесной относительной массы геля ПВК–ВИ (рис. 4, кривая 1) от концентрации сульфата железа.

При концентрациях соли выше 10^{-3} моль/л в исследованном интервале концентраций степень набухания геля незначительно уменьшается с повышением концентрации FeSO_4 . Максимальная величина отношения равновесной и исходной массы геля достигает 3.5. Однако, как следует из результатов анализа спектров поглощения, количество поглощенных ионов Fe^{2+} (а, следовательно, и осмотическое давление противоионов) непрерывно возрастает с увеличением концентрации соли во внешнем растворе (рис. 4). Величина β уменьшается и приближается к 0.3. Таким образом, повышение количества абсорбированных ионов Fe^{2+} и SO_4^{2-} не приводит к дополнительному набуханию геля. Эти два факта не противоречат друг другу при условии, что в данном случае (при высоких концентрациях соли и, следовательно, высоких значениях осмотического давления) растяжение цепей полимерной сетки геля приблизилось к предельному и(или) увеличение концентрации FeSO_4 во внешнем растворе превышает абсорбционную способность геля, что приводит к выравниванию концентраций соли (и осмотического давления ионов) во внешнем растворе и геле. Учитывая, что значения коэффициента распределения меньше единицы при концентрации сульфата железа выше 0.5 ммоль/л, наблюдаемое поведение системы можно объяснить ограниченной абсорбционной способностью геля, следствием чего является выравнивание и последующее превышение концентраций соли во внешнем растворе. Изменение баланса концентрации соли во внешнем растворе и геле индуцирует уменьшение степени набухания геля. Ограниченная абсорбционная способность геля в свою очередь, возможно, связана с достижением предельного растяжения цепей полимерной сетки геля.

Актуальным вопросом настоящего исследования является конкурентоспособность реакций

комплексообразования Fe^{2+} с амидными и имидазольными группами полимерных цепей сетки геля и фенантролином в объеме геля. С целью определения возможности комплексообразования Fe^{2+} и фенантролина в объеме неионного геля ПВК–ВИ с иммобилизованными ионами железа образцы гелей помещали в водные растворы фенантролина (0.005 моль/л) и выдерживали до равновесия, после чего анализировали изменение массы гелей и распределение комплексов Fe^{2+} -фенантролин между объемом геля и внешним раствором. Инкубация гелей ПВК–ВИ с иммобилизованными ионами железа Fe^{2+} в водном растворе фенантролина (5.5 ммоль/л) сопровождалась окрашиванием геля в красный цвет, характерный для ферроина, что указывает на образование комплекса Fe^{2+} -фенантролин в его объеме.

На рис. 6 (кривая 1) приведено отношение массы геля с иммобилизованными ионами железа после взаимодействия с фенантролином к его массе до взаимодействия в зависимости от равновесного состава геля n_1 (n_1 – количество абсорбированных ионов железа, приходящихся на мономерное звено полимерной сетки геля после выдерживания геля с иммобилизованными ионами железа в растворе фенантролина). Полученные результаты показывают, что при погружении геля ПВК–ВИ в раствор фенантролина наблюдается поджатие геля. Уменьшение массы геля можно объяснить взаимодействием гидрофобных фрагментов полимерных цепей и молекул фенантролина и, следовательно, усилением гидрофобных взаимодействий в полимерной сетке. При инкубации в растворе фенантролина геля с иммобилизованными ионами железа изменение массы геля является функцией количества абсорбированных ионов Fe^{2+} . При малых значениях n_1 гель поджимается, однако поджатие геля постепенно уменьшается (отношение m_2/m_1 растет) по мере увеличения содержания ионов железа в геле, и при $n_1 \sim 0.2$ равновесная масса геля уже в 1.3 раза выше исходной.

При этом ионы железа практически не вымываются из объема геля, о чем свидетельствуют значения α – отношения числа ионов железа в геле после и до погружения в раствор фенантролина, близкие к единице (рис. 6, кривая 2). Таким образом, инкубация неионного геля с иммобилизованными ионами железа в растворе фенантролина приводит к образованию ферроина в объеме геля.

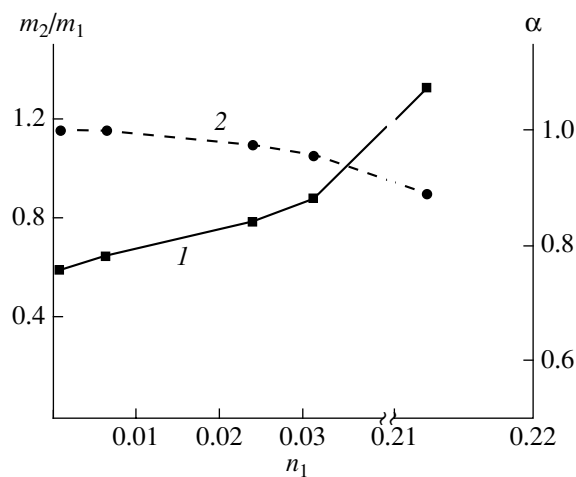


Рис. 6. Отношение массы геля ВК–ВИ с иммобилизованными ионами железа после инкубации в растворе фенантролина к его массе до инкубации m_2/m_1 (1) и отношение числа ионов железа в геле после и до погружения в раствор фенантролина α (2) в зависимости от n_1 .

Исследование взаимодействия неионного геля на основе ВК и ВИ с ионами железа в водных средах показало, что в результате этого взаимодействия наблюдается эффективная абсорбция Fe^{2+} гелем с последующим формированием хелатных комплексов и дополнительным набуханием геля. Последний эффект отличает поведение неионного геля от полиэлектролитного, когда абсорбция мультивалентных ионов индуцирует поджатие геля. Инкубация гелей с иммобилизованными ионами железа в растворах фенантролина сопровождается образованием комплексов Fe^{2+} -фенантролин в объеме геля, что представляет весьма привлекательным для разработки сенсорных устройств на основе таких систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varghese S., Lele A.K., Srinivas D., Mashelkar R.A. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 23. P. 5368.
2. Priimagi A., Cattaneo S., Ras R.H.A., Valkama S., Ikkala O., Kauranen M. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 23. P. 5798.
3. Jeon C.H., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 12. P. 1209.
4. Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 13. P. 3238.
5. Burrows H.D., Ige J., Oyewumi L.O. // React. Kinet. Catal. Lett. 1991. V. 44. № 2. P. 483.

6. Baker J.P., Hong L.H., Blanch H.W., Prausnitz J.M. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 6. P. 1446.
7. Katayama S., Myoga A., Akahori Y. // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 11. P. 4698.
8. Василевская В.В., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед. А*. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
9. Khokhlov A.R., Starodubtzev C.G., Vasilevskaya V.V. // *Adv. Polym. Sci.* 1993. V. 109. P. 123.
10. Ohmine I., Tanaka T. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
11. Pekel N., Savas H., Güven O. // *Colloid Polym. Sci.* 2002. V. 280. № 1. P. 46.
12. Rivas B.L., Maturana H.A., Jesús Molina M., Gómez-Antón M.R., Piérola I.F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1998. V. 67. № 6. P. 1109.

Formation of Fe²⁺–Phenanthroline Complexes in the Volume of Hydrogel

T. E. Grigor'ev, Kim Hung Nguen, I. V. Skryabina,
E. E. Makhaeva, and A. R. Khokhlov

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: timgrigo@polly.phys.msu.ru*

Abstract—The interaction of weakly crosslinked gels of poly(methacrylic acid) and a nonionic gel on the basis of N-vinylcaprolactam and N-vinylimidazole with Fe²⁺ ions in aqueous solutions has been studied. A comparative study of the conformational state and of the absorption ability of the gels for their interaction with iron and ferrioxalate ions has been performed. It has been shown that Fe²⁺ ions are efficiently absorbed by both poly(methacrylic acid) gels and the gels based on N-vinylcaprolactam and N-vinylimidazole. In this case, the poly(methacrylic acid) gels undergo contraction, while nonionic gels derived from N-vinylcaprolactam and N-vinylimidazole experience swelling. During the interaction of gels containing immobilized Fe²⁺ ions with phenanthroline, the efficient absorption of the complex and the formation of Fe²⁺–phenanthroline complexes in the gel volume take place, thus inducing the contraction of gels. The interaction of poly(methacrylic acid) gels with ferrioxalate is accompanied by the absorption of the complex, the formation of the tertiary complexes, and the collapse of the gel. The efficiency of formation of tertiary complexes in the gel volume is independent of their preparation procedure.

УДК 541.64:539.2

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ И ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ СОВМЕСТНОЙ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНО- И ДИИЗОЦИАНАТОВ

© 2008 г. Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак, Г. В. Малков, Я. И. Эстрин, Э. Р. Бадамшина

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 27.12.2006 г.

Принята в печать 28.03.2007 г.

Предложен новый подход к дизайну сверхразветвленных полимеров – совместная циклотримеризация моно- и диизоцианатов. Рассмотрена кинетическая схема синтеза сверхразветвленных полиизоциануратов и выполнен расчет с применением математического аппарата производящих функций. Получены новые теоретические зависимости, позволяющие прогнозировать критическую конверсию, изменение структурных и молекулярно-массовых параметров сверхразветвленных полиизоциануратов по ходу реакции в зависимости от исходного соотношения моно- и диизоцианатов и от относительной реакционной способности изоцианатных групп.

Сверхразветвленные полимеры – активно развивающийся в последние десятилетия класс несшитых трехмерных полимеров, обладающих рядом уникальных свойств по сравнению с их линейными аналогами, в частности низкой вязкостью растворов и расплавов, хорошей растворимостью. Кроме того, сверхразветвленные полимеры характеризуются наличием в своем составе большого количества концевых функциональных групп, что делает возможной дальнейшую модификацию этих полимеров для придания свойств, требуемых для создания различного рода материалов на их основе [1].

Одним из наиболее часто используемых способов синтеза сверхразветвленных полимеров является полиприсоединение или поликонденсация мономеров типа AB_n ($n \geq 2$), содержащих группы А и В, способные взаимодействовать только друг с другом. Другой, менее распространенный способ синтеза сверхразветвленных полимеров – сополимеризация би- и полифункциональных соединений с прекращением реакции вблизи точки гелеобразования. В последнее время опубликован ряд работ по синтезу сверхразветвленных полимеров путем циклотримеризации и социкло-тримеризации алкинов [2–4]. Но следует отме-

тить, что среди многочисленных работ по синтезу разнообразных сверхразветвленных полимеров и дендримеров, обобщенных в ряде подробных обзоров [5–10], отсутствуют данные по синтезу сверхразветвленных полимеров путем циклотримеризации изоцианатов.

Нами предлагается новый подход к дизайну сверхразветвленных полимеров – совместная циклотримеризация ди- и моноизоцианатов.

Процесс циклотримеризации диизоцианатов характеризуется тем, что исходный мономер бифункционален, однако каждый акт роста цепи, в котором принимают участие одновременно три изоцианатные группы, принадлежащие разным молекулам, приводит к возрастанию функциональности образующихся продуктов на единицу – от исходного бифункционального мономера до трехфункционального изоциануратного циклического тримера, тетрафункционального бициклического пентамера и т.д. (рис. 1).

Поскольку все концевые группы способны реагировать друг с другом (в отличие от системы типа AB_n), уже при 50%-ной конверсии изоцианатных групп диизоцианата теоретически должно начинаться гелеобразование. Образующийся до точки геля продукт можно рассматривать как сверхразветвленный олигомер, при этом относи-

E-mail: gmalkov@icp.ac.ru (Малков Георгий Васильевич).

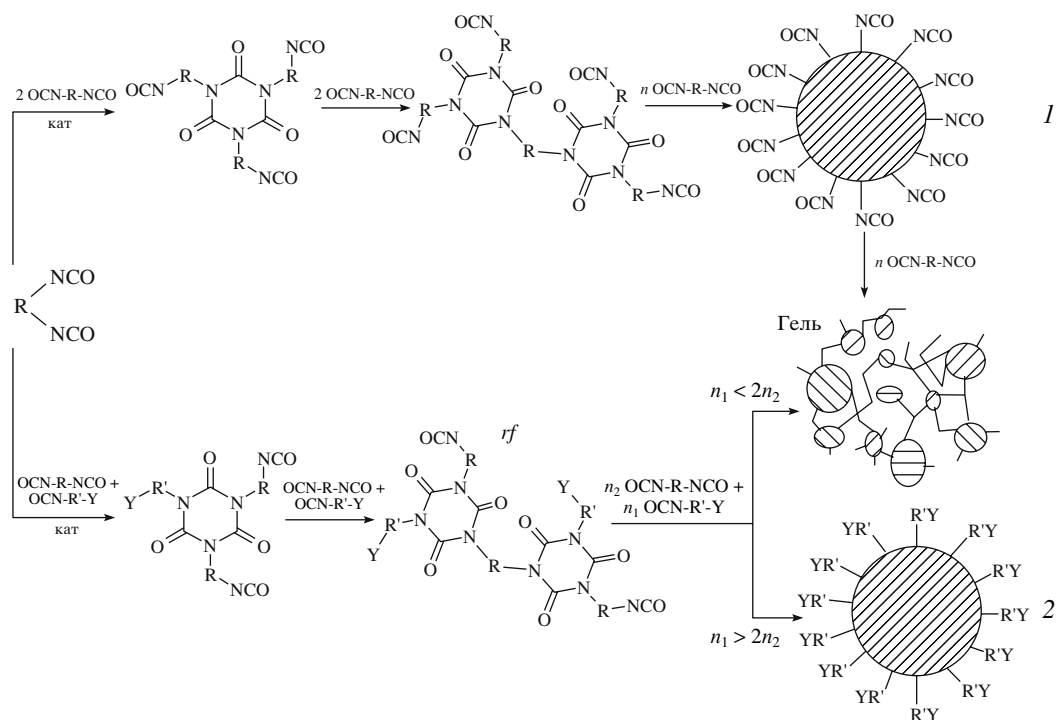


Рис. 1. Схема образования сверхразветвленных полиизоциануратов. R, R' – алкил, арил, алкил-арил; Y – функциональные группы, не реагирующие с изоцианатной группой. Здесь n_1 – мольная доля моноизоцианата; n_2 – мольная доля диизоцианата. 1 – циклотримеризация диизоцианата, 2 – социклотримеризация моно- и диизоцианатов.

тельное содержание исходного диизоцианата и n -меров в реакционной смеси на этой стадии близко к статистическому. Полученная таким образом реакционная смесь либо непосредственно, либо после блокирования концевых изоцианатных групп является прекурсором для получения сшитых полимеров – полиизоциануратов (ПИЦ). Они обладают высокой термо- и огнестойкостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред и органических растворителей, атмосферной и радиационной стойкостью, высокой адгезией к разнообразным подложкам и хорошими электроизоляционными свойствами.

При предлагаемом нами подходе к синтезу новых сверхразветвленных ПИЦ путем социклотримеризации моно- и диизоцианатов происходит понижение исходной функциональности f . В зависимости от соотношения их концентраций функциональность может меняться в пределах 1–2. Это должно привести к замедленному росту функциональности реакционной смеси, сдвигу точки гелеобразования в область более высокой конверсии изоцианатных групп вплоть до 100% (рис. 1, при $n_1 > 2n_2$) и соответственно повышению

ММ сверхразветвленного ПИЦ, образующегося до точки геля. При этом наличие моноизоцианата способствует образованию линейных или концевых фрагментов полимерной молекулы.

Результаты исследований реакции циклотримеризации и социклотримеризации различных диизоцианатов обобщены в ряде обзоров [11–13]. Следует отметить, что большинство опубликованных работ посвящено подбору катализаторов и изучению их влияния на кинетику циклотримеризации диизоцианатов. В них высказываются предположения о механизме этой реакции. При исследовании социклотримеризации моно- и диизоцианатов [14–20] основной акцент сделан на изучении кинетических закономерностей реакции, определении состава социклотримеров, в некоторых случаях установлены молекулярно-массовые характеристики и некоторые физико-механические свойства ПИЦ. Однако до настоящего времени никто не ставил целью изучение структуры и свойств полимеров, формирующихся до точки геля при совместной циклотримеризации моно- и диизоцианатов, а сам процесс не рассматривался как способ синтеза сверхраз-

ветвленных полимеров. Анализ такого рода систем, нетривиальных в теоретическом и экспериментальном аспектах, в настоящее время отсутствует.

Цель настоящей работы – расчет точки гелеобразования и некоторых топологически значимых структурных и молекулярно-массовых параметров сверхразветвленных полиизоциануратов, образующихся в процессах циклотримеризации и социклотримеризации изоцианатов.

ИСХОДНАЯ МОДЕЛЬ

Реакционная способность изоцианатных групп изоцианатов, участвующих в реакции социклотримеризации, может быть близка, как для пары 1,6-гексаметилендиизоцианат–1-хлоргексаметилен-6-изоцианат (**ХГМИ**) [14–16], так и отличаться, как для пары ароматический 2,4-толуиленидиизоцианат–алифатический ХГМИ. В связи с этим для реакции социклотримеризации моно- и диизоцианатов при разной реакционной способности всех групп NCO даже без учета влияния заместителей можно насчитать 10 констант скорости реакции, а если принимать во внимание еще изменение реакционной способности второй изоцианатной группы диизоцианата после того, как прореагировала первая (это особенно ярко проявляется для ароматических диизоцианатов [21]), то количество констант скорости возрастает до 35 (рис. 2). Само собой разумеется, что решить систему кинетических уравнений для последнего случая практически невозможно, поэтому сделано допущение о постоянстве реакционной способности изоцианатных групп.

В простейшем варианте общая схема социклотримеризации моно- и диизоцианатов с разной реакционной способностью групп NCO и без учета эффекта замещения выражается следующим образом:

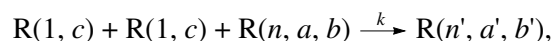
Циклотримеризация трех молекул монофункциональных мономеров:



($k = k_{ccc}$).

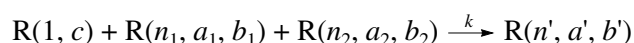
Социклотримеризация двух молекул монофункционального мономера и одной молекулы

m_i -функционального мономера и(или) олигомера:



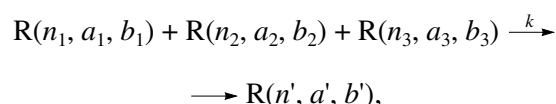
где $n' = n + 2$, $a' = a - 1$, $b' = b$ и $k = k_{acc}$ или $a' = a$, $b' = b - 1$ и $k = k_{bcc}$.

Социклотримеризация одной молекулы монофункционального мономера и двух молекул m_i -функциональных мономеров и(или) олигомеров:



Здесь $n' = n_1 + n_2 + 1$, $a' = a_1 + a_2 - 2$, $b' = b_1 + b_2$, $k = k_{aac}$, или $a' = a_1 + a_2 - 1$, $b' = b_1 + b_2 - 1$, $k = k_{abc}$, или $a' = a_1 + a_2$, $b' = b_1 + b_2 - 2$, $k = k_{bbc}$.

Социклотримеризация трех молекул m_i -функциональных мономеров и(или) олигомеров:



где $n' = n_1 + n_2 + n_3$, $a' = \Sigma a - 3$, $b' = \Sigma b$, $k = k_{aaa}$, или $a' = \Sigma a - 2$, $b' = \Sigma b - 1$, $k = k_{aab}$, или $a' = \Sigma a - 1$, $b' = \Sigma b - 2$, $k = k_{abb}$, или $a' = \Sigma a$, $b' = \Sigma b - 3$, $k = k_{bbb}$. Здесь и далее $R(n, a, b)$ – m_i -функциональный мономер или олигомер и его концентрация; n – число звеньев в макромолекуле, причем $n = 1, 3, 5, \dots$; m_i – функциональность олигомера, причем $m_i = a_i + b_i$; a – число изоцианатных групп А-типа (с реакционной способностью, условно принимаемой за a), $a = 0, 1, 2, \dots$; b – число изоцианатных групп В-типа (с реакционной способностью, условно принимаемой за b), $b = 0, 1, 2, \dots$; $R(1, c)$ – исходный монофункциональный изоцианат и его концентрация, причем c характеризует тип функциональной группы, а не их число, поскольку в $R(1, c)$ всегда всего одна изоцианатная С-группа, т.е. $c = 1$; k_{aaa} , k_{aab} , k_{abb} и т.д. – соответствующие кинетические константы, которые определяются реакционной способностью реагирующих групп NCO, тройной индекс соответствует типу участвующих в реакции групп: С + С + С – k_{ccc} , С + В + В – k_{bcc} , А + В + С – k_{abc} и т.д.

Очевидно, что эта схема не отражает кинетику процесса в узком смысле (конверсия во времени), но характеризует структурную кинетику (параметры структуры как функция конверсии).

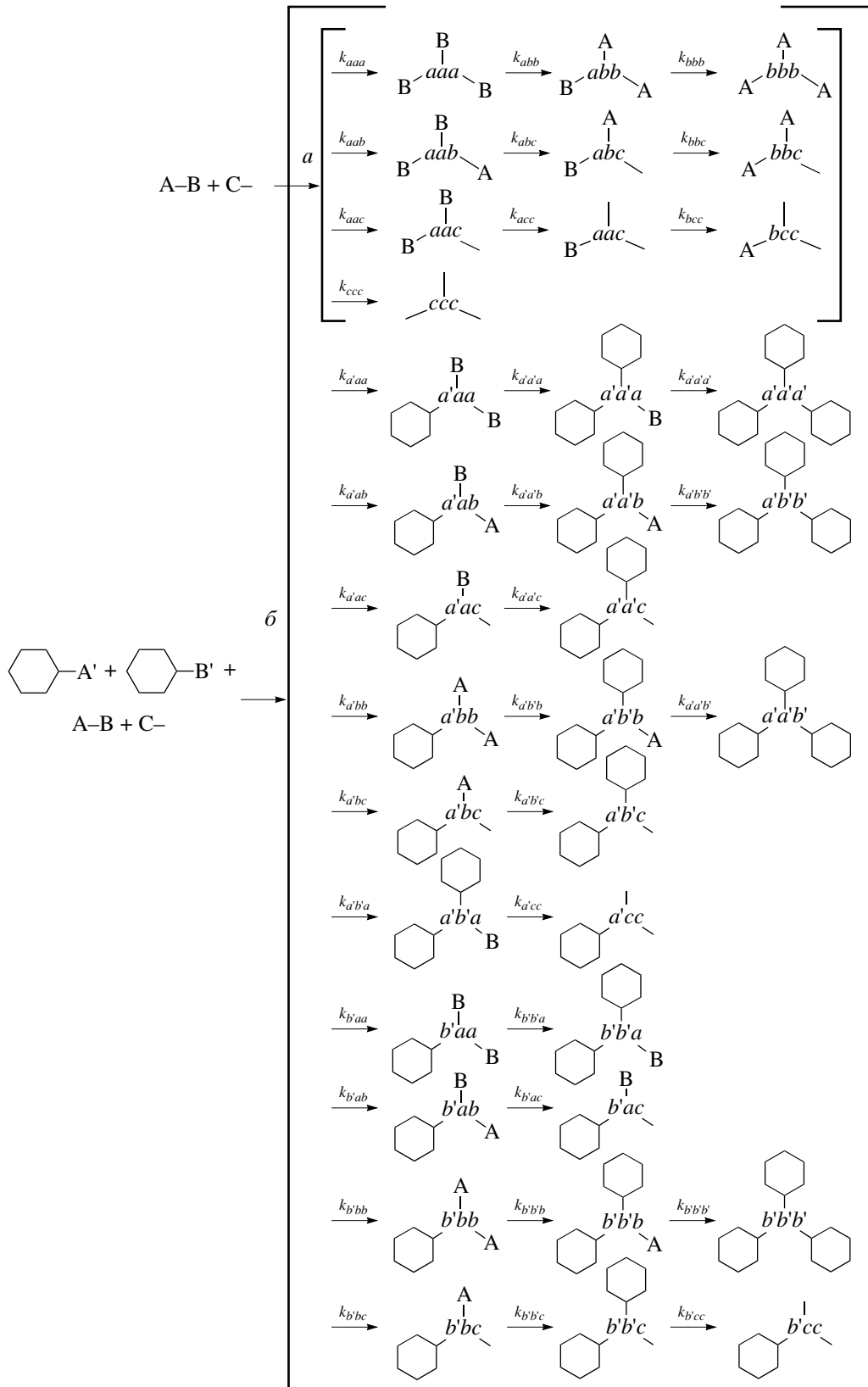


Рис. 2. Кинетическая схема изоциануратообразования. а – социклотримеризация моно- и диизоцианатов при различной реакционной способности групп NCO типа А, В и С; б – социклотримеризация моно- и диизоцианатов с участием олигомеров, при различной реакционной способности групп NCO типа А, В, С, А' и В'. Тип и реакционная способность изоцианатной группы в олигомере изменились (А в А', В в В') после того как одна из групп диизоцианата вступила в реакцию социклотримеризации (соответственно В или А).

Чтобы учесть разную реакционную способность групп NCO, нужно вспомнить, что хотя каталитическая реакция циклотримеризации изоцианатов подчиняется закону первого порядка, ее можно представить как тримолекулярную в некотором фиктивном времени. Известно, что вне зависимости от химических особенностей механизма любой реакции ее можно представить как n -малекулярную в некотором фиктивном времени [22], где n – число реагентов, участвующих в реакции. Вопрос о том, что сложный механизм реакции может препятствовать формулированию кинетических уравнений, по-видимому, впервые поставлен в работе [23]. В качестве разрешения проблемы авторы предложили вместо времени, как независимой переменной, использовать конверсию. По сути, это и есть фиктивное время.

С учетом допущения аддитивности свободной энергии активации, т.е. в предположении, что константу скорости k_{abc} реакции $A + B + C$ можно выразить как

$$k_{abc} = k_a k_b k_c,$$

имеем

$$F = k_a A + k_b B + k_c C$$

$$\frac{dR(1, 1)}{dt} = -k_c R(1, 1) F^2$$

$$\frac{dR(1, 1, 1)}{dt} = -(k_a + k_b) R(1, 1, 1) F^2$$

$$\frac{dR(3, 0, 0)}{dt} = \frac{1}{3} k_c^3 R(1, 1)^3$$

$$\frac{dR(3, 1, 0)}{dt} =$$

$$= k_b R(1, 1, 1) k_c^2 R(1, 1)^2 - k_a R(3, 1, 0) F^2$$

$$\frac{dR(3, 0, 1)}{dt} =$$

$$= k_a R(1, 1, 1) k_c^2 R(1, 1)^2 - k_b R(3, 0, 1) F^2$$

$$\frac{dR(3, 2, 0)}{dt} =$$

$$= k_b^2 R(1, 1, 1)^2 k_c R(1, 1) - 2k_a R(3, 2, 0) F^2$$

$$\frac{dR(3, 0, 2)}{dt} =$$

$$= k_a^2 R(1, 1, 1)^2 k_c R(1, 1) - 2k_b R(3, 0, 2) F^2$$

$$\frac{dR(3, 1, 1)}{dt} = (k_a + k_b) R(1, 1, 1)^2 k_c R(1, 1) -$$

$$- (k_a + k_b) R(3, 1, 1) F^2$$

$$\frac{dR(3, 3, 0)}{dt} = \frac{1}{3} k_b^3 R(1, 1, 1)^3 - 3k_a R(3, 3, 0) F^2$$

$$\frac{dR(3, 2, 1)}{dt} =$$

$$= \frac{1}{3} (k_a + k_b^2) R(1, 1, 1)^3 - (2k_a + k_b) R(3, 2, 1) F^2$$

$$\frac{dR(3, 1, 2)}{dt} =$$

$$= \frac{1}{3} (k_a^2 + k_b) R(1, 1, 1)^3 - (k_a + 2k_b) R(3, 1, 2) F^2$$

$$\frac{dR(3, 0, 3)}{dt} = \frac{1}{3} k_a^3 R(1, 1, 1)^3 - 3k_b R(3, 0, 3) F^2$$

и т.д.

В общем, для $n \geq 3$ в $R(n, a, b)$ кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{dR(n, a, b)}{dt} = -(ak_a + bk_b) R(n, a, b) F^2 +$$

$$+ k_c^2 R(1, c)^2 (k_a(a+1) R(n-2, a+1, b) +$$

$$+ k_b(b+1) R(n-2, a, b+1)) +$$

$$+ \frac{1}{2} k_c R(1, c) \left\{ k_a^2 (a+2)^2 \sum_{i=1}^{n-2} R(i, a+2, b) \times \right.$$

$$\left. \times R(n-i-1, a+2, b) \right\} +$$

$$+ \frac{1}{2} k_c R(1, c) \left\{ k_a k_b (a+1)(b+1) \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{i=1}^{n-2} R(i, a+1, b+1) R(n-i-1, a+1, b+1) \right\} +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} k_c R(1, c) \left\{ k_b^2 (b+2)^2 \times \right. \\
& \times \sum_{i=1}^{n-2} R(i, a, b+2) R(n-i-1, a, b+2) \left. \right\} + \quad (1) \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{n-2n-i-1} \sum_{j=1}^{n-2n-i-1} k_a^3 (a+3)^3 R(i, a+3, b) \times \\
& \times R(j, a+3, b) R(n-i-j, a+3, b) + \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{n-2n-i-1} \sum_{j=1}^{n-2n-i-1} k_a^2 k_b (a+2)^2 (b+1) R(i, a+2, b+1) \times \\
& \times R(j, a+2, b+1) R(n-i-j, a+2, b+1) + \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{n-2n-i-1} \sum_{j=1}^{n-2n-i-1} k_a k_b^2 (a+1) (b+2)^2 R(i, a+1, b+2) \times \\
& \times R(j, a+1, b+2) R(n-i-j, a+1, b+2) + \\
& + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{n-2n-i-1} \sum_{j=1}^{n-2n-i-1} k_b^3 (b+3)^3 R(i, a, b+3) \times \\
& \times R(j, a, b+3) R(n-i-j, a, b+3)
\end{aligned}$$

РАСЧЕТНЫЙ АППАРАТ

Системы с большим количеством дифференциальных уравнений могут быть решены только в свернутом виде. Наиболее простым является способ с использованием производящих функций

$$\partial \Phi(s, q, r) = \sum_{n, a, b} s^n q^a r^b R(n, a, b),$$

где s, q и r – произвольные переменные.

Применение этого метода позволяет трансформировать уравнение (1) в систему уравнений

$$\begin{aligned}
\frac{dR(1, c)}{dt} &= -k_c R(1, c) [k_c R(1, c) + k_a A + k_b B]^2 \\
\frac{\partial \Phi(s, q, r)}{\partial t} &= - \left[k_a q \frac{\partial \Phi}{\partial q} + k_b r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right] \times \\
&\times [k_c R(1, c) + k_a A + k_b B]^2 + \\
&+ \frac{1}{3} \left[k_c s R(1, c) + k_a \frac{\partial \Phi}{\partial q} + k_b \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right]^3
\end{aligned} \quad (2)$$

с начальными условиями $R(1, c) = C_0$; $\Phi(1, 1, 1) = sqrA_0$; $A_0 = B_0$; $A_0 + C_0 = N_0$, где A_0, B_0, C_0 – начальные концентрации групп NCO типа А, В и С соответственно (г-экв/л); N_0 – начальная суммарная концентрация моно- и диизоцианатов (моль/л); k_a, k_b, k_c – компоненты соответствующих кинетических констант.

От системы (2) переходим к системе (3) для моментов производящей функции:

$$R(1, c) = C$$

$$\Phi(1, 1, 1) = N - C$$

$$\frac{\partial \Phi(1, 1, 1)}{\partial s} \equiv \Phi_s = M - C$$

$$\frac{\partial \Phi(1, 1, 1)}{\partial q} \equiv \Phi_q = A$$

$$\frac{\partial \Phi(1, 1, 1)}{\partial r} \equiv \Phi_r = B$$

Здесь M – суммарная концентрация полимера и мономеров (моль/л) и равна N_0 ; $M - C$ – концентрация полимера (моль/л); A, B, C – концентрации групп NCO типа А, В и С соответственно (г-экв/л); N – суммарная концентрация моно- и диизоцианатов (моль/л).

Отсюда можно рассчитать среднечисленные степень полимеризации P_n и функциональность f_n :

$$P_n = \Phi_s / \Phi(1, 1, 1) = (M - C) / (N - C)$$

$$f_n = (\Phi_q + \Phi_r) / \Phi(1, 1, 1) = (A + B) / (N - C)$$

Вторые моменты производящей функции

$$\frac{\partial^2 \Phi(1, 1, 1)}{\partial i \partial j} \equiv \Phi_{ij}$$

($i, j = s, q, r$) позволяют найти средневесовые степень полимеризации P_w и функциональность f_w :

$$P_w = \frac{\Phi_{ss}}{\Phi_s} + 1$$

$$f_w = \frac{\Phi_{qq} + 2\Phi_{qr} + \Phi_{rr}}{\Phi_q + \Phi_r} + 1$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_c C (k_a A + k_b B + k_c C)^2$$

$$\frac{d\Phi(1, 1, 1)}{dt} = -(k_a A + k_b B)(k_a A + k_b B + k_c C)^2 +$$

$$+ \frac{1}{3}(k_a A + k_b B + k_c C)^3$$

$$\frac{d\Phi_s}{dt} = k_c C(k_a A + k_b B + k_c C)^2$$

$$\frac{d\Phi_q}{dt} = -k_a A(k_a A + k_b B + k_c C)^2$$

$$\frac{d\Phi_r}{dt} = -k_b B(k_a A + k_b B + k_c C)^2$$

$$\frac{d\Phi_{ss}}{dt} = 2[k_c C + k_a \Phi_{sq} + k_b \Phi_{sr}]^2 \times$$

$$\times [k_c C + k_a A + k_b B]$$

$$\frac{d\Phi_{sq}}{dt} = -k_a \Phi_{sq}[k_c C + k_a A + k_b B]^2 +$$

$$+ 2[k_c C + k_a \Phi_{sq} + k_b \Phi_{sr}][k_c C + k_a A + k_b B] \times$$

$$\times (k_a \Phi_{qq} + k_b \Phi_{qr})$$

$$\frac{d\Phi_{sr}}{dt} = -k_b \Phi_{sr}[k_c C + k_a A + k_b B]^2 +$$

$$+ 2[k_c C + k_a \Phi_{sq} + k_b \Phi_{sr}][k_c C + k_a A + k_b B] \times$$

$$\times (k_a \Phi_{qr} + k_b \Phi_{rr})$$

$$\frac{d\Phi_{qq}}{dt} = -2k_a \Phi_{qq}[k_c C + k_a A + k_b B]^2 +$$

$$+ 2[k_a \Phi_{qq} + k_b \Phi_{qr}]^2 [k_c C + k_a A + k_b B]$$

$$\frac{d\Phi_{qr}}{dt} = -(k_a + k_b)\Phi_{qr}[k_c C + k_a A + k_b B]^2 +$$

$$+ 2[k_a \Phi_{qq} + k_b \Phi_{qr}](k_a \Phi_{qr} + k_b \Phi_{rr})[k_c C + k_a A + k_b B]$$

$$\frac{d\Phi_{rr}}{dt} = -2k_b \Phi_{rr}[k_c C + k_a A + k_b B]^2 +$$

$$+ 2[k_a \Phi_{qr} + k_b \Phi_{rr}]^2 [k_c C + k_a A + k_b B]$$

при начальных условиях

$$t = 0$$

$$\Phi_s = \Phi_q = \Phi_r = A_0 = B_0$$

$$\Phi_{ss} = 0; \quad \Phi_{sq} = A_0; \quad \Phi_{sr} = B_0;$$

$$\Phi_{qq} = 0; \quad \Phi_{qr} = A_0; \quad \Phi_{rr} = 0$$

В отсутствие эффекта замещения можно использовать вероятностный подход для расчета характеристик топологической структуры продуктов реакции. Для сверхразветвленных полимеров основной такой характеристикой является степень разветвления D_B , которая фактически определяет долю узловых звеньев в общем количестве звеньев полимера и имеет вид [24]

$$D_B = \frac{B + T}{L + B + T},$$

где B , T , L – количество или доля соответственно разветвленных, концевых и линейных фрагментов в цепи полимера.

Тогда для случая равной реакционной способности изоцианатных групп степень разветвления выражается следующим образом:

$$D_B = \frac{(1 - n_1)^2 \alpha^2 + 3[(1 - n_1)(1 - \alpha) + n_1]^2}{(1 - n_1)^2 \alpha^2 + 3[(1 - n_1)(1 - \alpha) + n_1]^2 + 3(1 - n_1)\alpha[(1 - n_1)(1 - \alpha) + n_1]}$$

Здесь n_1 – мольная доля моноизоцианата в смеси; α – конверсия изоцианатных групп; $(1 - n_1)^3 \alpha^3$ – вероятность образования разветвленного фрагмента (“узел”); $3(1 - n_1)\alpha[(1 - n_1)(1 - \alpha) + n_1]^2$ – вероятность образования концевого фрагмента (“хвост”); $3(1 - n_1)^2 \alpha^2 [(1 - n_1)(1 - \alpha) + n_1]$ – вероятность образования линейного фрагмента.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СИНТЕЗА

В рамках разработанного расчетного аппарата при помощи численного интегрирования системы дифференциальных уравнений (3) проведено прогнозирование молекулярно-массовых характеристик, степени разветвления сверхразветвленных

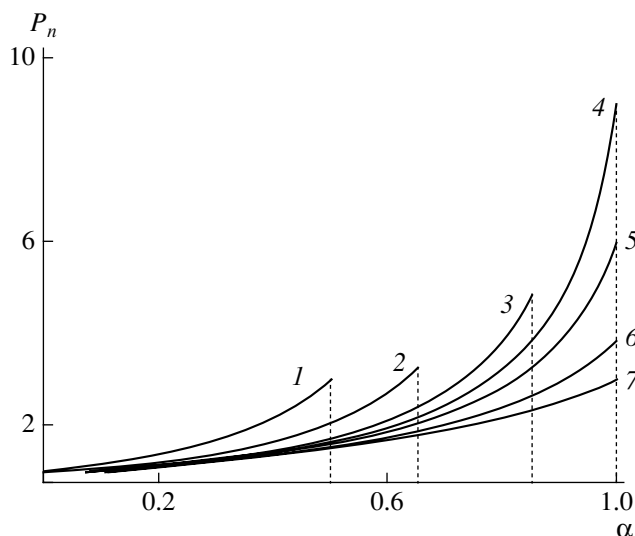


Рис. 3. Зависимость P_n от α в процессе социкло-тримеризации при равной реакционной способности всех изоцианатных групп ($k_a = k_b = k_c$) и при мольной доле моноизоцианата $n_1 = 0$ (1), 0.333 (2), 0.57 (3), 0.666 (4), 0.75 (5), 0.889 (6) и 1.0 (7).

ПИЦ и критической конверсии изоцианатных групп (гель-точки). При этом для расчетов в качестве исходных данных использовали легко контролируемые или заранее известные параметры: исходные концентрации ди- и моноизоцианатов, соотношение реакционной способности изоцианатных групп и величину конверсии изоцианатных групп α , до которой проводится реакция циклотримеризации.

Точку геля (критическую конверсию изоцианатных групп $\alpha_{кр}$) определяли, как в работе [25], по резкому росту вторых моментов производящей функции.

Топологические параметры сверхразветвленных ПИЦ рассчитывали, ограничивая время счета значением, близким к критическому.

Зависимость среднечисленной степени полимеризации P_n от конверсии α для случая равной реакционной способности всех изоцианатных групп ($k_a = k_b = k_c$) можно выразить так:

$$P_n \propto (1 - \alpha)^{-1}$$

Эта зависимость позволяет судить о величине критической степени конверсии изоцианатных групп $\alpha_{кр}$ – кривые обрываются в точке геля (рис. 3). Из рис. 3 видно, что с повышением концентрации моноизоцианата в исходной смеси предельно

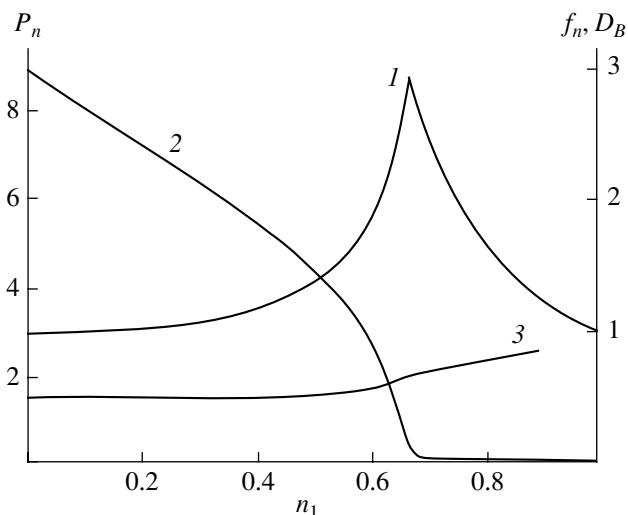


Рис. 4. Зависимость P_n (1), f_n (2) и D_B (3) от мольной доли моноизоцианата n_1 при $\alpha = \alpha_{кр}$ и равной реакционной способности всех изоцианатных групп.

достижимый выход сверхразветвленных полимеров возрастает до 100% (при мольной доле моноизоцианата $n_1 \geq 0.66$) с резким одновременным увеличением среднечисленной степени полимеризации.

Судя по данным, представленным на рис. 4, вблизи порогового значения концентрации монофункционального реагента ($n_1 \approx 0.66$) при глубине превращения $\alpha \approx 1$ степень полимеризации максимальна, степень разветвления D_B больше 0.5, а среднечисленная функциональность f_n стремится к нулю. На рис. 4 до излома кривых конверсия изоцианатных групп близка к критическому значению, после излома $\alpha \approx 1$.

Из рис. 5, на котором представлены структурные характеристики разветвленных продуктов реакции P_w и f_w при $\alpha \rightarrow \alpha_{кр}$ и при равной реакционной способности всех изоцианатных групп, участвующих в реакции, следует, что вблизи гель-точки реализуется скейлинговая зависимость

$$P_w, f_w \propto (\alpha - \alpha_{кр})^{-1}$$

Следовательно, с большой вероятностью можно считать, что продукты реакции по характеру распределения подобны критическим кластерам.

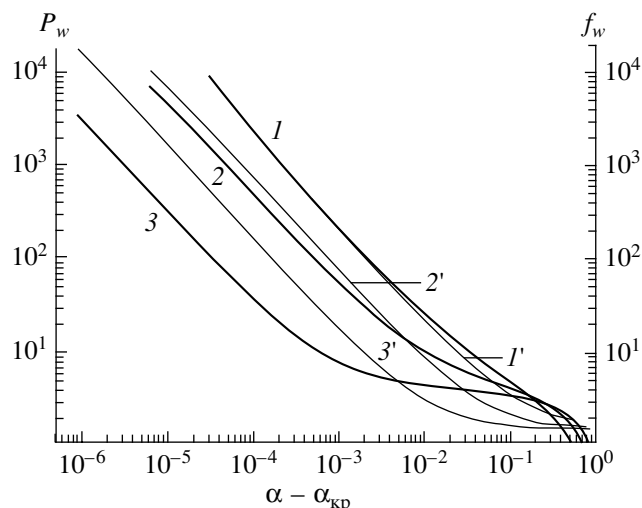


Рис. 5. Зависимость P_w (1–3) и f_w (1'–3') от α при α , стремящейся к $\alpha_{кр}$, равной реакционной способности всех групп NCO и $n_1 = 0.18$ (1, 1'), 0.57 (2, 2') и 0.66 (3, 3').

Заметим, что это – результат кинетического расчета, а не перколяционного анализа.

Также стоит отметить, что данный результат полностью соответствует выводам статистической теории Флори–Штокмайера [23, 26], тогда как, согласно некоторым данным эксперимента

[27–29], показатель степени может быть существенно большим по абсолютной величине: $-1.5 \dots -2.7$. Перколяционная теория [30] дает величину -1.76 . Очевидно, дело в том, что как статистическая теория, так и наш кинетический расчет не учитывают возможность неэффективной циклизации при гелеобразовании.

На рис. 6 видно, что продукты реакции характеризуются широким распределением по ММ и функциональности. Коэффициенты полидисперсности резко увеличиваются при приближении к точке геля. Заметим, что для кривых 4 и 5 (при мольной доле моноизоцианата $n_1 \geq 0.7$) такая зависимость P_w/P_n от α не выполняется, поскольку при конверсии, близкой к единице, уже нет гелеобразования. В то же время для кривых 4' и 5' характер зависимости распределения по функциональности от конверсии остается прежним. Это происходит из-за того, что, несмотря на уменьшение f_w , величина f_n стремится к нулю с большей скоростью.

Как следует из сопоставления данных, представленных на рис. 3–6, существует сложная зависимость значений f_w, f_n, P_w и P_n от содержания моноизоцианата в исходной реакционной смеси.

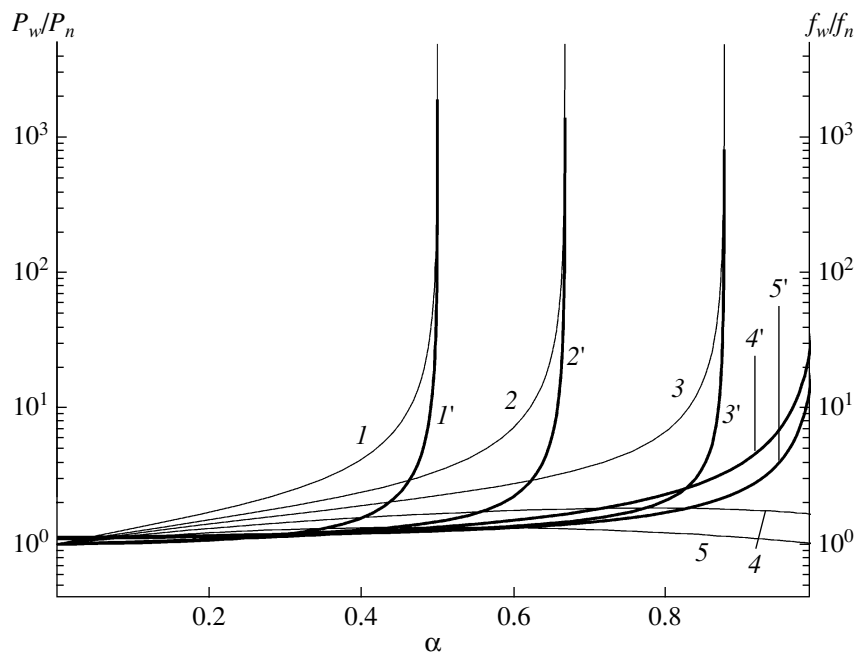


Рис. 6. Зависимость коэффициента полидисперсности P_w/P_n (1–5) и распределения по функциональности f_w/f_n (1'–5') от α при равной реакционной способности всех групп NCO и $n_1 = 0$ (1, 1'), 0.4 (2, 2'), 0.6 (3, 3'), 0.8 (4, 4') и 1 (5, 5').

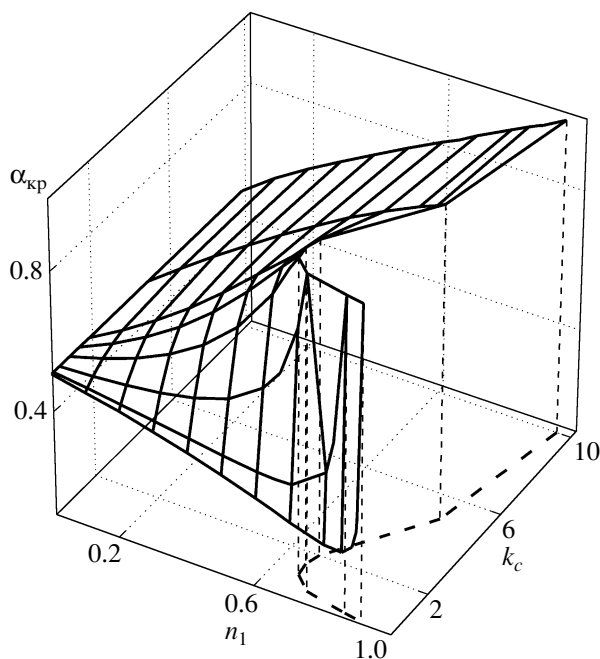


Рис. 7. Зависимость $\alpha_{кр}$ от n_1 и реакционной способности моноизоцианата ($0.1 \leq k_c \leq 10$) при равной реакционной способности обеих изоцианатных групп диизоцианата ($k_a = k_b = 1$).

На величину критической конверсии оказывает сильное влияние не только концентрация моноизоцианата, но и его реакционная способность. Так, на рис. 7 представлены зависимости величины критической конверсии изоцианатных групп $\alpha_{кр}$ от мольной доли моноизоцианата в исходной смеси n_1 при изменении реакционной способности группы NCO моноизоцианата k_c при том, что реакционная способность обеих групп NCO в диизоцианате принята равной ($k_a = k_b$). Стоит отметить необычный характер зависимости $\alpha_{кр}$ от n_1 : величина критической конверсии уменьшается при повышении концентрации обрывателя цепи – монофункционального агента в случае его низкой реакционной способности $k_c < 1$. Это обусловлено тем, что гель формируется главным образом за счет бифункционального агента, и из-за снижения его доли в смеси в результате реакции уменьшается и значение $\alpha_{кр}$.

Результаты расчета зависимости величины критической конверсии изоцианатных групп $\alpha_{кр}$ от мольной доли моноизоцианата в исходной смеси n_1 при изменении реакционной способности одной из групп NCO диизоцианата k_b (рис. 8) свиде-

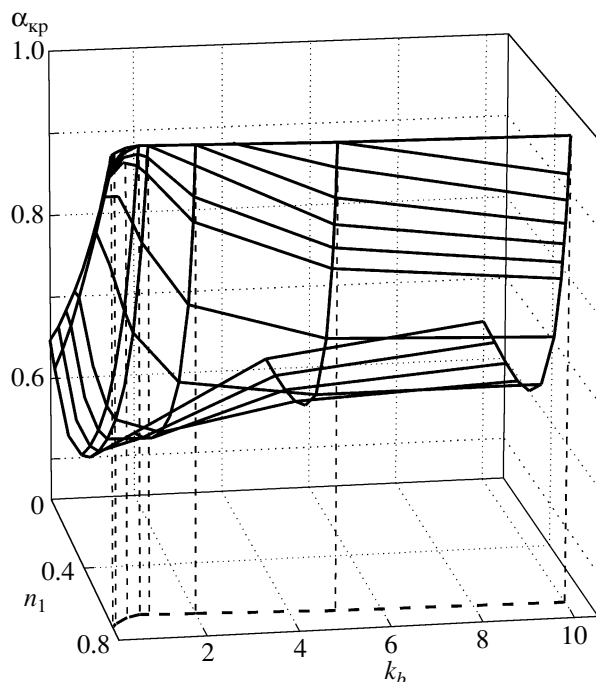


Рис. 8. Зависимость $\alpha_{кр}$ от n_1 и реакционной способности одной из изоцианатных групп диизоцианата ($0.1 \leq k_b \leq 10$) при равной реакционной способности второй группы NCO диизоцианата и группы NCO моноизоцианата ($k_a = k_c = 1$).

тельствуют о том, что снижение или увеличение значения k_b ведет к росту величины $\alpha_{кр}$ при постоянной n_1 , но слабо влияет на “пороговое” значение n_1 , при котором $\alpha_{кр} = 1$. В расчете реакционная способность второй группы NCO в диизоцианате принята равной реакционной способности группы NCO моноизоцианата ($k_a = k_c$).

Таким образом, приведенные результаты указывают на то, что для достижения максимального значения P_n синтез сверхразветвленных полимеров методом совместной циклотримеризации моно- и диизоцианатов необходимо осуществлять, как можно ближе подходя к критической конверсии и при как можно меньших концентрациях моноизоцианата. Концентрацию моноизоцианата, агента – обрывателя цепи, следует выбирать с таким расчетом, чтобы, с одной стороны, полимерный продукт получался с наибольшим выходом (повышение концентрации моноизоцианата, а следовательно, и увеличение $\alpha_{кр}$), а, с другой, – чтобы M_w образующихся макромолекул имела наибольшее значение (увеличение концентрации диизоцианата). Необходимо также учитывать различие в реакционной способности изоцианат-

ных групп моно- и диизоцианата, которое также оказывает сильное влияние как на выход, так и на топологию образующихся полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных расчетов можно предположить, что для получения сверхразветвленных ПИЦ по реакции социклотримеризации моно- и диизоцианатов при равной реакционной способности всех изоцианатных групп с конверсией 100% и максимальной ММ оптимальной является мольная доля моноизоцианата $n_1 \approx 0.66$. Однако при различной реакционной способности групп NCO моно- и диизоцианатов оптимальные условия могут меняться, и для планирования таких экспериментов будут полезны данные, полученные в этой работе. Они необходимы также в оценке вклада побочных реакций и других не учтенных в модели факторов на структуру и ММР получаемых сверхразветвленных ПИЦ. Установленные зависимости можно использовать для прогноза критической конверсии и свойств продуктов реакции циклотримеризации и социклотримеризации не только изоцианатов, но и алкинов, используемых в настоящее время для синтеза сверхразветвленных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черно-головка: ИПХФ РАН, 2006.
2. Peng H., Zheng R., Dong H., Jia D., Tang B.Z. // Chin. J. Polym. Sci. 2005. V. 23. № 1. P. 1.
3. Peng H., Lam J.W.Y., Tang B.Z. // Polymer. 2005. V. 46. № 15. P. 5746.
4. Häussler M., Dong H., Lam J.W.Y., Zheng R., Qin A., Tang B.Z. // Chin. J. Polym. Sci. 2005. V. 23. № 6. P. 567.
5. Kim Y.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1685.
6. Voit B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 38. № 14. P. 2505.
7. Jikei M., Kakimoto M. // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 8. P. 1233.
8. Hult A.H., Johansson H., Malmstrom E. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 1.
9. Yates C.R., Hayes W. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1257.
10. Gao C., Yan D. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
11. Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
12. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. // Успехи химии. 1985. Т. 44. № 11. С. 1866.
13. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишний В.Н., Мацоян С.Г. Политриазины. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987.
14. Бадаמיшина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батурич С.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 157.
15. Badamshina E.R., Grigorieva V.A., Komratova V.V., Kuzaev A.I., Ol'khov Yu.A., Lodygina V.P., Gorbushina G.A., Baturin S.M. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 19. № 1–2. P. 117.
16. Бадамишина Э.Р., Григорьева В.А., Комратова В.В., Кузаев А.И., Батурич С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.
17. Dabi S., Zilkha A. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 1. P. 35.
18. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Чижова Н.В., Агаджанян И.М., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1343.
19. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Чижова Н.В., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2352.
20. Hsieh K., Kresta J.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1981. V. 22. № 1. P. 44.
21. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
22. Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 649.
23. Stanford J.L., Stepto R.F.T. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1975. V. 71. P. 1292.
24. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
25. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.
26. Stockmayer W.H.J. // Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45.

27. Dotson N.A., Diekmann T., Macosko C.W., Tirrell M. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4490.
28. Martin J.E., Wilcoxon J., Adolf D. // *Phys. Rev. A*. 1987. V. 36. P. 1803.
29. Winter R., Hua D.W., Song X., Mantulin W., Jonas J.J. // *Phys. Chem*. 1990. V. 94. P. 2706.
30. De Gennes P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1979.

Calculation of the Critical Conversion and Topological Parameters for Hyperbranched Polyisocyanurate Polymers Prepared via Co-cyclotrimerization of Mono- and Diisocyanates

T. F. Irzhak, V. I. Irzhak, G. V. Malkov, Ya. I. Estrin, and E. R. Badamshina

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: gmalkov@icp.ac.ru@*

Abstract—A new approach to the design of hyperbranched polymers, the joint cyclotrimerization of mono- and diisocyanates is proposed. The kinetic scheme for the synthesis of hyperbranched polyisocyanurates was considered and calculated in the generating-function formalism. New theoretical relationships were obtained, which make it possible to predict the critical conversion and a change in the structural and molecular-mass characteristics of hyperbranched polyisocyanurates in the course of the reaction depending on the initial ratio of mono- and diisocyanates and on the relative reactivity of isocyanate groups.

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ БЛОК-СООЛИГОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИСКОТИЧЕСКИЙ БЛОК¹

© 2008 г. Н. Д. Мерекалова, А. С. Мерекалов, О. А. Отмахова, Р. В. Тальрозе

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.12.2006 г.

Принята в печать 05.07.2007 г.

Для расчета конформации блок-соолигомеров, содержащих блок из восьми звеньев [2,6,7,10,11-пентапентилокси-3-(3-акрилоилпропилокси)трифенилена] и блок поли-*трет*-бутилакрилата, длина которого варьируется в интервале 6–300 мономерных звеньев, использован метод молекулярной динамики с применением силового поля в рамках модели DREIDING. Выяснено влияние длины гибкоцепного блока аморфного полимера на конформацию и структуру блок-соолигомера на уровне отдельной макромолекулы. Продемонстрирована тенденция к экранированию короткого мезоген-содержащего блока блоком гибкоцепного полимера по мере роста его длины.

ВВЕДЕНИЕ

Дискотические жидкие кристаллы на основе алкоксизамещенных молекул трифенилена известны своей способностью к образованию колончатых мезофаз [1, 2]. Введение таких структур в боковые цепи макромолекул позволило расширить круг ЖК-систем и получить полимеры, в которых также формируются дискотические мезофазы колончатого типа [3–6]. Используя метод “живой” радикальной полимеризации с переносом атома, в работе [7] удалось получить дискотический акриловый олигомер, а также использовать его в качестве макроинициатора для синтеза блок-соолигомеров с *трет*-бутилакрилатом (ТБА), характеризующихся узким ММР. В последнем случае были получены блок-соолигомеры с варьируемой длиной аморфного блока, в которых длина ЖК-блока ограничена восемью мономерными звеньями. Анализ морфологии тонких пленок таких систем подтвердил факт микрофазового расслоения. Однако размеры дискретных структур, обнаруженных методами электронной и атомно-силовой микроскопии, лежат в области микронных размеров (0.1–3.0 мкм), что находится в определенном противоречии с молекулярными размерами блоков [8]. В этой связи было высказано

предположение о том, что структурные элементы микронных размеров не являются истинными доменными образованиями, а отражают эффект агрегации макромолекул уже в растворах, предшествуя формированию тонких пленок при испарении растворителя.

Характер агрегации таких макромолекул в растворах и в блоке должен в существенной степени определяться их конформационными особенностями и характером взаимной организации блоков на уровне отдельных макромолекул. Таким образом, основная задача настоящего исследования заключалась в попытке выявления конформации цепи, в которой сосуществуют короткий, но весьма объемный блок поли[2,6,7,10,11-пентапентилокси-3-(3-акрилоилпропилокси)трифенилена] (ПТФ-3А) и блок гибкоцепного полимера ПТБА с варьируемой длиной. Для решения поставленной задачи был выбран метод молекулярной динамики (МД), который позволяет осуществить теоретический расчет наиболее вероятной конформации указанных олигомеров при изменении длины блока ПТБА от 6 до 300 мономерных звеньев.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДА РАСЧЕТА

В качестве силового поля была выбрана модель DREIDING [9]. Это силовое поле является хорошо сбалансированным, устойчивым и уни-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32108а).

E-mail: alexis@ips.ac.ru (Мерекалов Алексей Сократович).

Таблица 1. Параметры Ван-дер-Ваальса, использованные в силовом поле DREIDING

Атом	$R_0, \text{Å}$	$D_0, \text{кДж/моль}$
C_R	3.88	0.397
C_{R1}	3.98	0.607
C_{R2}	4.08	0.900
C_{32}	4.08	0.900
C_{33}	4.18	1.276
O_R	3.51	0.900
O_2	3.51	0.900

Примечание. Здесь и в табл. 2 R_0 – радиус Ван-дер-Ваальса, D_0 – глубина потенциальной ямы.

Таблица 2. Параметры Ван-дер-Ваальса и эффективные массы, использованные при расчетах с исключенными атомами водорода

Атом	Масса, а.е.м.	$R_0, \text{Å}$	$D_0, \text{кДж/моль}$
C_R	12.011	3.8800	0.397
C_{R1}	13.019	4.2300	0.567
C_{32}, C_{R2}	14.027	4.0677	0.830
C_{33}	15.035	4.1524	1.046

версальным потенциалом. Несмотря на то, что более специализированные варианты силового поля точнее при расчетах определенных ограниченных классов структур, силовой потенциал DREIDING позволяет давать разумные оценки для очень широкого класса систем, включая структуры с принципиально новыми комбинациями атомов и такие структуры, для которых существует ограниченное число или вовсе отсутствуют экспериментальные данные.

Потенциальная энергия системы задается следующей суммой отдельных вкладов:

$$E = E_V + E_{\text{nonV}}$$

Первый член уравнения соответствует энергии E_V межатомных связей, а второй E_{nonV} определяется энергиями невалентных взаимодействий, которые зависят только от расстояний между атомами. В силовом поле DREIDING в энергию межатомных связей входят энергия деформации валентных связей E_B , энергия поворота валент-

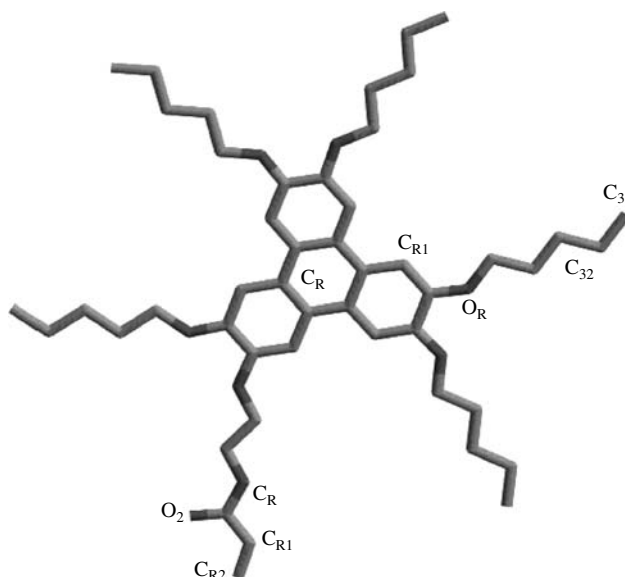
ных связей E_A , энергия торсионных вращений E_T и инверсионные вклады E_I :

$$E_V = E_B + E_A + E_T + E_I$$

В энергию невалентных взаимодействий дают вклад ван-дер-ваальсово (или дисперсионное) E_{VDW} и электростатическое (кулоновское) взаимодействие E_Q , а также энергия водородных связей E_{HB} :

$$E_{\text{nonV}} = E_{VDW} + E_Q + E_{HB}$$

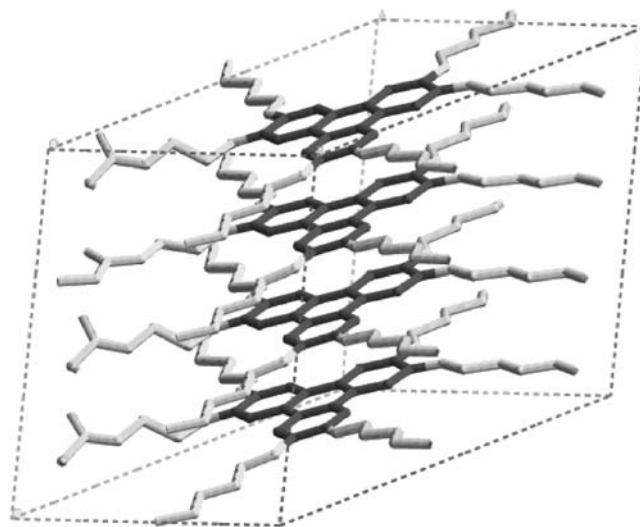
Молекула мономерного звена [2,6,7,10,11-пентапентилокси-3-(3-акрилоилпропилокси)трифенилена состоит из трифениленового ядра, связанного с пятью пентилокси- и одной акрилоилпропилокси группами. Ниже представлена химическая структура мономерного звена, используемого в численных расчетах.



В модели описывается семь различных атомов: углероды центрального кольца C_R , углероды, связанные с атомом водорода C_{R1} , кислород O_R , кислород с двойной связью O_2 , углерод с двойной связью C_{R2} , алифатические углероды, связанные либо с метиленовыми группами C_{32} , либо с концевыми метильными группами C_{33} . Равновесная длина связей r_0 (Å) между этими атомами составляла 1.44 для связей C_R-C_R , 1.42 для C_R-C_{R1} , 1.53 для $C_{32(32)}-C_{33(32)}$, 1.37 для C_R-O_R , 1.26 для C_R-O_2 , 1.43 для $C_{32}-O_2$. Следует отметить, что наличие атомов водорода включено в неявном виде в характеристики всех атомов углерода, которые имеют с ними связь.

Потенциал локального поля DREIDING версии 2.2.1 был введен в качестве основного силового поля в программу CERIUС², в рамках которой проводили все расчеты на компьютерной платформе SGI O2. Основные параметры, использованные при расчетах блоков и блок-сополимеров, приведены в табл. 1 и 2. Расчет проводили для температур 375 и 600 К с применением термостата Берендсена (постоянная NVT, время релаксации 0.1 пс). Временной шаг в МД-расчетах составлял 1 фс. Внутримолекулярный потенциал Ленарда–Джонса описывался в виде аппроксимации SPLINE и ограничивался радиусом 8.5 Å.

мономерных звеньев относительно друг друга в плоскости трифениленового ядра:

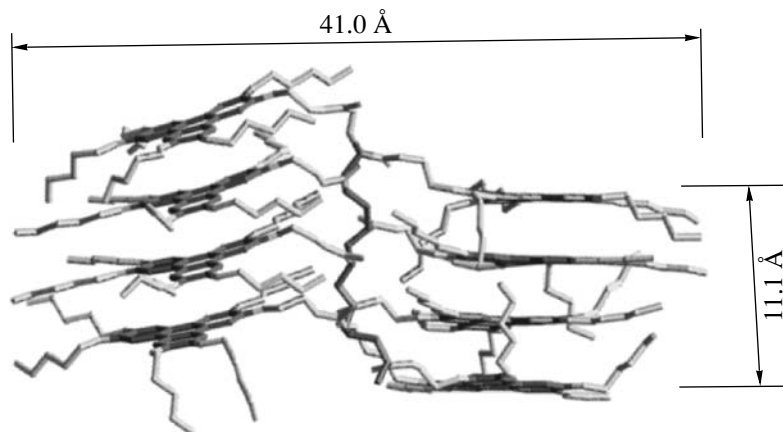


РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известные ранее гипотетические представления о параллельности друг другу плоских трифениленовых фрагментов в границах макромолекулярных (олигомерных) цепей [10] позволили в качестве точки отсчета провести минимизацию потенциальной энергии системы, состоящей из четырех молекул мономера, размещенных параллельно друг другу в кубической ячейке. Однако, как показал результат оптимизации в течение сравнительно короткого времени (30 пс), кубическая ячейка трансформируется в триклинную ($a = 16.34$, $b = 16.40$, $c = 16.95$, $\alpha = 78.8$, $\beta = 70.8$, $\gamma = 88.7$), что происходит вследствие смещения

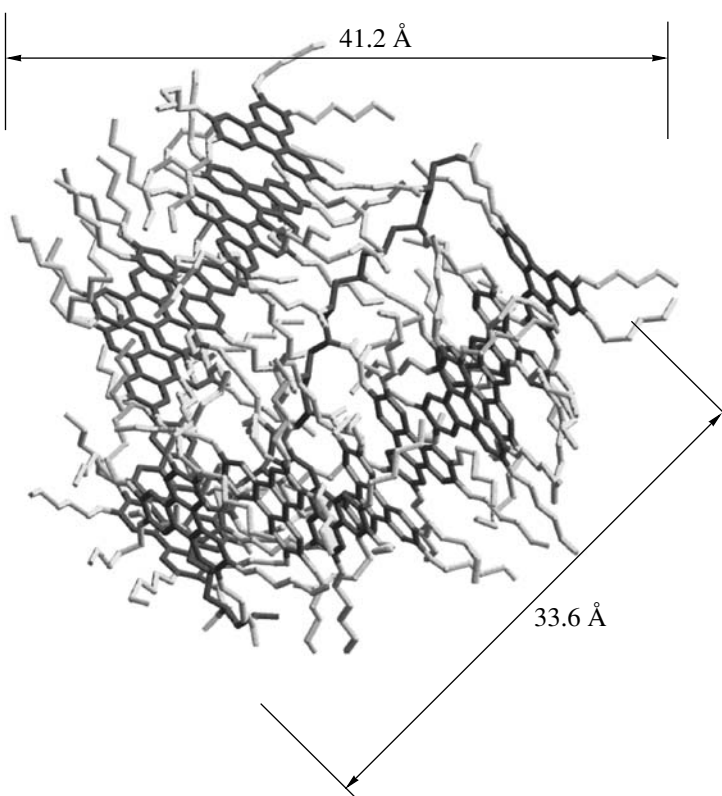
При этом в отличие от описанного в работе [11] расчета для симметрично замещенного трифенилена, где наблюдается выход алкоксильных “хвостов” из компланарности по отношению к плоскостям трифениленовых ядер, в описываемом нами случае несимметрично замещенного трифенилена “хвосты” сохраняют компланарность плоскости ядра. Расстояние между соседними молекулами в стопке равно 3.8 Å.

Полимеризация дискотического мономера с образованием олигомера, в состав молекулы которого входит восемь мономерных звеньев, приводит к существенным изменениям структурных параметров системы. Ниже приведена модель, рассчитанная методом МД для индивидуального блока олигомера.



Если в соседних звеньях происходит стерически обусловленное чередование в расположении мезогенных фрагментов относительно основной оси цепи, то формируется два набора псевдоколончатых структур, каждая из которых содержит по четыре трифениленовых ядра. При этом, как и в системе из четырех молекул мономера, центр масс дискотических фрагментов слегка смещается на расстояние 3.8 \AA , образуя наклонную по отношению к нормали к плоскости единичного диска структуру с углом наклона порядка 45° . Поми-

мо этого два набора псевдоколончатых структур наклонены по отношению друг к другу, образуя трехгранный угол, равный 30° . Основные структурно-конформационные тенденции сохраняются и при удлинении блока до 17 мономерных звеньев, однако дальнейшее смещение центров масс дискотических фрагментов приводит к формированию квазиспиральной структуры, которая формируется вокруг цепочки, имеющей в данном случае S-образную конформацию:



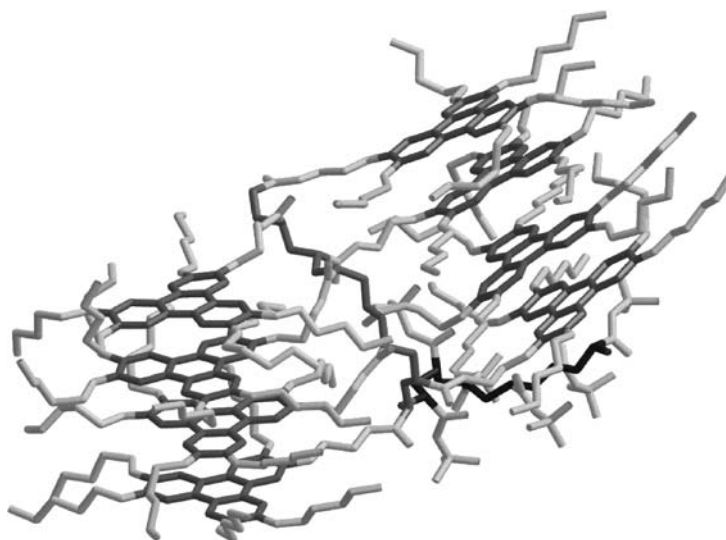
Следующий шаг в процессе анализа конформационного состояния блок-солигомеров заключался в расчете конформации блока гибкоцепного олигомера на основе ТБА. В этой связи методом молекулярной механики предварительно рассчитывали блоки ТБА длиной 6–300 звеньев, которые на следующем этапе “присоединялись” к восьмичленному дискотическому блоку. Такой блок-солигомер рассчитывался методом МД, что позволяло определить конформацию диблок-солигомера в целом.

Приведенные ниже результаты были получены для температуры 600 К. Снижение температу-

ры от 600 до 375 К с точки зрения макроскопических характеристик системы соответствует переходу трифениленсодержащих структур из изотропного в ЖК-состояние. Однако для отдельных изолированных макромолекул, конформационный расчет которых был проведен, это снижение температуры уменьшает вклад кинетической составляющей в общую энергию и, как следствие, приводит к существенному замедлению динамики и нелинейному возрастанию времени расчета равновесных конформаций в 1.5–2 раза даже при увеличении длины аморфного блока от 30 до 100 звеньев. Следует отметить, что

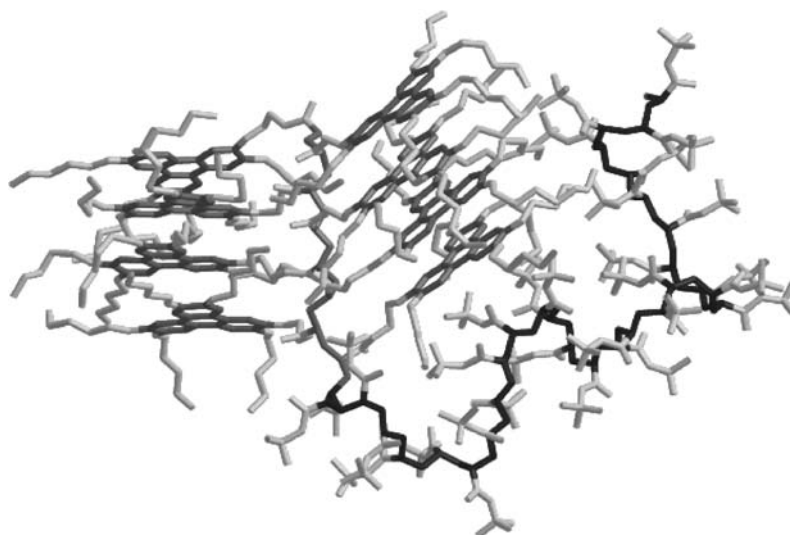
снижение температуры весьма незначительно сказывается на рассчитанной конформации системы в целом, о чем свидетельствуют лишь небольшое уменьшение (0.6–1.6%) суммарных поверхностей и объемов.

Рассмотрим последовательно набор рассчитанных конформаций, начиная с блок-сополимера, содержащего практически идентичное число мономерных звеньев в обоих блоках (8 и 6), следующей структуры:



В данном случае объемная доля аморфного блока в объеме блок-сополимера не превышает 12 об. %, а с точки зрения индивидуальной молекулы система напоминает яблоко с коротким черенком. При удлинении “черенка” до 30 звеньев

блок ТБА стремится сепарироваться от дискотического блока, хотя в данном случае просматривается тенденция к взаимодействию алкоксизаместителей трифенильных звеньев с *tert*-бутильными группами второго блока:

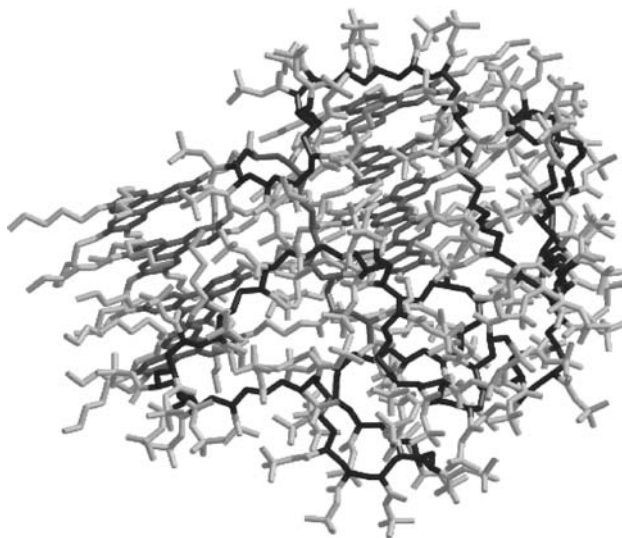
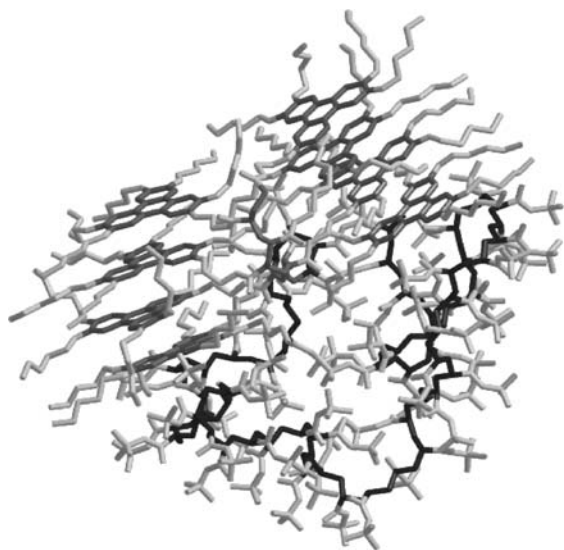


Это до определенной степени не способствует полному разделению двух блоков раз-

личной химической природы. Обнаруженная тенденция усиливается по мере роста длины

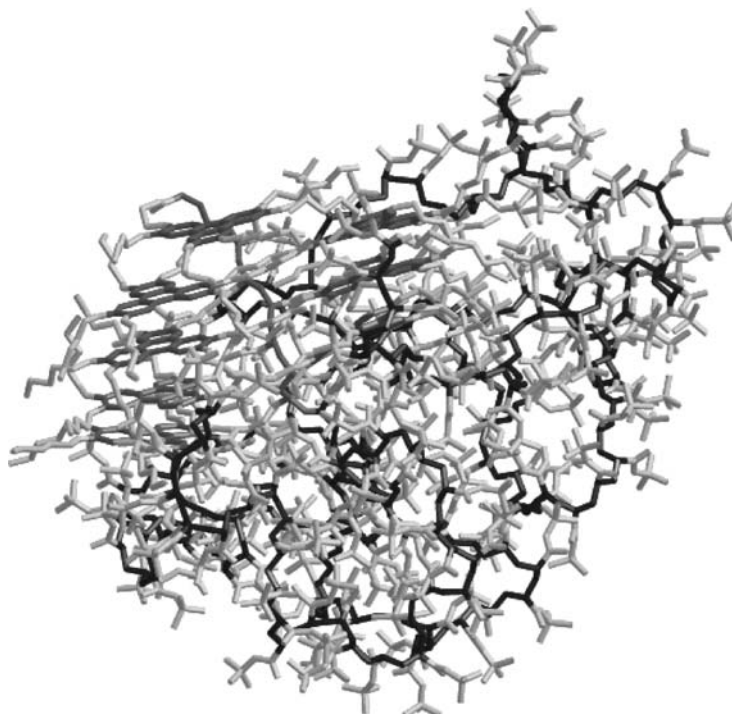
блока ТБА, как видно на примере системы с 60 звеньями:

стремление к его обволакиванию, что проиллюстрировано ниже.



А при длине более 100 мономерных звеньев клубкообразный блок ТБА уже “наплывает” на дискотическое ядро, не только не стремясь к сепарации от блока ПТФ-3А, а скорее проявляя

Такой эффект усиливается при дальнейшем увеличении длины блока ТБА, как видно для блок-солигомера, содержащего 200 звеньев ТБА, приводя к существенной изоляции блока ЖК-полимера:



Не исключено, что в результате это может привести к полному запечатыванию ЖК-блока внутри

макромолекулярного клубка аморфного полимера, способствуя тем самым формированию струк-

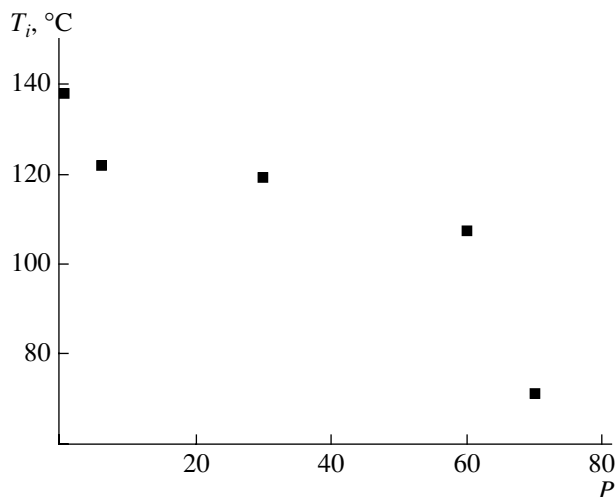


Рис. 1. Зависимость температуры перехода в изотропное состояние дискотической фазы в блок-сополимерах в зависимости от длины (степени полимеризации) гибкоцепного блока ПТБА.

туры типа ядро–оболочка. Можно предполагать, что в рассматриваемом случае межмолекулярное взаимодействие дискотических блоков сильно ослаблено, что в свою очередь должно препятствовать формированию доменов и внутридоменной фазы дискотического жидкого кристалла, свойственного трифениленсодержащему блоку.

Что же касается макроскопических свойств исследуемых блок-сополимеров, то на сегодняшний день можно лишь утверждать, что в температурной области существования ЖК-фазы факт сегрегации и образования доменов, имеющих упорядоченную структуру, однозначно доказан по совокупности данных рентгеновского рассеяния и ДСК для систем, содержащих до 60–70 мономерных звеньев в составе блока аморфного полимера. При этом, как видно из рис. 1, на котором приведена зависимость температуры изотропного перехода ЖК-фазы в блок-сополимере как функция длины (степени полимеризации) гибкоцепного блока ПТБА, температура изотропизации уменьшается, причем наиболее резкое падение происходит при степени полимеризации выше 60. В случае блоков длиной 100 звеньев и более образование дискотической фазы не регистрируется.

В этой связи остается открытым вопрос о том, в какой степени наблюдаемый эффект изменения структуры (конформации) изолированной молекулы, сопровождающийся стерическим экранированием короткого мезогенсодержащего блока, действительно влияет на взаимную укладку молекул, формирование доменной структуры и, как следствие, изменение термодинамических параметров фазового перехода. Решение этого вопроса предполагает дальнейшее исследование процесса сегрегации в блок-сополимерах при высоких температурах (выше изотропного перехода), а также выяснение вклада длины ЖК-блока.

Итак, расчеты конформационного строения блок-сополимера методом МД с использованием силового поля DREIDING показывают, что в исследуемых системах прослеживается тенденция к формированию структуры типа ядро–оболочка, которая может отвечать за характер микрофазового расслоения в объеме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chandrasekhar S., Sadashiva B.K., Suresh K.A. // *Pramana*. 1977. V. 9. № 2. P. 471.
2. Destrade C.D., Mondon N.C., Malthete J. // *J. Phys.* 1979. V. 40(C3). № 1. P. 17.
3. Kreuder W., Ringsdorf H. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1983. V. 4. № 4. P. 807.
4. Kreuder W., Ringsdorf H., Tschirner P. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1985. V. 6. № 2. P. 367.
5. Wenz G. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1985. V. 6. № 3. P. 577.
6. Отмахова О.А., Коваль М.А., Василец В.Н., Юранова Т.И., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А., Ringsdorf H., Schuhmacher P. // *Высокомолек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 11. С. 1726.
7. Отмахова О.А., Kuptsov S.A., Talroze R.V., Paten T.E. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 3432.
8. Отмахова О.А., Краев А.В., Семенова Е.В., Абрамчук С.С., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 46. № 10. С. 1826.
9. Mayo S., Olafson B., Goddard W. III // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. № 26. P. 8897.
10. Schuhmacher P. PhD Dissertation. Mainz: Iogannes Guttenberg Univ., 1995.
11. Cinacchi G., Cole R., Tani A. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. № 23. P. 7969.

Conformation of Block Cooligomer Macromolecules Containing a Discotic Block

N. D. Merekalova, A. S. Merekalov, O. A. Otmakhova, and R. V. Talroze

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: alexis@ips.ac.ru*

Abstract—The conformation of block cooligomers that contain a block of eight 2,6,7,10,11-pentapentyloxy-3-(3-acryloylpropyloxy)triphenylene units and a poly(*tert*-butyl acrylate) block with a length varying from 6 to 300 monomer units was calculated by means of molecular dynamics with the DREIDING force field. The influence of the length of the flexible-chain block of the amorphous polymer on the conformation and structure of the block cooligomer at the level of a single macromolecule was revealed. A tendency toward the screening of the short mesogen-containing block by the flexible-chain polymer block with an increase in its length was demonstrated.

УДК 541(64+15):542.952

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЕДИНИЧНОГО ТРЕХМЕРНОГО СТРУКТУРНОГО ЭЛЕМЕНТА В СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2008 г. Ю. М. Сивергин*, Р. Р. Исмаилов**, Ф. Р. Гайсин**, С. М. Усманов**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Бирская государственная социально-педагогическая академия
452453 Бирск, ул. Интернациональная, 10

Поступила в редакцию 08.11.2006 г.

Принята в печать 06.08.2007 г.

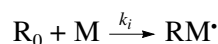
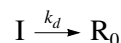
Методом Монте-Карло на кубической решетке $100 \times 100 \times 100$ выполнен численный эксперимент по трехмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров и олигомеров. Исследовано влияние скорости реакции инициирования и длины молекулы мономера на кинетические характеристики полимеризации.

В случае трехмерной радикальной полимеризации полимеризационноспособных олигомеров (олигоэфиракрилаты, олигоаллилпроизводные и т.д.) и мономеров структура полимера закладывается уже на начальной предгелевой стадии [1, 2]. Из-за отсутствия экспериментальных методов с необходимой чувствительностью получение данных для указанного периода реакции весьма затруднительно. С целью изучения топологии и кинетики формирования трехмерных полимеров широко применяется численный эксперимент. Однако моделирование трехмерной полимеризации полимеризационноспособных олигомеров рассматривалось только для варианта множественного образования структурных элементов или формирования разветвленной макромолекулы [1, 3, 4]. При этом не учитывались некоторые элементарные стадии реакций трехмерной полимеризации. Например, не рассматривался вклад в трехмерную полимеризацию полимеризационноспособных олигомеров “менее активного радикала” (R') и реакции сшивания, которые были учтены в работе [5]. Необходимость знания кинетики на начальной стадии полимеризации обусловлена прежде всего практической значимостью трех-

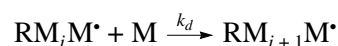
мерных полимеров, широко используемых в народном хозяйстве [1, 2].

Полимеризация полимеризационноспособных олигомеров состоит из следующих элементарных стадий.

Инициирование

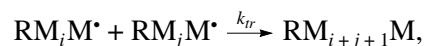


Рост цепи

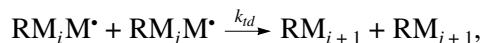


Обрыв цепи

– рекомбинация



– диспропорционирование



где I – молекула инициатора; R_0 – первичный радикал; M – молекула мономера; M^* – полимерный радикал; k_i , k_p , k_{tr} и k_{td} – константы скорости реакций инициирования, роста и обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования соответственно.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-97928-р_агидель_а).

E-mail: EsmRauf@mail.ru (Исмаилов Рауф Равильевич).

Возможно также протекание реакций передачи цепи на мономер и полимер, ингибирования на примесях, физического улавливания радикалов в клетке (в физической ловушке, линейный обрыв).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию трехмерной полимеризации моделировали на кубической решетке размером $100 \times 100 \times 100$. Если считать плотность мономера равной 1.05 г/см^3 , а $M = 220$, то имитируемый объем для этой решетки составляет $8.7 \times 10^4 \text{ нм}^3$. Полагали, что мономер и первичный радикал располагаются между узлами решетки; узлы решетки свободны, и их могут занимать молекулы мономера и радикалы, образующиеся в результате инициирования двойных связей, которые впоследствии формируют единичный структурный элемент. Повторное посещение занятых узлов было запрещено (эффект исключенного объема).

Процесс моделирования полимеризации включал стадии инициирования цепи $R_0 + M$ (первоначальное) и $R_0 + D$, роста цепи $R + M$ и $R' + M$, циклизации и сшивания цепей $R + D$ и $R' + D$, обрыва цепи (с циклизацией и сшиванием цепей) $R + R$, $R + R'$ и $R' + R'$, где M – мономер, R – активный радикал (он соединен с одной макроцепью i -го поколения), R' – менее активный радикал (он соединен с двумя макроцепями разных поколений, причем для R' приняли $k'_p = 0.1k_p$ [5, 6]), D – двойная связь в подвешенной группе. Реакции $R_0 + R$, $R_0 + R'$, $R_0 + R_0$, а также передачу цепи на мономер и полимер не учитывали. Полагали, что в системе отсутствуют какие-либо примеси, способные вступать в реакцию с мономером или радикалом, а стенка решетки является инертной. Модель детально описана в работе [6].

Таким образом, при моделировании рассмотрены элементарные стадии, скорость которых описывается соотношениями

$$v_i = k_i[R_0][M], \quad v_i = k_i[R_0][D], \quad v_p = k_p[M][R]$$

$$v'_p = k'_p[M][R'], \quad v_{cy} = k_{cy}[R][D], \quad v'_{cy} = k'_{cy}[R'][D]$$

$$v_{icy} = k_{icy}[R][R], \quad v'_{icy} = k'_{icy}[R][R'],$$

$$v''_{icy} = k''_{icy}[R'][R']$$

$$v_{cr} = k_{cr}[R][D], \quad v'_{cr} = k'_{cr}[R'][D]$$

$$v_{tcr} = k_{tcr}[R][R], \quad v'_{tcr} = k'_{tcr}[R][R'],$$

$$v''_{tcr} = k''_{tcr}[R'][R'],$$

где $k_i, k_p, k'_p, k_{cy}, k'_{cy}, k_{cr}, k'_{cr}, k_t, k'_t$ – константы скоростей реакций инициирования, роста, циклообразования, сшивания и обрыва цепей соответственно; $[R], [R'], [M]$ – концентрации соответствующих реагентов реакции.

Для моделирования процесса радикальной полимеризации использовали статистический метод Монте-Карло [6], основанный на случайном выборе протекания элементарных реакций радикальной полимеризации. Моделирование кинетики полимеризации включало следующие элементы случайности. На каждом этапе моделирования случайно выбиралось как направление реакции, так и сама элементарная реакция. Вероятность элементарной реакции находили из условия [4]

$$\sum_{i=1}^{k-1} p_i \leq \xi_1 \leq \sum_{i=1}^k p_i$$

где $p_i = \frac{v_i}{v}$ – вероятность i -й элементарной стадии ($i = 1-10$) (или ее статистический вес), причем $P = \sum p_i = 1$, $v = \sum v_i$.

Время ожидания конкретной элементарной стадии полимеризации определяли из соотношения

$$\tau_k = \frac{-\ln \xi_2}{\sum_{i=1} v_i}$$

Здесь ξ_1 и ξ_2 – случайные числа, равномерно распределенные в интервале $(0, 1)$. Общее время полимеризации t равно сумме времен ожидания всех стадий [3–7]

$$t = \sum \tau_k$$

Усреднение выполняли, исходя из начальных 500 параллельных опытов. Моделирование поли-

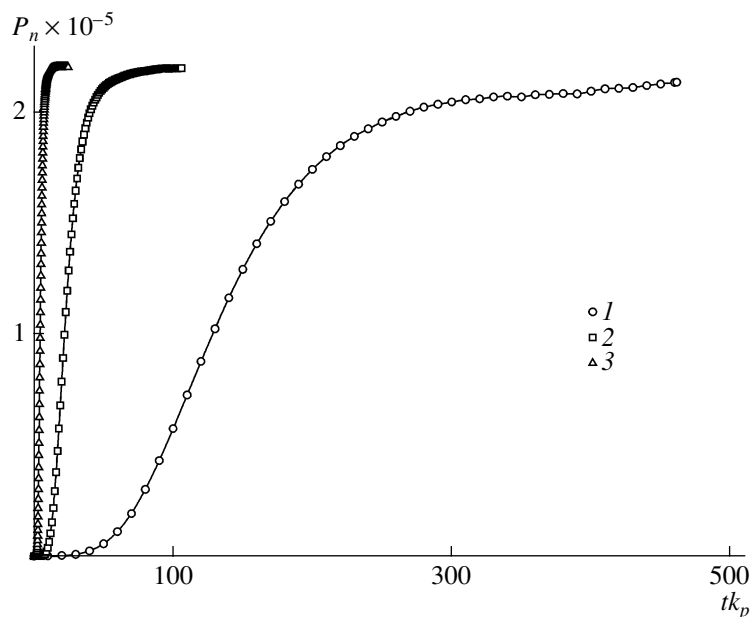


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации P_n от времени полимеризации при $l = 3$ и $k_i/k_p = 0.01$ (1), 0.1 (2) и 1 (3).

меризации осуществляли до достижения предельной степени превращения. Полагали, что молекула мономера занимает три, пять или семь ребер. Константы скоростей реакций роста, сшивания и циклообразования цепи были приняты равными $k_p = k_{cy} = k_{cr} = 400$ л/(моль с), $k'_p = k'_{cy} = k'_{cr} = 40$ л/(моль с), константа скорости реакции обрыва цепи $k_t = 10^6$ л/(моль с) (обрыв по механизму рекомбинации радикалов), а константу иницирования k_i цепи варьировали от $0.01k_p$ до $100k_p$ [1, 2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость степени полимеризации P_n формирующегося трехмерного структурного элемента от времени реакции для мономера с длиной $l = 3$. Видно, что с течением времени значение P_n достигает своего предельного значения P_{nlim} . Время достижения P_{nlim} уменьшается по мере возрастания константы скорости реакции иницирования цепи.

Временные зависимости степени полимеризации P_n при разной длине мономера l показаны на рис. 2. С увеличением длины мономера значение P_{nlim} уменьшается, поскольку возрастает доля узлов, занятых неактивной частью молекул, т.е.

проявляется концентрационный эффект. Все кривые $P_n(t)$ имеют S-образный характер.

Предельные значения кинетических параметров P_n , N_R , $N_{R'}$, N_D , N_{cr} , N_{cy} , а также коэффициент упаковки k_{pack} макромолекулы приведены в таблице при разных значениях длины мономера l и отношения k_i/k_p . С увеличением k_i/k_p доля запolyмеризовавшегося продукта повышается, так как в этом случае образуется трехмерный структурный элемент (макромолекула), имеющий много макроцепей различного поколения и хорошо заполняющий данный объем.

Увеличение отношения k_i/k_p приводит также к повышению скорости нарастания суммарного числа активных и неактивных радикалов $N_R + N_{R'}$ (рис. 3). Все кривые $(N_R + N_{R'})(t)$ имеют S-образный характер, и уже при $k_i/k_p = 0.01$ проявляется тенденция к выходу на стационарное состояние по $(N_R + N_{R'})$ (рис. 3а). При дальнейшем увеличении отношения k_i/k_p , как и ожидалось, эта тенденция становится ярко выраженной.

Интересные результаты наблюдали по зависимостям числа активных радикалов N_R и числа неактивных радикалов $N_{R'}$ от длины мономера l . Кривые $N_R(t)$ для длины мономера $l = 5$ и 7 сдвинуты в сторону меньших t по отношению к кривой

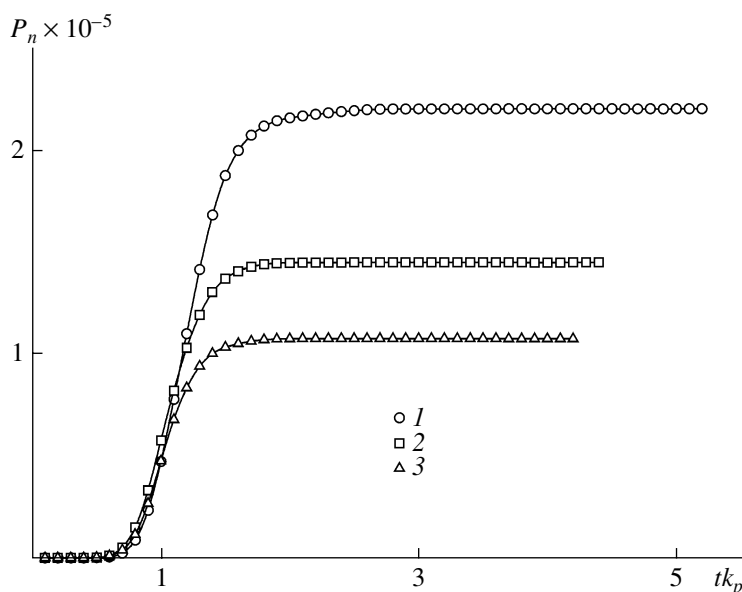


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации P_n от времени полимеризации при значении $k_i/k_p = 10$ и длине мономера $l = 3$ (1), 5 (2) и 7 (3).

для $l = 3$, наименьшее предельное значение $N_R(t)$ – у мономера с $l = 7$ (рис. 4а). Кривые $N_R(t)$, как видно из рис. 4б, при разной длине цепи мономера имеют одинаковый вид. Предельное значение N_R резко уменьшается с ростом l от трех до семи.

Из зависимостей числа активных радикалов N_R от степени полимеризации P_n (рис. 5) следует, что при увеличении отношения k_i/k_p повышается ко-

личество активных радикалов при одной и той же степени полимеризации (рис. 5а). При всех отношениях k_i/k_p предельные значения N_R одинаковы. С увеличением длины мономера кривые $N_R(t)$ сдвигаются в сторону низких степеней полимеризации, причем предельное значение N_R для всех значений длины мономера l примерно одно и то же (рис. 5б).

Предельные значения кинетических параметров и коэффициента упаковки k_{pack} при разных значениях k_i/k_p и длины l цепи мономера

k_i/k_p	l	$P_{n\lim} \times 10^{-5}$	$N_R \times 10^{-4}$	$N_R \times 10^{-3}$	N_D	$N_{cr} \times 10^{-4}$	N_{cy}	k_{pack}
0.01	3	2.13	5.31	6.70	0.0290	9.08	13020	0.72
	5	1.42	5.40	4.09	0.0455	4.72	6686	0.6
	7	1.07	5.19	2.73	0.0358	2.86	4194	0.45
0.10	3	2.19	5.78	7.01	8.08×10^{-4}	10.58	4831	0.86
	5	1.45	5.89	4.3	1.26×10^{-3}	5.62	2314	0.84
	7	1.07	5.54	2.69	2.08×10^{-3}	3.35	1435	0.79
1	3	2.20	5.82	7.36	0	10.75	1641	0.8
	5	1.45	5.92	4.26	4.66×10^{-6}	5.73	765	0.88
	7	1.07	5.56	2.68	0	3.45	456	0.83
10	3	2.20	5.81	7.63	0	10.69	569	0.82
	5	1.45	5.90	4.15	0	5.69	274	0.84
	7	1.07	5.52	2.65	0	3.44	180	0.84
100	3	2.21	5.89	5.96	0	10.58	246	0.85
	5	1.45	5.90	3.74	0	5.56	128	0.86
	7	1.07	5.46	2.75	0	3.40	75	0.88

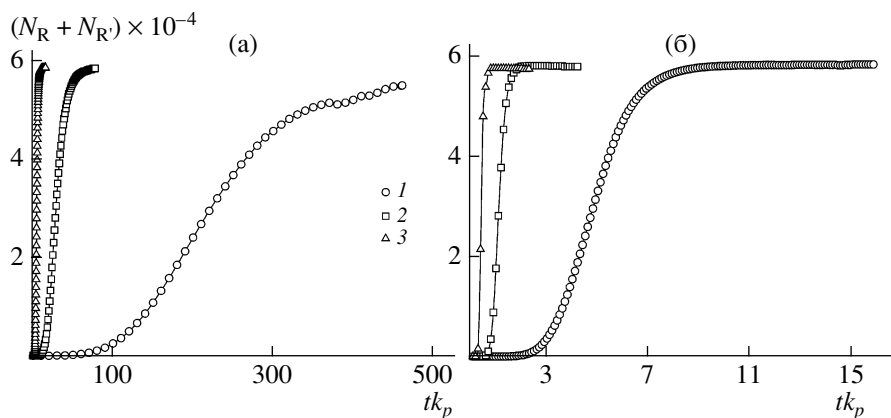


Рис. 3. Зависимости суммарного числа радикалов $N_R + N_{R'}$ от времени полимеризации при длине мономера $l = 7$: а – $k_i/k_p = 0.01$ (1), 0.1 (2) и 1.0 (3); б – $k_i/k_p = 1$ (1), 10 (2) и 100 (3).

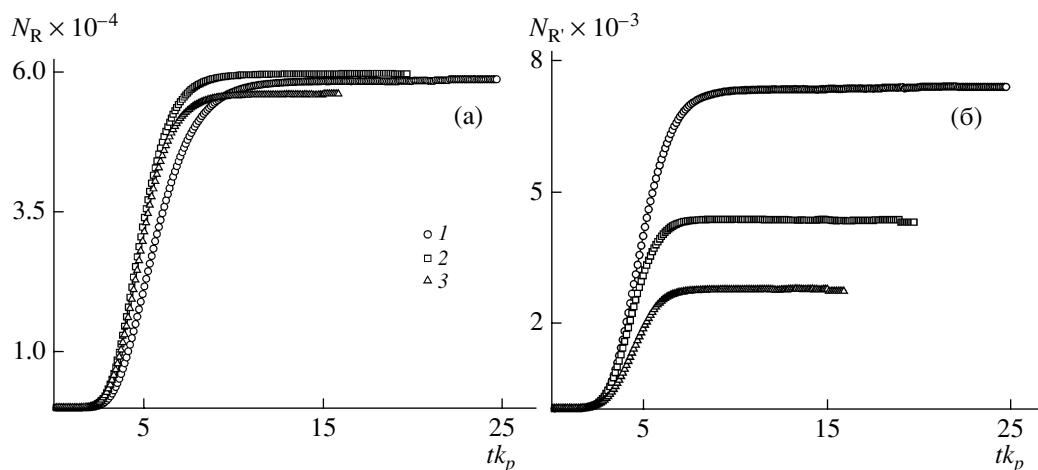


Рис. 4. Кинетические зависимости числа активных N_R (а) и неактивных радикалов $N_{R'}$ (б) при $k_i/k_p = 1$ и длине мономера $l = 3$ (1), 5 (2) и 7 (3).

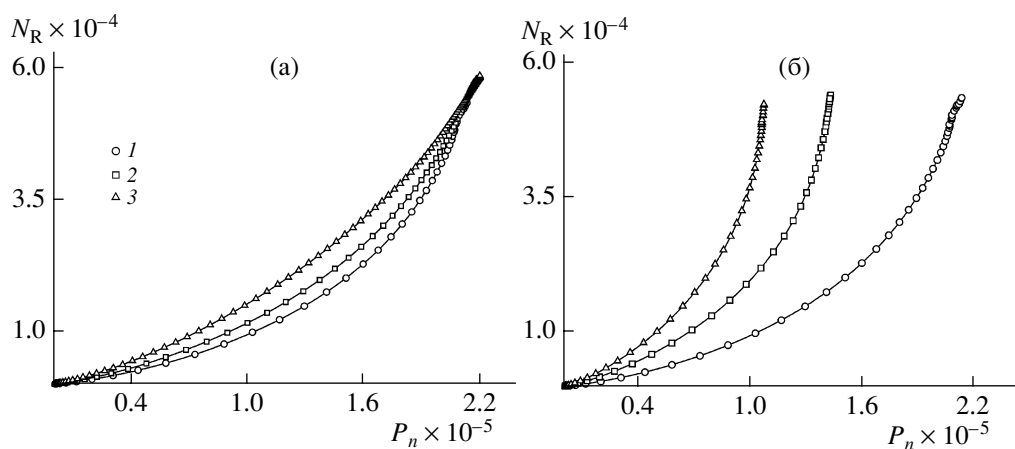


Рис. 5. Зависимости числа активных радикалов N_R от степени полимеризации P_n . а: $l = 3$, $k_i/k_p = 0.01$ (1), 0.1 (2) и 1 (3); б: $k_i/k_p = 0.01$, $l = 3$ (1), 5 (2) и 7 (3).

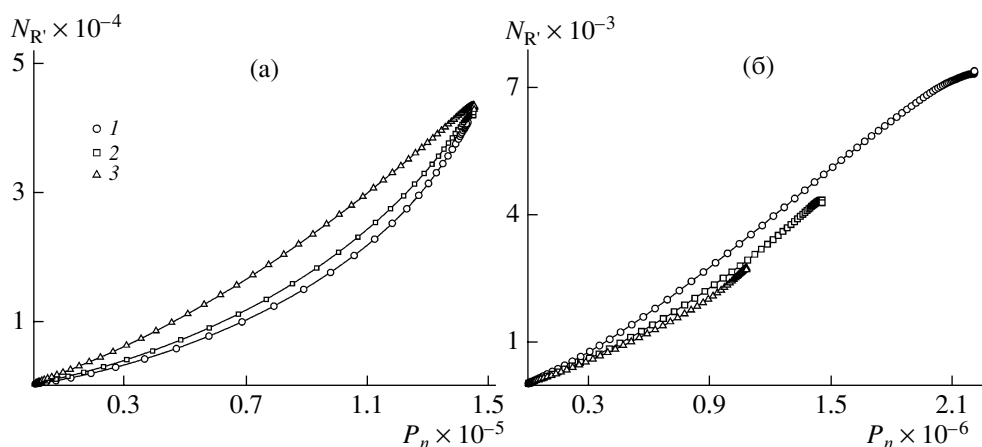


Рис. 6. Зависимости числа неактивных радикалов N_R от степени полимеризации P_n . а: $l = 5$, $k_i/k_p = 0.01$ (1), 0.1 (2) и 1 (3); б: $k_i/k_p = 1$, $l = 3$ (1), 5 (2) и 7 (3).

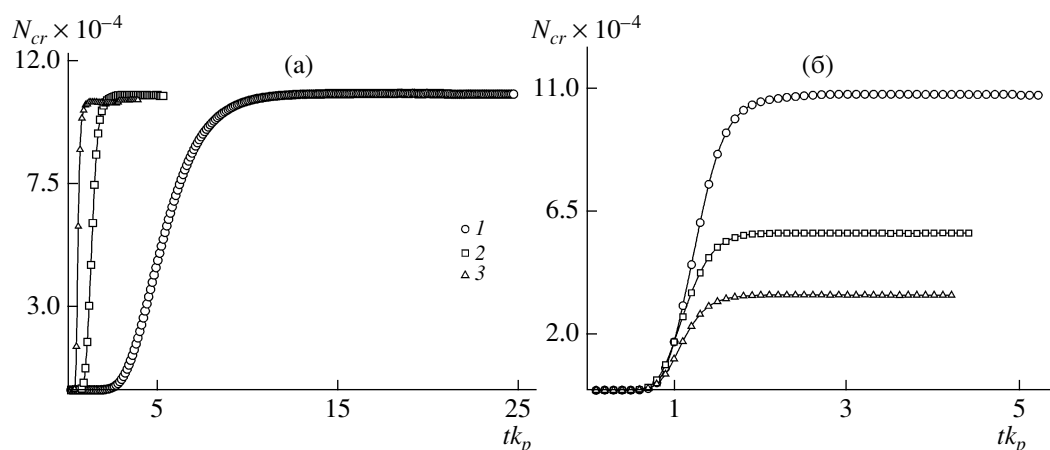


Рис. 7. Зависимость числа сшивок N_{cr} от времени полимеризации. а: $l = 3$, $k_i/k_p = 1$ (1), 10 (2) и 100 (3); б: $k_i/k_p = 10$, $l = 3$ (1), 5 (2) и 7 (3).

Зависимости числа неактивных радикалов N_R от степени полимеризации P_n иллюстрирует рис. 6а и из него очевидно, что предельная величина N_R является одной и той же при различных значениях отношения k_i/k_p . В отличие от закономерностей для $N_R(P_n)$ зависимости $N_R(P_n)$ при увеличении l сдвигаются в сторону высоких P_n (рис. 6б). Предельное число неактивных радикалов и текущие значения N_R при фиксированных P_n уменьшаются с ростом длины молекулы мономера.

Разработанная нами модель трехмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров позволила также изучить реакции обрыва, различая реакции сшивания и циклизации. Сшиванием мы считаем реакцию со-

единения различных макроцепей, при которой взаимодействуют активные центры из разных цепей трехмерного структурного элемента, в то время как при реакции циклообразования взаимодействуют реакционноспособные центры, относящиеся к одной цепи трехмерного структурного элемента. Из рис. 8 и 9 вытекает, что число сшивок N_{cr} существенно больше числа циклов N_{cy} , т.е. преобладает реакция сшивания. Это является следствием больших вероятностей реакций между активными центрами для цепей различного поколения. При увеличении отношения k_i/k_p и уменьшении длины мономера l вклад реакции сшивания возрастает (рис. 7), причем при всех значениях отношения k_i/k_p число сшивок N_{cr} стремится к предельному значению. Удлинение цепи

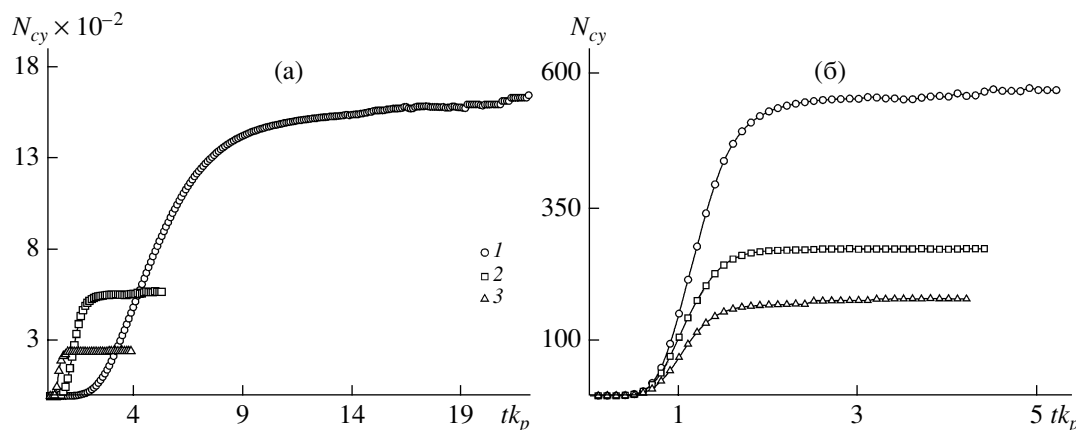


Рис. 8. Зависимости числа циклов N_{cy} от времени полимеризации. а: $l = 3$, $k_i/k_p = 1$ (1), 10 (2) и 100 (3); б: $k_i/k_p = 10$, $l = 3$ (1), 5 (2) и 7 (3).

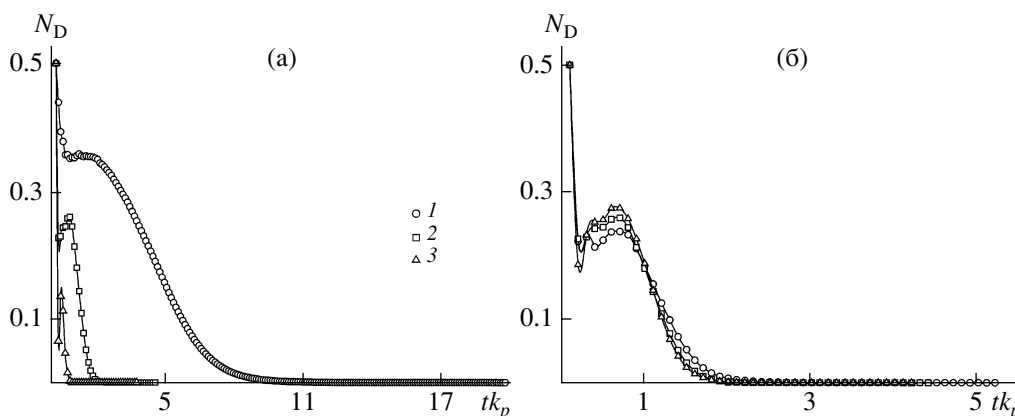


Рис. 9. Остаточная ненасыщенность N_D в зависимости от времени реакции. а: $l = 5$, $k_i/k_p = 1$ (1), 10 (2) и 100 (3); б: $k_i/k_p = 10$, $l = 3$ (1), 5 (2) и 7 (3).

мономера обуславливает снижение предельного значения N_{cr} .

Вклад реакции циклизации и предельное число циклов N_{cy} существенно понижаются с возрастанием значения отношения k_i/k_p и повышаются с уменьшением l (рис. 8).

Увеличение константы скорости реакции иницирования цепи ведет к уменьшению текущих значений числа подвешенных двойных связей N_D (рис. 9а). Временные зависимости остаточной ненасыщенности $N_D(t)$ при разной длине цепи мономера (рис. 9б) имеют одинаковый вид с различием в области максимума и с тенденцией к одинаковому предельному значению числа двойных связей N_{Dlim} ($N_{Dlim} = 2.274 \times 10^{-6}$).

Обращает на себя внимание тот факт, что при $k_i/k_p > 1$ число двойных связей N_D быстро падает

на начальной стадии реакции (до 0.07–0.23), затем растет, после чего реакция полимеризации переходит в стадию, на которой подвешенные двойные связи расходятся. В системе протекают конкурирующие реакции $R + M$ и $R' + M$ (реакции генерации D) и $R + D$ и $R' + D$ (реакции расхода D). Возникающие условия, разные при различном отношении k_i/k_p , обуславливают возникновение зависимостей $N_D(t)$, характерных для этих условий и иллюстрируемых соответствующими кинетическими кривыми (рис. 9).

Зависимость остаточной ненасыщенности N_D от степени полимеризации P_n представлена на рис. 10. С увеличением отношения k_i/k_p постепенно снижается количество подвешенных двойных связей (рис. 10а), но при всех отношениях k_i/k_p предельное значение количества двойных связей N_D стремится к одному значению. При одинако-

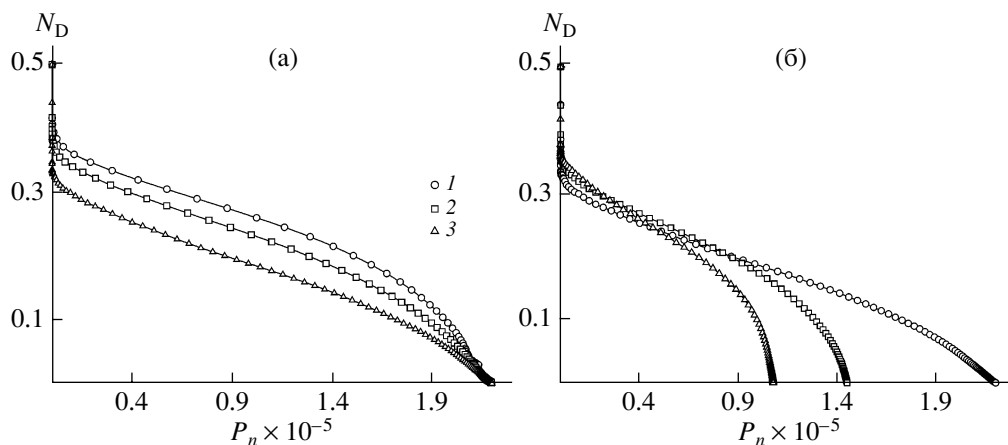


Рис. 10. Остаточная ненасыщенность N_D в зависимости от степени полимеризации P_n . а: $l = 3$, $k_i/k_p = 0.01$ (1), 0.1 (2) и 1 (3); б: $k_i/k_p = 1$, $l = 3$ (1), 5 (2) и 7 (3).

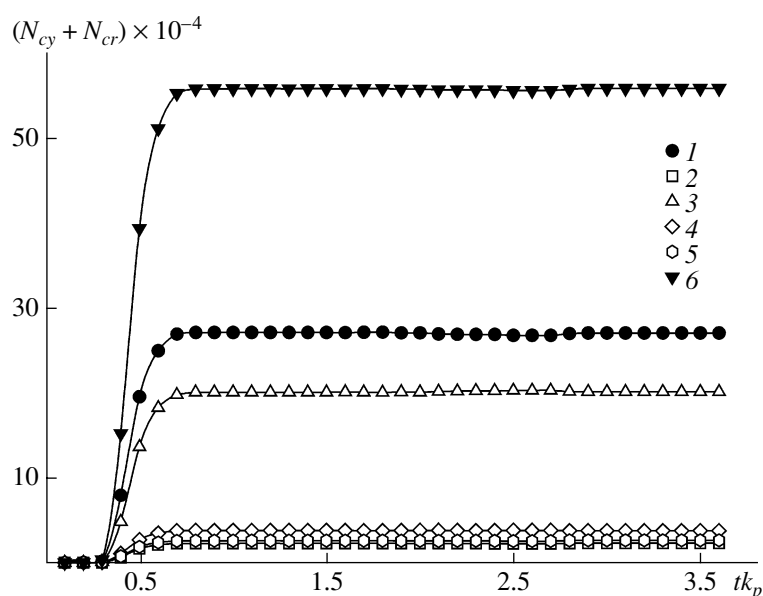


Рис. 11. Вклад различных типов реакций циклизации и сшивания $R + D$ (1), $R' + D$ (2), $R + R$ (3), $R + R'$ (4), $R' + R'$ (5) в зависимость суммы концентраций $N_{cy} + N_{cr}$ (6) от времени полимеризации при $k_i/k_p = 100$ и $l = 5$.

вых P_n до $P_n \approx 0.5 \times 10^5$ кривые $N_D(P_n)$ для $l = 7$ лежат выше остальных, затем происходит инверсия кривых, и при одинаковой P_n число N_D становится меньше для мономера с большим значением l (рис. 10б).

Наша модель процесса трехмерной радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров позволяет рассчитать вклад различных механизмов реакций циклообразования и сшивания и их изменение в ходе реакции. Из результатов численного эксперимента следует, что основной вклад в циклообразование и сшивание при дости-

жении стационарного состояния при разной длине мономера l и значениях k_i/k_p вносят реакции типа $R + D$ и $R + R$, затем $R + R'$ и $R' + R'$ (рис. 11).

Таким образом, анализ результатов впервые выполненного численного эксперимента по моделированию свободнорадикальной трехмерной полимеризации тетрафункциональных мономеров в рамках формирования единичного трехмерного структурного элемента показал, что при увеличении отношения k_i/k_p время достижения предельного значения степени полимеризации P_n трехмерного структурного элемента уменьшается.

При этом имеет место рост его P_n , что легко объяснимо увеличением числа радикалов N_R и $N_{R'}$ и вероятности протекания реакции роста цепи (рис. 3–6). Выявлено влияние изменения скорости инициирования цепи на кинетические зависимости $N_R(t)$, $N_{R'}(t)$, $N_{cr}(t)$, $N_{cy}(t)$ и $N_D(t)$, а также топологические зависимости $N_R(P_n)$, $N_{R'}(P_n)$, $N_{cr}(P_n)$, $N_{cy}(P_n)$ и $N_D(P_n)$. Моделирование показало, что с ростом длины l мономера S-образный характер кинетических кривых $P_n(t)$, $N_R(t)$, $N_{R'}(t)$, $N_{cr}(t)$ и $N_{cy}(t)$ не меняется, с увеличением l скорость процесса изменяется сложным образом и достигаются меньшие предельные значения рассматриваемых параметров. Обнаружена аномальная зависимость $N_D(t)$. Показана определяющая роль реакций $R + D$ и $R + R$ в процессах образования циклов и сшивок.

Из зависимости $N_{cr}(P_n)$ следует, что реакция сшивания протекает уже со значений $P_n \approx 3-5$, что отвергает предложенную ранее [8] гипотезу об “образовании длинных цепей с $P_n \approx 10^3-10^4$, в которых каждое звено содержит подвешенную двойную связь”.

Установлено [9] наличие гранулометрического распределения по трехмерным структурным элементам, возникающего вследствие различных возможностей реализации элементарных реакций трехмерной полимеризации полимеризационноспособных олигомеров, что отражает стохастический характер этого процесса. Формирование трехмерных структурных элементов проходит через стадию образования короткоцепной разветвленной макромолекулы. По мере роста P_n их остов усложняется, растет число радика-

лов R и R' (в том числе физически уловленных), сшивок и циклов, уменьшается доля двойных связей. Макротело реального трехмерного полимера включает множество трехмерных структурных элементов, слабо связанных между собой, что обуславливает низкие значения технической прочности трехмерных полимеров. Результаты описанного машинного эксперимента по кинетике полимеризации полимеризационноспособных олигомеров и топологии трехмерных структурных элементов существенно углубляют понимание особенностей формирования структуры реального трехмерного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. М.: Химия, 2000.
2. Берлин А.А., Кефели Т.Е., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.
3. Романцова И.И., Павлова О.В., Киреева С.М., Сивергин Ю.М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 2. С. 422.
4. Романцова И.И., Павлова О.В., Киреева С.М., Сивергин Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2353.
5. Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М., Исмаилов Р.Р., Усманов С.М. // Пласт. массы. 2006. № 6. С. 31.
6. Усманов С.М., Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М. // Пласт. массы. 2005. № 8. С. 19.
7. Gillespie D.T. // J. Comput. Phys. 1976. V. 22. P. 403.
8. Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 483.
9. Сивергин Ю.М., Гайсин Ф.Р., Ухова Н.В., Усманов С.М. // Пласт. массы. 2007. № 6. С. 32.

Simulation of the Formation of a Single Three-Dimensional Structural Unit in Free Radical Polymerization

Yu. M. Sivergin^a, R. R. Ismailov^b, F. R. Gaisin^b, and S. M. Usmanov^b

^a *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b *Birsk State Social Pedagogical Academy,
ul. Internatsional' naya 10, Birsk, 452452 Russia*

e-mail: EsmRauf@mail.ru

Abstract—Numerical experiments on the three-dimensional free radical polymerization of tetrafunctional monomers and oligomers were performed on a $100 \times 100 \times 100$ cubic lattice by means of the Monte-Carlo method. The effects of the initiation rate and the length of monomer molecule on the kinetic characteristics of polymerization were investigated.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 1, с. 120–125

УДК 541.64:547.24

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛГЕРМАНОСИЛАНОВ И ПОЛИМЕТИЛГЕРМАНОКАРБОСИЛАНОВ¹

© 2008 г. Н. А. Попова*, Н. Н. Молоткова**, М. Г. Кузнецова*,
А. А. Савицкий*, В. И. Жунь*, О. Л. Лепендина***

*Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

**Институт пластических масс им. Г.С. Петрова
111024 Москва, Перовский пр., 35

***Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
1119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 26.12.2006 г.
Принята в печать 18.05.2007 г.

Ряд полигерманосиланов и полигерманокарбосиланов с метильными, гидридными и винильными заместителями синтезирован по реакции Вюрца–Киппинга дехлорированием смесей $R^1R^2SiCl_2$ или $R^1R^2SiClCH_2Cl$ (R^1 и $R^2 = H, Me, \text{винил}$) и Me_2GeCl_2 в присутствии ультрамелкодисперсной суспензии натрия в среде толуола. Методами рентгенофлуоресцентного анализа, спектроскопии ИК-Фурье и ЯМР 1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{29}Si исследовано влияние природы заместителей исходных мономеров на выход, состав и строение конечных продуктов. Методом эксклюзионной хроматографии показано, что метил- и гидридпроизводные полимеры имеют мономодальное ММР – индекс полидисперсности не превышает четырех. Использование винилзамещенных мономеров приводит к увеличению полидисперсности – значение индекса возрастает до ~20. Одновременно с этим выход неорганического остатка, по данным динамического ТГА, при пиролизе в инертной атмосфере до 1100°C повышается от 20 до 40%.

В последние годы все больший интерес привлекают новые классы σ -сопряженных полимеров – полисиланы, полигерманы и сополимерные полигерманосиланы [1–4]. Смешанные гетероцепные полигерманосиланы и полигерманокарбосиланы различного строения с малообъемными заместителями (H, Me, винил) представляют как научный, так и практический интерес в качестве полимерных прекурсоров для создания гер-

маныймодифицированной высокотехнологичной многокомпонентной керамики на основе карбида кремния. Все большее число публикаций посвящено поиску новых методов синтеза, исследованию химических и физических свойств, а также изучению возможностей практического применения высокомолекулярных полисиланов и полигерманов. Однако исследования, посвященные германийорганическим полимерам, очень немногочисленны [5–11], а работы по получению многокомпонентных полимеров, имеющих атомы Si, Ge и C в основной цепи, практически отсутствуют.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32553 и 05-03-42749).

E-mail: popova-n@yandex.ru (Попова Нина Александровна).

Цель настоящей работы – разработка методов синтеза и исследование строения и свойств метил-,

Таблица 1. Условия синтеза, элементный состав и выход керамического остатка

Опыт, №	Исходные мономеры (мольное соотношение)	Сополимер	Условия синтеза		Выход сополимера, %	Найдено, %		Атомное соотношение Si : Ge	d, г/см ³	Выход керамики, % (1150°С, N ₂)
			T, °С	время, ч		Si	Ge			
1	Me ₂ SiCl ₂ (4) + Me ₂ GeCl ₂ (1)	1	105	12	20.0 (растворимая фракция)					
					3.3 (коричневый осадок)	49	0.1	1200	0.95	–
2	Me ₂ SiCl ₂ (2) + + ClCH ₂ Me ₂ SiCl (2) + + Me ₂ GeCl ₂ (1)	2	110	3.5	52.0 (растворимая фракция)	18.0	11.8	3.9	1.2	–
					13.1 (белый осадок)	37.0	2.4	40.2	1.0	22
					6.7 (коричневый осадок)	10.2	33.7	0.66	1.4	–
3	Me ₂ SiCl ₂ (2) + MeHSiCl ₂ (2) + + Me ₂ GeCl ₂ (1)	3	104	10	37.8 (растворимая фракция)	27.6	23.2	3.1	1.2	26
					3.9 (бежевый осадок)	14.6	9.0	4.2	1.15	–
4	Me ₂ SiCl ₂ (2) + MeVinSiCl ₂ (2) + + Me ₂ GeCl ₂ (1)	4	110	3	18.6 (растворимая фракция)	17.2	22.0	2.0	1.25	–
					77.9 (белый осадок)	24	16	3.9	–	38
5	Me ₂ SiCl ₂ (2) + Vin ₂ SiCl ₂ (2) + + Me ₂ GeCl ₂ (1)	5	110	3.5	12.4 (растворимая фракция)	*	*	–	–	–
					72.7 (бежевый осадок)	20.6	31.4	1.7	1.25	36

* Элементный состав не определяли.

гидрид- и винилзамещенных полигерманосиланов и полигерманокарбосиланов, а также изучение их физико-химических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию дехлорирования смесей дихлор(диорганосиланов и диметилдихлоргермана осуществляли в инертной атмосфере в среде толуола с использованием ультрамелкодисперсной суспензии натрия с размером частиц ~10 мкм, которую получали на механическом суспензаторе со скоростью вращения мешалки 5 × 10³ об/мин. Синтез и выделение промежуточных и конечных продуктов проводили в среде осушенного аргона. Толуол кипятили над бензофеноном с натрием и перегоняли непосредственно перед использованием. Время проведения реакции определяли скоростью повышения температуры кипения реакционной массы до температуры кипения чистого толуола (110°С). После окончания реакции нерастворимые продукты отделяли на закрытом фильтре Шота в инертной атмосфере, а затем обрабатывали изопропиловым спиртом и водой.

Для синтеза полигерманосиланов в качестве исходных мономеров использовали R¹R²SiCl₂

(R¹ и R² = H, Me, винил) и Me₂GeCl₂; для получения полимера, содержащего атомы Si, C и Ge в составе макромолекул, в качестве исходного хлорсилана применяли ClCH₂(Me₂)SiCl.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрофотометре “Perkin-Elmer” (модель 1710); образцы готовили в виде пленок из раствора в гептане на окошках KBr или в виде таблеток, запрессованных с KBr.

Спектры ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ²⁹Si полимеров записывали на спектрометре AM-360 фирмы “Bruker”. В качестве растворителя использовали дейтеробензол. Хим. сдвиги (м.д.) приведены относительно тетраметилсилана.

Количественный анализ содержания кремния и германия выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре марки VRA-30. Содержание германия определяли по способу внешних стандартов с разбавлением.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом эксклюзионной хроматографии в ТГФ с использованием УФ-детектора и ПС-калибровки. Термические характеристики образцов полимеров определяли с помощью тер-

Таблица 2. Основные полосы поглощения в ИК-спектрах полигерманосиланов и полигерманокарбосиланов

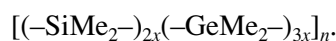
ν , см^{-1}	Интенсивность	Отнесение	ν , см^{-1}	Интенсивность	Отнесение
2955	Сильная	$\nu_{\text{C-H(CH}_3)}$	1350	Слабая	$\delta_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}$
2925	Средняя	$\nu_{\text{C-H(CH}_2)}$	1240	Сильная	$\delta_{\text{Ge-CH}_3}$
2888	Сильная	$\nu_{\text{C-H(CH}_3)}$	1250	»	$\delta_{\text{Si-CH}_3}$
2080	»	$\nu_{\text{Ge-H}}$	1020	»	$\delta_{\text{Si-CH}_2\text{-Si}}$
2150	»	$\nu_{\text{Si-H}}$	830	»	$\delta_{\text{Si-CH}_3}$
1406	Средняя	$\nu_{\text{Si-CH}_3}$			

моанализатора “Mettler Toledo Star SW” при скорости нагревания 10 К/мин до 1100°C в атмосфере сухого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, выход и фракционный состав синтезированных полимеров существенно зависит от природы заместителей в исходных моносиланах.

При попытке получения перметилированного полигерманосилана (табл. 1, опыт 1), несмотря на длительную выдержку (до 12 ч), температура реакционной массы не достигла 110°C, что свидетельствует о присутствии непрореагировавших исходных мономеров в смеси, а суммарный выход конечных продуктов составил всего ~23 мас. %. В составе основной растворимой фракции были обнаружены перметилированные полисиланы линейного (ЯМР ^{29}Si : $(-\text{SiMe}_2)_{>2}$, $\delta = -37.05 \dots -37.25$ м.д.) и циклического строения (ЯМР ^{29}Si : цикло- $\text{Si}_5\text{Me}_{10}$, $\delta = -42.9$ м.д.). По данным элементного анализа соотношение атомов Si : Ge в нерастворимой фракции (~3 мас. %) составило ~2 : 3. В ИК-спектре этой фракции присутствуют узкие полосы, имеющие максимумы с частотами 1240 и 1250 см^{-1} , характерные для деформационных колебаний групп Ge-CH₃ и Si-CH₃ соответственно [12], а также полосы 1400 см^{-1} ($\delta_{\text{Si-CH}_3}$) и 2850–2970 см^{-1} (ν_{CH_3}). Таким образом, можно утверждать, что выделенный осадок представляет собой сополимер общей формулы



При введении в реакционную массу хлорметилпроизводного моносилана (табл. 1, опыт 2) общий выход полимерных продуктов при продолжительности реакции всего 3.5 ч превысил 70%. Соотношение атомов кремния и германия в основной растворимой фракции составляет 3.9 : 1, что хорошо согласуется с соотношением Si и Ge в смеси исходных хлоридов. Присутствие в ИК-спектре интенсивных полос в области 1250 и 1400 см^{-1} ($\delta_{\text{Si-CH}_3}$), а также полос в области 1050 и 1350 см^{-1} свидетельствует о наличии в растворимых продуктах реакции не только боковых метильных заместителей, но и метиленовых групп ($\delta_{\text{Si-CH}_2\text{-Si(Ge)}}$) в составе основных цепей (табл. 2). Карбосилановое (карбогерманиевое) строение растворимой фракции с достаточной долей достоверности подтверждается данными ЯМР-спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{13}C присутствуют уширенные сигналы как метиленовых ($\delta = 7.73\text{--}7.74$ м.д.), так и метильных групп ($\delta = 2.88\text{--}2.95$ м.д.), которые могут быть связаны с атомами кремния и германия. Таким образом, выбранный состав смеси исходных реагентов с хорошим выходом позволяет синтезировать растворимые полигерманокарбосиланы, основная цепь которых состоит из атомов кремния, германия и углерода $[(-\text{SiMe}_2-)_{2x}(-\text{SiMe}_2\text{CH}_2-)_{2x}(-\text{GeMe}_2-)_{3x}]_n$. Нерастворимые продукты опыта 2 оказались неоднородны по своему составу. Методом флотации были выделены две фракции: белый мелкокристаллический порошок с плотностью 1.0 г/см³ и порошок коричневого цвета, плотность которого составила 1.4 г/см³. Методами ИК-Фурье и элементного анализа было показано, что белый порошок является практически чистым полидиметилсиланом, а коричневый порошок, согласно

данным РФА, имеет смешанную полисилоано-полигерманиевую структуру, причем соотношение Si : Ge ~ 2 : 3 хорошо совпадает с соотношением кремния и германия в полимере, полученном в опыте 1. Его ИК-спектр также подобен спектру коричневого осадка опыта 1. Эти факты свидетельствуют о том, что выделенный осадок имеет аналогичное строение $[(-SiMe_2-)_{2x}(-GeMe_2-)_{3x}]_n$.

Для завершения синтеза гидридмодифицированного полимера (опыт 3) требуется около 10 ч, при невысоком общем выходе конечных продуктов (>40 мас. %); доля растворимой фракции достигает 90%.

Выделенные фракции достаточно однородны по своему составу и содержат атомы как кремния, так и германия.

В ИК-спектрах растворимых продуктов в этом опыте помимо полосы 2150 см^{-1} , характерной для валентных колебаний групп ν_{Si-H} , появляется плечо с частотой 2080 см^{-1} , которое может быть с достаточной степенью достоверности отнесено к валентным колебаниям групп ν_{Ge-H} [13]. Возник-

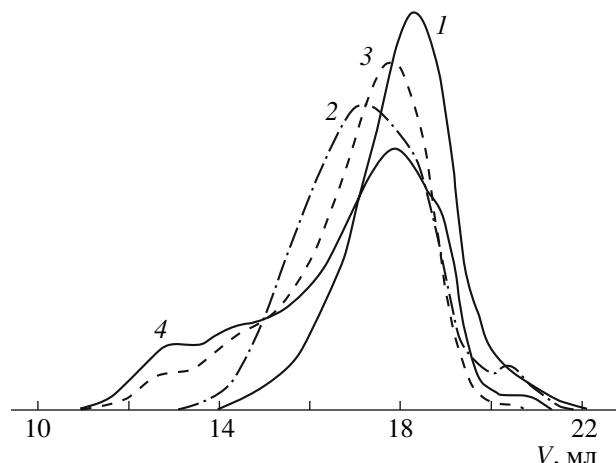
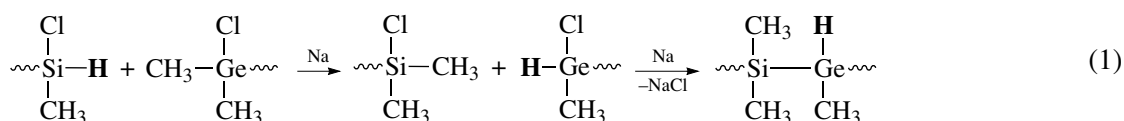
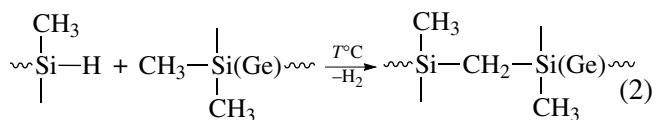


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение сополимеров 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4).

новение в полимере новой группы $\equiv Ge-H$ обусловлено тем, что помимо основной реакции конденсации Вюрца–Киппинга в присутствии металлического натрия при повышенных температурах протекают реакции перераспределения (обмена) атомов водорода и метильных групп при атомах кремния и германия [14, 15]:



Кроме того, в ИК-спектре полученного соединения присутствуют полосы поглощения 1020 и 1350 см^{-1} , характерные для метиленовых звеньев ($Si-CH_2-Ge(Si)$). Эти данные позволяют предположить, что в процессе полимеризации протекает еще одна побочная реакция конденсации с участием боковых метильных и гидридных заместителей, в результате которой образуются новые межмолекулярные метиленовые мостики:



Таким образом, использование гидридпроизводных мономеров приводит к формированию частично сшитого полигерманокарбосилана.

При введении в реакционную смесь моно- и дивинилзамещенных мономеров (табл. 1, опыты 4 и 5) выход продуктов синтеза превысил 85%, при-

чем основными фракциями в этих опытах являются нерастворимые продукты. Согласно данным ИК-спектроскопии, в указанных соединениях присутствуют не только метильные, но и метиленовые звенья ($\delta = 1350, 1380, 1450\text{ см}^{-1}$), что указывает на протекание во время синтеза побочной реакции раскрытия двойных связей винильных заместителей и формирование трехмерно сшитых полигерманокарбосиланов. Непрореагировавшие винильные группы присутствуют

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики полигерманосиланов и полигерманокарбосиланов

Сополимер	M_n	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	420	1.2	2.86
2	720	2.9	4.03
3	800	8.2	10.3
4	720	14.0	19.4

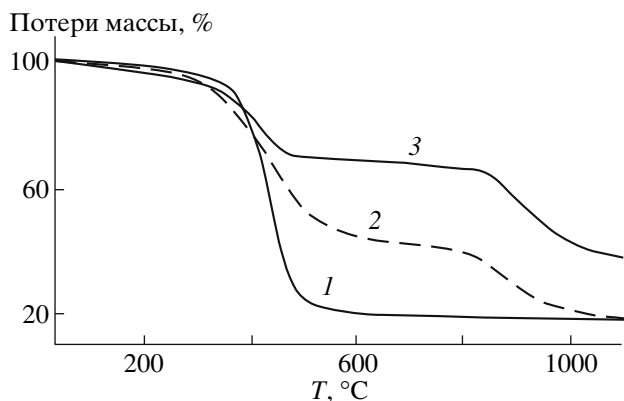


Рис. 2. ТГА сополимеров 2 (1), 3 (2), 4 (3). N_2 , 10 К/мин.

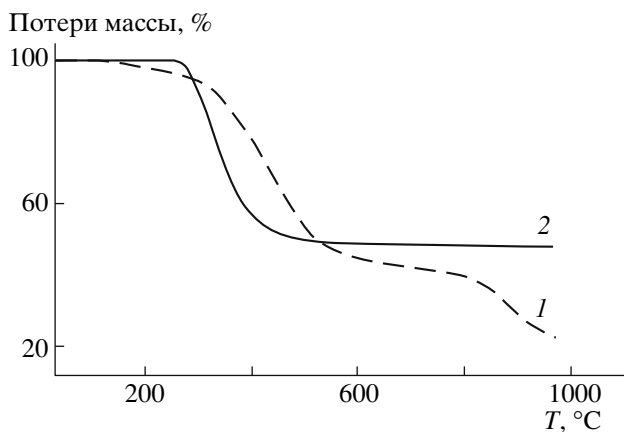


Рис. 3. ТГА сополимера 4 при нагревании в азоте (1) и на воздухе (2).

лишь в растворимых продуктах синтеза, что подтверждено методом спектроскопии ЯМР (1H : $\delta = 5.7-6.3$ м.д.; ^{13}C : $\delta_{CH_2} = 131-132$ м.д., $\delta_{CH} = 135-137$ м.д.).

Результаты исследований молекулярно-массовых и термогравиметрических характеристик синтезированных полимеров хорошо согласуются с особенностями их состава и строения.

Как следует из рис. 1 и табл. 3, растворимые метилзамещенные полигерманосиланы линейного и циклического строения (рис. 1, кривая 1) имеют простое, с относительно невысоким значением индекса полидисперсности, близкое к мономодальному, распределение. Кривая ММР линейных поликарбосиланов (рис. 1, кривая 2) имеет уже более сложный вид, с большим разбросом по ММ. Раз-

ветвленные гидридпроизводные полигерманосиланы и полигерманокарбосиланы имеют ярко выраженное полимодальное ММР с присутствием высокомолекулярной составляющей.

Результаты термогравиметрических исследований нерастворимых фракций синтезированных сополимеров также показывают зависимость выхода неорганического остатка полимеров от степени их разветвленности (рис. 2). Все полимеры термически стабильны, температура их активной термодеструкции лежит в интервале $350-400^\circ C$. С увеличением степени разветвленности полимера возрастает выход неорганических продуктов. Максимальный выход неорганического остатка получен при использовании в качестве исходного продукта дивинилдихлорсилана. Методом ТГА было показано, что химически активные группы $\equiv Si-H$ и $\equiv Ge-H$ гидридмодифицированного полигерманокарбосилана участвуют в образовании межмолекулярных сшивок под действием окислительных сред. В результате проведения такого отверждения полимера выход продуктов пиролиза был увеличен от 20 до 50 мас. % (рис. 3, кривые 1 и 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. by West R., Wilkinson G., Stone F.G.A., Abel E.W. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 2. Ch. 9.4.
2. Sakurai H. // Proc. Conf. "Synthesis and Application of Organopolysilanes". Tokyo, 1989.
3. Miller R.D., Michl J. // Chem. Rev. 1989. V. 89. № 6. P. 1359.
4. Okano M., Mochida K. // Chem. Lett. 1990. V. 19. № 5. P. 701.
5. Baumert J.-C., Bjorklund G.C., Jundr D.H., Jurich M.C., Looser H., Miller R.D., Rabolt J., Sooriyakumaran R., Swalen J.D., Twieg R.J. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 13. P. 1147.
6. Hallmark V.M., Zimba C.G., Sooriyakumaran R., Miller R.D. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2346.
7. Hayashi T., Uchimaru Y., Reddy N.P., Tanaka M. // Chem. Lett. 1992. V. 21. № 4. P. 647.
8. Wong W.-Y., Pool S.Y., Lee A.W.-M., Shi J.-X., Cheah K.-W. // Chem. Commun. 2004. V. 21. P. 2420.
9. Mochida K., Maeyama S., Wakasa M., Hayashi H. // Polyedron. 1998. V. 17. № 22. P. 3963.

10. *Mercuri F., Re N., Sgamelotti A.* // *Theochem.* 1999. V. 489. № 1. P. 35.
11. *Toguchi T.* // *Pat 2003077666 Jpn.* 2001.
12. *Чумаевский Н.А.* Колебательные спектры элемент-органических соединений элементов IVБ и VB групп. М.: Наука, 1971.
13. *Hasegava Y., Okamura K.* // *J. Mat. Sci.* 1983. V. 18. № 12. P. 3633.
14. *Massol M., Satge I.* // *J. Bull. Soc. Chim. France.* 1966. P. 2737.
15. *Долгов Б.Н., Воронков М.Г., Борисов С.Н.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1957. № 11. С. 1396.

Synthesis and Properties of Polymethylgermanosilanes and Polymethylgermanocarbosilanes

N. A. Popova^a, N. N. Molotkova^b, M. G. Kuznetsova^a, A. A. Savitskii^a,
V. I. Zhun^a, and O. L. Lependina^c

^a *State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia*

^b *Petrov Plastics Institute, Perovskii proezd 35, Moscow, 111024 Russia*

^c *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*
e-mail: popova-n@yandex.ru

Abstract—A series of polygermanosilanes and polygermanocarbosilanes with methyl, hydride, and vinyl substituents was synthesized by the Wurtz–Kipping reaction through dechlorination of mixtures of $R^1R^2SiCl_2$ or $R^1R^2SiClCH_2Cl$ (R^1 and $R^2 = H, Me, vinyl$) and Me_2GeCl_2 in the presence of ultrafine suspension of sodium in toluene. The effect of the nature of substituents in the initial monomers on the yield, composition, and structure of the final products was studied by means of X-ray fluorescence analysis; FTIR spectroscopy; and 1H , ^{13}C , and ^{29}Si NMR spectroscopy. Using size-exclusion chromatography, it was shown that methyl- and hydride-containing polymers have a unimodal molecular mass distribution (the polydispersity index does not exceed 4). The use of vinyl-substituted monomers results in an increase in polydispersity (the polydispersity index becomes approximately 20). At the same time, the yield of inorganic residue during pyrolysis in an inert atmosphere at 1100°C increases from 20 to 40% according to dynamic TGA data.

УДК 541.64

НЕСИММЕТРИЧНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАМИНЫ БЕНЗОФЕНОНОВОГО РЯДА И РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИИМИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2008 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*,
Р. С. Бегунов**, О. И. Ноздрачева**

*Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Ярославский государственный университет
150000 Ярославль, Советская ул., 14

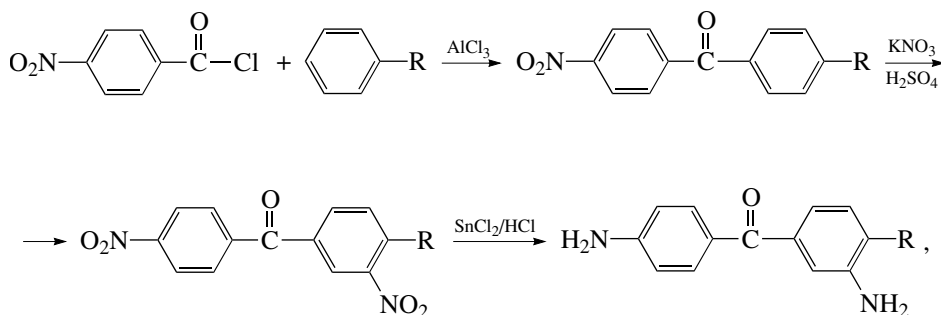
Поступила в редакцию 19.04.2007 г.

Принята в печать 02.08.2007 г.

Несимметричные ароматические диамины бензофенонового ряда (3,4'-диамино-4-метилбензофенон и 3,4'-диамино-4-метоксибензофенон) синтезированы взаимодействием 4-нитробензоилхлорида с эквимольным количеством толуола или анизола по реакции Фриделя–Крафтса с последующим нитрованием продуктов реакции (4'-нитро-4-метилбензофенона и 4'-нитро-4-метоксибензофенона) до 3,4'-динитро-4-метилбензофенона и 3,4'-динитро-4-метоксибензофенона и восстановлением последних. Высокотемпературной полициклоконденсацией в фенольных растворителях указанных диаминов с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот получены метил- и метоксизамещенные ароматические полиимиды, растворимые в фенольных и амидных растворителях.

Продолжая начатые ранее исследования [1, 2] в области органорастворимых ПИ на основе несимметричных ароматических диаминов бензофенонового ряда, мы получили 3,4'-диамино-4-метилбензофенон (соединение I) и 3,4'-диамино-4-метоксибензофенон (соединение II), а также органорастворимые ПИ на их основе. Синтез соединений I и II был осуществлен в соответствии

со схемой (1), включающей взаимодействие 4-нитробензоилхлорида с толуолом [3] или анизолом [4] по Фриделю–Крафтсу с последующим нитрованием образующихся 4-метил-4'-нитробензофенона [5] и 4-метокси-4'-нитробензофенона и восстановлением синтезированных динитро-соединений [6]:



(1)

где $-R = -CH_3$ (I), $-OCH_3$ (II).

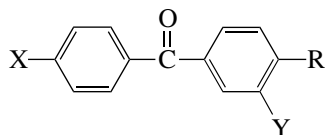
Строение всех соединений было подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).

ЯМР 1H , а в отдельных случаях – масс-спектро-
скопии.

Некоторые характеристики соединений I и II, а также полупродуктов приведены в табл. 1.

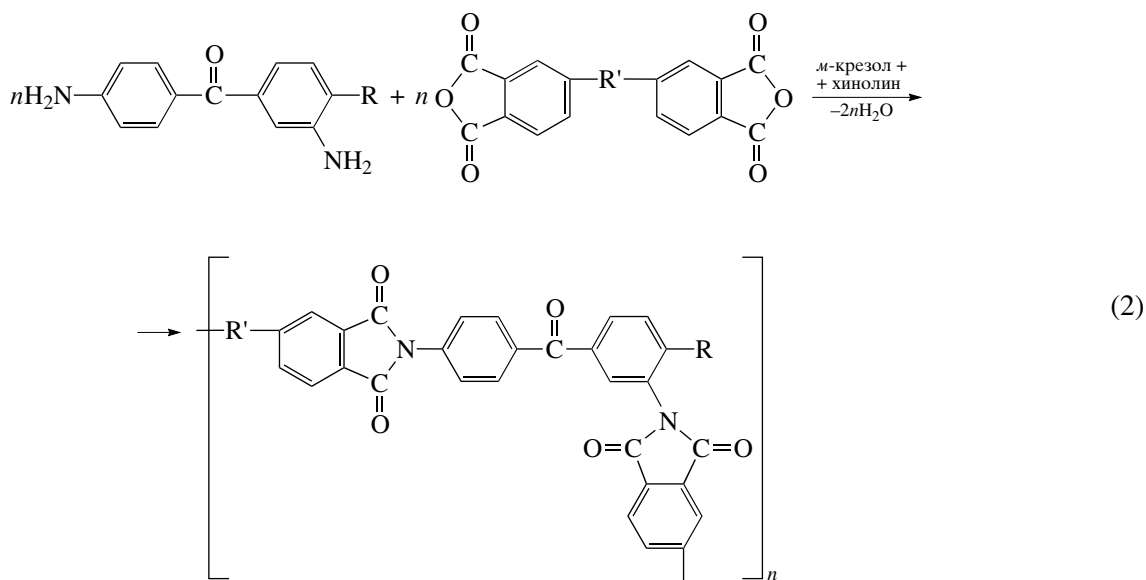
Таблица 1. Некоторые характеристики соединений общей формулы



-R	-X	-Y	T _{пл.} , °C	T _{пл.} , °C	Выход, %
-CH ₃	-NO ₂	-H	120–121	122 [3]	94
-CH ₃	-NO ₂	-NO ₂	113–114	115 [5]	93
-CH ₃	-NH ₂	-NH ₂	177–178	179–180 [6]	94
-OCH ₃	-NO ₂	-H	124	119–121 [4]	93
-OCH ₃	-NO ₂	-NO ₂	168–171	–	91
-OCH ₃	-NH ₂	-NH ₂	154–155	152–154 [6]	93

Взаимодействие соединений I и II с дианггиридами ароматических тетракарбоновых кислот – 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой (III), 3,3',4,4'-

дифенилоксидтетракарбоновой (IV), 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой (V) – осуществляли в соответствии со схемой



(-R = -CH₃, -OCH₃; -R' = -, -O-, -C(=O)-).

Синтез ПИ проводили в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в растворе в среде *m*-крезола с использованием хинолина в качестве катализатора. Температура синтеза ПИ составляла 180°C, а продолжительность – в отличие от синтеза описанных ранее ПИ [1] – всего 1 ч, что обусловлено электронодонорными свойствами метильных и метоксильных заместителей в соединениях I и II, а также их малым объемом, не вызывающим экранирования *o*-аминогрупп. Как следствие, все ПИ были получены со сравни-

тельно высокими вязкостными характеристиками (табл. 2).

Строение всех синтезированных ПИ было подтверждено методом ИК-спектроскопии, в спектрах ПИ наблюдались максимумы поглощения в областях 720, 1380, 1720 и 1780 см⁻¹, относящиеся к различным элементам фтальимидных циклов, и максимум в области 1660 см⁻¹, соответствующий карбонильным группам бензофенона.

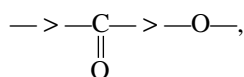
Все ПИ хорошо растворялись в *m*-крезоле. ПИ на основе дианггидридов с “шарнирными” группами растворялись также в *N*-метилпирролидоне, ДМФА и хлороформе. В целом синтезированные

ПИ растворимы хуже описанных ранее ПИ [1], что, вероятно, обусловлено меньшим объемом замещающих групп [7, 8]. Сравнение растворимости ПИ на основе соединений I и II показало, что метоксизамещенные ПИ растворяются лучше их метилзамещенных аналогов.

Попытки определения температур стеклования методом ДСК не привели к успеху – видимо, расстекловывание ПИ не сопровождалось значительными тепловыми эффектами. Кроме того, термомеханический анализ ПИ позволил четко определить температуру их размягчения (табл. 2); так, ПИ на основе 3,4'-диамино-4-метилбензофенона и диангидридов III и V размягчались в области 275°C, однако, начиная с 300°C, их деформация существенно различалась и при 400°C составляла 42 и 62% для ПИ на основе диангидридов III и V соответственно.

ПИ на основе диангидрида IV размягчался при 250°C, но при 350°C его деформация была сопоставима с деформацией ПИ на основе диангидрида V.

Найденные экспериментально значения температуры размягчения были близки к расчетным величинам, определенным с применением компьютерной программы [9]. В зависимости от природы “шарнирных” групп, вводимых в ПИ через используемые диангидриды, теплостойкость ПИ изменяется в ряду этих групп



соответствующем приведенному в работе [10].

В то же время введение метильных групп несколько повышает температуру размягчения полимеров, что согласуется с результатами работ [11, 12].

Температура 10%-ной потери массы ПИ лежит в пределах 430–480°C, что несколько ниже значений, найденных ранее для феноксизамещенных ПИ [1]; это обусловлено меньшей термостойкостью метильных и метоксильных заместителей по сравнению с феноксигруппами.

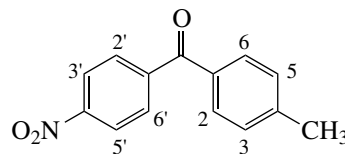
Таблица 2. Некоторые характеристики ПИ

Исходные мономеры	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Температура, °C	
		размягчения	10%-ной потери массы
I + III	1.09	305	480
I + IV	1.83	265	450
I + V	0.51	270	465
II + III	1.51	305	470
II + IV	1.40	260	430
II + V	0.94	270	435

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4'-нитро-4-метилбензофенона

К смеси 0.08 моля 4-нитробензоилхлорида и 0.096 моля толуола или анизола соответственно порциями вносили 0.1 моля безводного хлорида алюминия. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при 20°C, затем выливали в воду. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из пропанола-2. Получали 4-метил-4'-нитробензофенон



Выход 94.5%, $T_{\text{пл}} = 120\text{--}121^\circ\text{C}$ (по лит. данным [3] $T_{\text{пл}} = 122^\circ\text{C}$), $M = 241$.

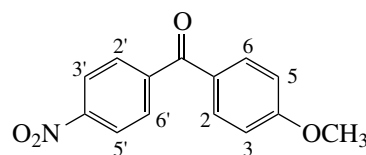
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 8.31 (д) (2H, H^{3'}, H^{5'}, $J = 9.7$ Гц), 7.95 (д) (2H, H^{2'}, H^{6'}, $J = 10$ Гц), 7.70 (д) (2H, H², H⁶, $J = 9.5$ Гц), 7.41 (д) (2H, H³, H⁵, $J = 9.4$ Гц), 3.15 (с) (3H, CH₃).

Найдено, %: C 69.78; H 4.43; N 5.88.

Для C₁₄H₁₁NO₃

вычислено, %: C 69.70; H 4.59; N 5.80.

Получение 4'-нитро-4-метоксибензофенона



Синтез 4'-нитро-4-метоксибензофенона осуществляли аналогично 4'-нитро-4-метилбензофе-

нону. Выход 4'-нитро-4-метоксибензофенона 93.7%, $T_{пл} = 119-121^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [4] $T_{пл} = 124^{\circ}\text{C}$), $M = 257$.

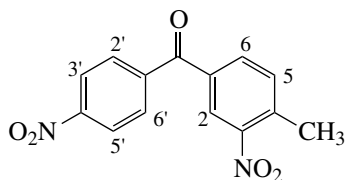
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 8.51 (д) (2H, $\text{H}^3, \text{H}^5, J = 9.7$ Гц), 8.00 (д) (2H, $\text{H}^2, \text{H}^6, J = 10.0$ Гц), 7.90 (д) (2H, $\text{H}^2, \text{H}^6, J = 9.5$ Гц), 7.61 (д) (2H, $\text{H}^3, \text{H}^5, J = 9.4$ Гц), 4.15 (с) (3H, OCH_3).

Найдено, %: С 65.29; Н 4.37; N 5.35.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4$

вычислено, %: С 65.36; Н 4.30; N 5.44.

Синтез 3,4'-динитро-4-метилбензофенона



К раствору 0.06 моля 4'-нитро-4-метоксибензофенона в 150 мл концентрированной серной кислоты порциями вносили 0.069 моля KNO_3 . Реакцию проводили в течение 5 ч при температуре 20°C , после чего содержимое колбы выливали в воду, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 4'-нитро-4-метоксибензофенона 93.5%, $T_{пл} = 113-114^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [5] $T_{пл} = 115^{\circ}\text{C}$), $M = 286$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 8.5 (д) (2H, $\text{H}^3, \text{H}^5, J = 9.0$ Гц), 7.95 (с) (1H, H^2), 7.85 (д) (1H, $\text{H}^6, J = 7.5$ Гц), 7.75 (д) (2H, $\text{H}^2, \text{H}^6, J = 10.0$ Гц), 7.6 (д) (1H, $\text{H}^5, J = 7.55$ Гц), 4.15 (с) (3H, CH_3).

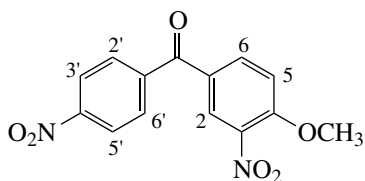
ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1674 (C=O); 1532 (NO_2).

Найдено, %: С 58.69; Н 3.48; N 9.85.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$

вычислено, %: С 58.74; Н 3.52; N 9.78.

Получение 3,4'-динитро-4-метоксибензофенона



Синтез 3,4'-динитро-4-метоксибензофенона осуществляли аналогично 3,4'-динитро-4-метилбензофенону. Выход 91%, $T_{пл} = 168-171^{\circ}\text{C}$, $M = 302$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 8.38 (д) (2H, $\text{H}^3, \text{H}^5, J = 9.1$ Гц), 8.26 (д) (1H, $\text{H}^2, J = 7.1$ Гц), 8.07 (д) (1H, $\text{H}^6, J = 1.4$ Гц), 7.97 (д) (2H, $\text{H}^2, \text{H}^6, J = 10$ Гц), 7.56 (д) (1H, $\text{H}^5, J = 7.50$ Гц), 4.05 (с) (3H, OCH_3).

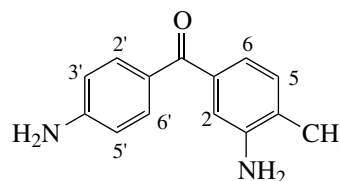
ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1668 (C=O), 1532 (NO_2).

Найдено, %: С 55.71; Н 3.27; N 9.31.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$

вычислено, %: С 55.63; Н 3.33; N 9.26.

Синтез 3,4'-диамино-4-метилбензофенона



К раствору 0.0125 моля 3,4'-динитро-4-метилбензофенона в 20 мл изопропилового спирта при 40°C вносили раствор хлорида олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – 0.15 моля в 20 мл 18%-ной HCl . После внесения восстанавливающего агента реакцию вели при 60°C в течение 1 ч. Продукт выделяли экстракцией хлороформом. Выход 94.0%, $T_{пл} = 177-178^{\circ}\text{C}$ (по лит. данным [6] $T_{пл} = 179-180^{\circ}\text{C}$), $M = 226$.

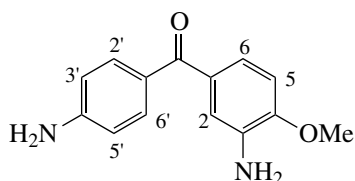
Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.50 (д) (2H, $\text{H}^2, \text{H}^6, J = 10.0$ Гц), 6.95 (д) (1H, $\text{H}^5, J = 7.55$ Гц), 6.85 (с) (1H, H^2), 6.75 (д) (1H, $\text{H}^6, J = 7.5$ Гц), 6.60 (д) (2H, $\text{H}^3, \text{H}^5, J = 9.0$ Гц), 5.55 (с) (2H, NH_2), 4.55 (с) (2H, NH_2), 2.15 (с) (3H, CH_3).

Найдено, %: С 74.24; Н 6.45; N 12.27.

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$

вычислено, %: С 74.31; Н 6.23; N 12.38.

Синтез 3,4'-диамино-4-метоксибензофенона



Получение 3,4'-диамино-4-метоксибензофенона осуществляли аналогично 3,4'-диамино-4-метилбензофенону. Выход 93.0%, $T_{пл} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$ (по лит. данным [6] $T_{пл} = 152\text{--}154^\circ\text{C}$), $M = 242$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.50 (д) (2H, H^{2'}, H^{6'}, $J = 10.0$ Гц), 7.02 (с) (1H, H²), 6.85 (м) (2H, H⁵, H⁶), 6.58 (д) (2H, H^{3'}, H^{5'}, $J = 9.0$ Гц), 5.99 (с) (2H, NH₂), 4.80 (с) (2H, NH₂), 3.84 (с) (3H, OCH₃).

Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 242 (100) [M]⁺, 120 (45), 199 (45).

Найдено, %: С 69.58; Н 5.63; N 11.38.

Для C₁₄H₁₄N₂O₂

вычислено, %: С 69.40; Н 5.82; N 11.56.

Синтез полиимидов

К перемешиваемому раствору 0.00164 моля соединения I или II в 4.5 мл *m*-крезола прибавляли 0.03 мл хинолина и 0.00164 моля диангирида тетракарбоновой кислоты. Реакционную смесь нагревали при перемешивании в инертной среде до 160°C и перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. После завершения реакции образовавшиеся растворы полимеров охлаждали и выливали в метанол. Высаженные полимеры отфильтровывали, промывали метанолом, экстра-

гировали метанолом в течение 10 ч в аппарате Сокслета и сушили. Выход полимеров количественный. Свойства ПИ приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Аскадский А.А., Бегунов Р.С., Бродский И.И., Лейкин А.Ю., Лихачев Д.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 144.
2. Rusanov A.L., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Begunov R.S., Brodskiy I.I., Leikin A.Yu., Likhatchev D.Yu. // Proc. Int. Conf. Polycondensation 2006. Istanbul, Turkey, 2006. P. 75.
3. Бумагин Н.А., Пономарев А.Б., Белецкая И.П. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. № 7. С. 1354.
4. Blackwell J., Hickinbottom W. // J. Chem. Soc. 1963. № 1. P. 336.
5. Grosjeom D., Salmon L. // Cas. Glen. Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. № 5. P. 952.
6. Benke B., Aracs Ja., Kerteszl., Szczak V., Ruttkai G. // Пат. 177504 Венгрия. 1983 // РЖХИМ. 1984. 5051П.
7. Harris F.W., Lanier L.H. Structure-Solubility Relationships in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.B. New York: Acad. Press, 1977. P. 183.
8. St. Clair T.L. Polyimides / Ed. by Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M. Glasgo: Blackie, 1990. P. 58.
9. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers / Ed. by Pearce E.L.I.M. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.
10. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
11. Wang L., Meng Y.Z., Wang S.I., Shang X.Y., Li L., Hay A.S. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 9. P. 3151.
12. Krishnana P.S., Vora R.H., Veeramani S. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2001. V. 42. № 2. P. 560.

Asymmetric Benzophenone-Series Aromatic Diamines and Related Soluble Polyimides

A. L. Rusanov^a, L. G. Komarova^a, M. P. Prigozhina^a, R. S. Begunov^b, and O. I. Nozdracheva^b

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Yaroslavl State University, Sovetskaya ul. 14, Yaroslavl, 150000 Russia
e-mail: komarova@ineos.ac.ru

Abstract—Asymmetric aromatic diamines of the benzophenone series (3,4'-diamino-4-methylbenzophenone and 3,4'-diamino-4-methoxybenzophenone) were synthesized via the Friedel–Crafts reaction of 4-nitrobenzoyl chloride with an equimolar amount of toluene or anisole; the subsequent nitration of the products (4'-nitro-4-methylbenzophenone and 4'-nitro-4-methoxybenzophenone), yielding 3,4'-dinitro-4-methylbenzophenone and 3,4'-dinitro-4-methoxybenzophenone; and the reduction of the latter compounds. The high-temperature polycyclocondensation of the above diamines with aromatic tetracarboxylic dianhydrides in phenol solvents gave methyl- and methoxy-substituted aromatic polyimides soluble in phenol and amide solvents.

УДК 541.64:542.954:546.264-31

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛАТСИЛОКСАНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА¹

© 2008 г. А. И. Стаханов, Э. Е. Саид-Галиев, Б. А. Измайлов,
В. А. Васнев, А. Р. Хохлов

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 07.05.2007 г.

Принята в печать 26.07.2007 г.

Исследовано взаимодействие сополи(4,4'-изопропилиден-2,2'-диметилдифенилен)тереизофталата с 3-аминопропилтриэтоксисилоксаном в сверхкритическом диоксиде углерода при давлении 150 атм и температуре 100°C. Установлено, что в указанных условиях протекает аминолиз сложноэфирных связей сополиарилата с образованием силоксаносодержащих амидов, взаимодействие которых с фенольными группами макромолекул и влагой приводит к появлению нерастворимой сополиарилат-силоксановой фракции. Под действием влаги в растворимой фракции сополимера за счет согидролиза этоксисилоксановых групп также формируются трехмерные структуры, содержащие полиарилатные и полисилоксановые фрагменты. Образование силоксановой сетки влияет на свойства полимеров, в частности, при термомеханических испытаниях деформируемость образца при 250°C уменьшается с 80 до 15%, а при термических испытаниях величина коксового остатка при 725°C увеличивается в 2 раза по сравнению с образцом исходного полиарилата.

Одним из направлений в “зеленой химии” полимеров является получение смесей линейных полимеров, полу- и взаимопроникающих сеток путем диффузии мономеров и инициаторов из растворов в сверхкритическом диоксиде углерода в полимерные матрицы с последующей полимеризацией или поликонденсацией [1].

Это направление в органических растворителях ранее развивалось школой Ю.С. Липатова. Метод дает возможность существенно понижать несовместимость полимеров и получать композиции с градиентными по толщине физико-химическими и механическими свойствами [2, 3]. Вязкость сверхкритического CO₂, близкая к газу [4], и размер молекулы (0.4 нм) обеспечивают ему высокий коэффициент самодиффузии (10⁻⁴ см²/с) и диффузии в другие материалы (10⁻⁷ см²/с) [5], что на ~ 2 порядка превышает аналогичную величину для обычных органических растворителей. Поэтому сверхкритический CO₂ обеспечивает

высокую скорость массопередачи и является прекрасным транспортным средством для введения различных функциональных добавок в полимеры. При этом глубина диффузии добавок в полимерные матрицы значительно выше, чем из органических растворителей. К настоящему времени для синтеза поликонденсационных полимеров в сверхкритическом CO₂ уже использованы реакции поликонденсации, дегидрополиконденсации, переэтерификации [1], полиэтерификации [6], полициклоконденсации [7].

В последние годы повышенное внимание привлекают исследования, связанные с возможностью создания сшитых полимерных материалов на основе синтетических или природных полимеров. Интерес к подобным системам связан с возможностью придания им заданной устойчивой формы, что необходимо для нужд микролитографии, полимеров медицинского назначения, создания мембран с определенными размерами пор, стабильных полимерных покрытий и других целей. Для получения сшитых полимеров могут быть использованы полимеры с функциональными боковыми группами, например с оксирановыми циклами или двойными связями, которые под

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33046).

E-mail: stakh@rambler.ru (Стаханов Андрей Игоревич).

Выход и термические характеристики нерастворимых полимеров*, полученных обработкой полимера ДВ 3-аминопропилтриэтоксисиланом в сверхкритическом CO_2

Количество АПТС, мол. % на осново-моль полимера ДВ	Выход, %	Масса коксового остатка при 725°C, %
0	0	30
2	0	30
5	12	35
10	20	40
20	25**	60

* Полимеры не растворимы в хлороформе, тетрахлорэтане, *m*-крезоле, *o*-хлорфеноле, ДМФА, трифторуксусной кислоте и гексафторизопропаноле.

** По данным элементного анализа в полимере ДВ–АПТС (20 мол. %) содержится 1.49% кремния.

действием сшивающих агентов образуют трехмерные структуры, причем одним из условий успешного формирования таких материалов является необходимость равномерного распределения сшивающего агента по всему объему модифицируемого полимера. Для этого необходима его эффективная диффузия в матрицу сшиваемого полимера, которую и промотирует сверхкритический CO_2 .

В настоящей работе предложено использовать новый принцип формирования трехмерных полимерных структур (мономер образует сетку, предварительно диффундируя и полимеризуясь в матрице, с частичным участием цепей самой матрицы). В основе принципа лежит использование реакции аминолита сложноэфирной связи полимера в сверхкритической среде. Поскольку кремнийсодержащие соединения, как правило, хорошо растворимы в сверхкритическом CO_2 [8], в качестве низкомолекулярного реагента был выбран 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТС), который за счет взаимодействия с полимерной матрицей и последующего согидролиза этоксисилановых групп может приводить к формированию сшитых структур. В качестве полимерной матрицы использовали хорошо растворимый в органических растворителях (например, в хлороформе) пленкообразующий сополи(4,4'-изопропилиден-

2,2'-диметилдифенилен)тереизофталат (полимер ДВ), не растворимый в АПТС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер ДВ с $M_w = 80 \times 10^3$ г/моль (ММ звена 334) получали акцепторно-каталитической сополиэтерификацией эквимольной смеси хлорангидридов тере- и изофталевой кислот с 4,4'-дифенилолпропаном в присутствии триэтиламина [9]. Модификацию полимеров АПТС ($M = 221$) проводили в среде сверхкритического CO_2 (ГОСТ 8050-85), чистота 99–99.7%, содержание влаги 0.001% при давлении 150 атм и температуре 100°C в течение 10 ч по следующей общей методике. В металлический реактор объемом 20 см³, снабженный магнитной мешалкой в тефлоновой оболочке, помещали 0.4 г порошкообразного полимера, после чего реактор герметизировали, продували CO_2 , помещали в силиконовую баню, установленную на магнитной мешалке марки “RCT basic” фирмы “IKA WERKE”, нагревали до 100°C и с помощью ручного цилиндрического пресса фирмы “High Pressure Equipment” создавали давление 150 атм. Затем под давлением CO_2 в реакционную смесь при перемешивании из хроматографического петлевого крана вводили 3-аминопропилтриэтоксисилан, взятый в количестве 2, 5, 10 или 20 мол. % по отношению к исходному сополиарилату. После проведения реакции давление сбрасывали, реактор разгерметизировали, содержимое переносили в аппарат Сокслета и экстрагировали хлороформом в течение 6–8 ч для удаления непрореагировавших исходных соединений. Гель-фракцию полимера высушивали в вакууме в течение 5 ч при 80°C. Полученные результаты приведены в таблице. Растворимую в хлороформе фракцию выделяли из фильтрата отгонкой растворителя на роторном испарителе.

В контрольном опыте модификацию порошкообразного полимера ДВ в присутствии 20 мол. % 3-аминопропилтриэтоксисилана проводили в *n*-гексане при перемешивании и температуре ~100°C в течение 10 ч в атмосфере аргона. По окончании реакции полученный полимерный продукт обрабатывали в аппарате Сокслета хлороформом.

Полимерные образцы исследовали методами ИК-спектроскопии (в таблетках с KBr) на Фурье-

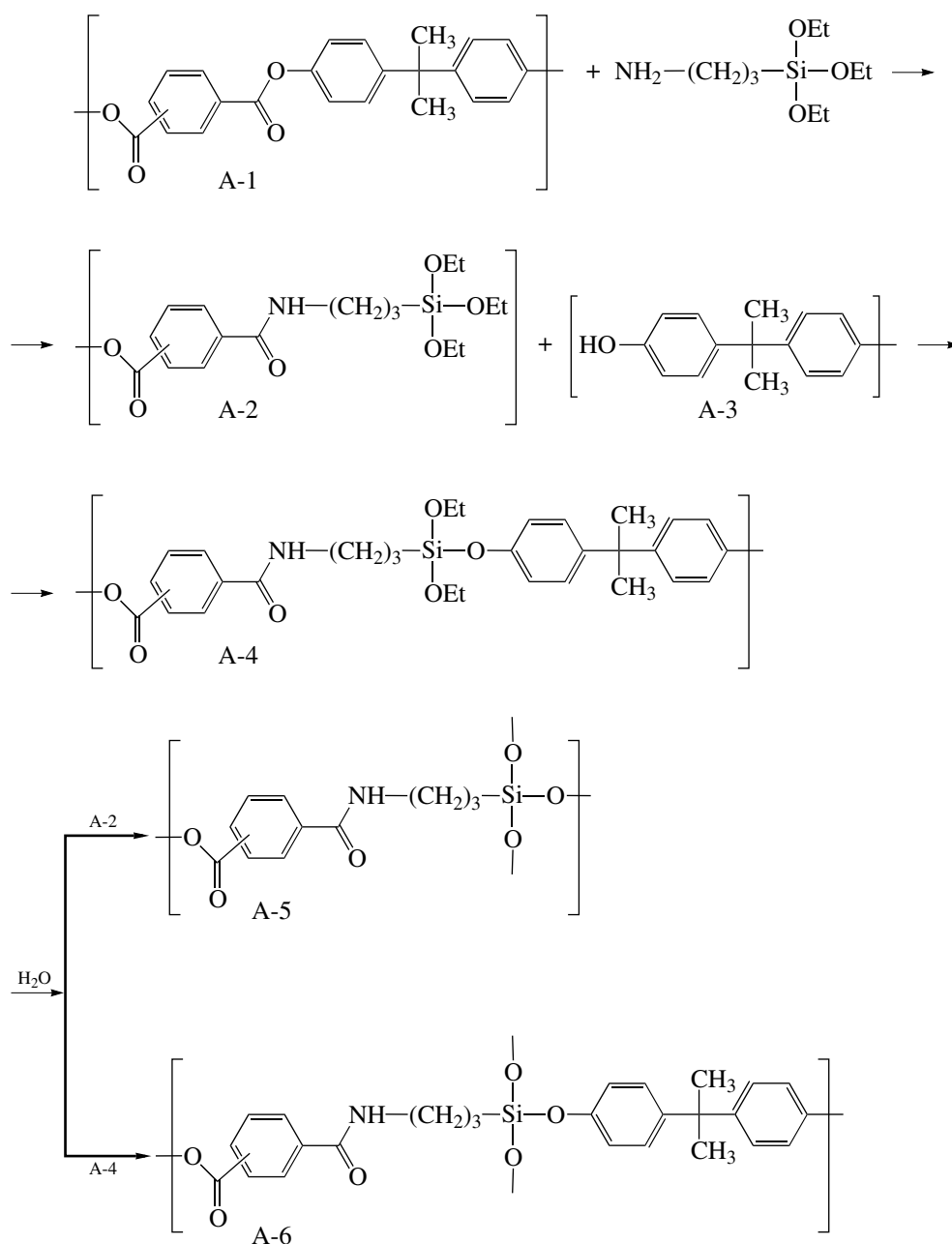
спектрометре “Thermo Nexus Nicollet”, динамического ТГА на воздухе при скорости нагревания 5 К/мин на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) и ТМА на приборе УИП-70М при давлении 0.08 МПа и скорости нагревания 2.0 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Можно было предположить, что АПТС при нагревании в сверхкритическом CO₂ будет взаимодействовать со сложноэфирными связями полимера ДВ (А-1 на схеме), что за счет реакции

аминолиза приведет к образованию амидных (А-2) и фенольных (А-3) групп. Было найдено, что после нагревания реакционной смеси в сверхкритическом CO₂ при давлении 150 атм и температуре 100°С в течение 10 ч образуется не растворимая в органических растворителях фракция полимера, выход которой зависит от количества АПТС (таблица).

Предполагаемая схема реакции аминолиза сложноэфирной группы полиарилата ДВ 3-аминопропилтриэтоксисилоном приведена ниже.



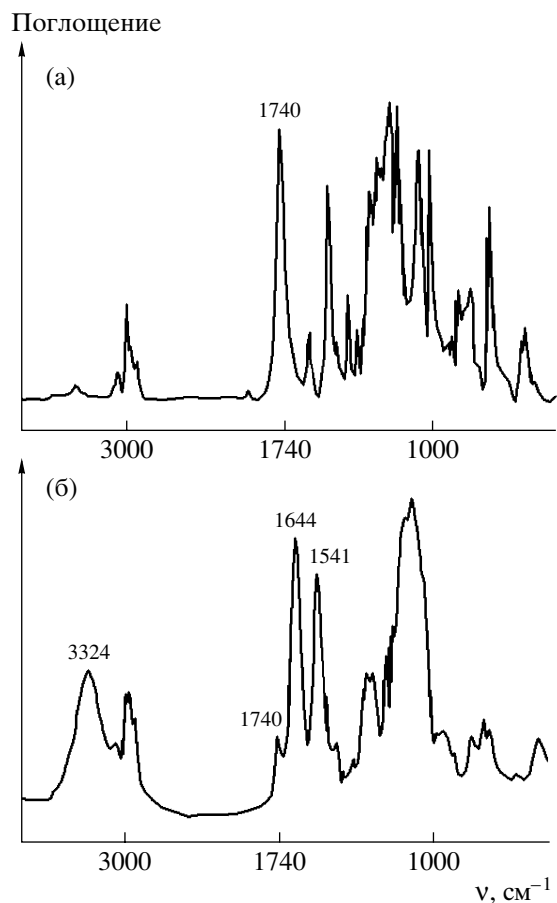


Рис. 1. ИК-спектры исходного полимера ДВ (а) и нерастворимого модифицированного полимера ДВ после обработки АПТС, взятым в количестве 20 мол. % (б).

Сравнение ИК-спектров полимера ДВ и полученных нерастворимых полимеров (рис. 1) показало, что под действием АПТС уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1739–1745 cm^{-1} , соответствующей сложноэфирной связи, и появляются три новые полосы в области 1644, 1541 и 3324 cm^{-1} , отвечающие образованию $\nu_{\text{C=O}}$ (Амид I), δ_{NH} (Амид II) и ν_{NH} ассоциированной амидной группы, причем их интенсивность возрастает с увеличением количества АПТС. В ИК-спектре нерастворимого полимера наблюдаются полосы поглощения 1000–1100 cm^{-1} , относящиеся к силоксановым группам (А-2). Наличие полос $\nu_{\text{C=O}}$ (Амид I), δ_{NH} (Амид II) и ν_{NH} ассоциированной амидной группы позволяет предположить, что на первом этапе происходит гетеролитический разрыв сложноэфирной связи полимера в результате реакции аминолиза, приводящий к образованию соединений А-2 и

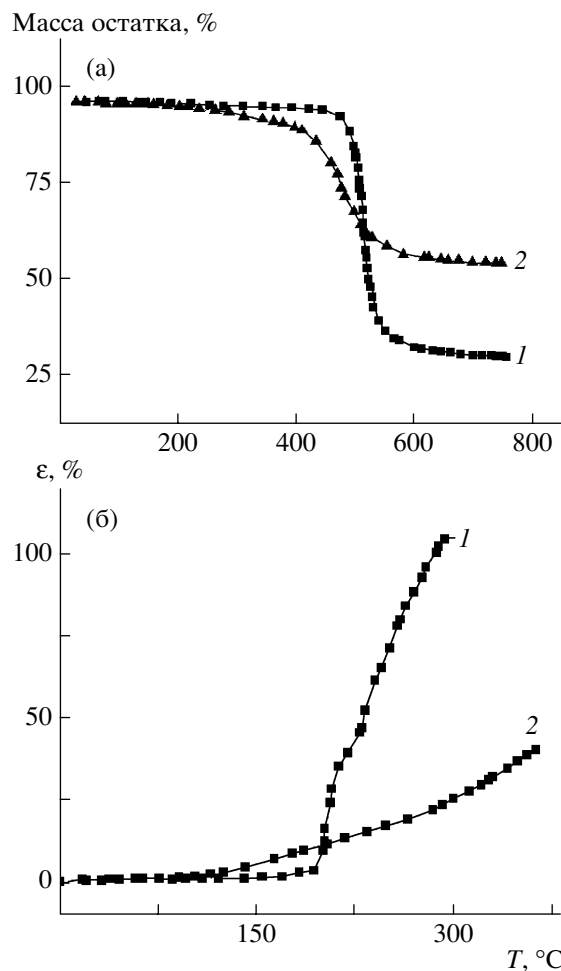


Рис. 2. Кривые ТГА (а) и термомеханические кривые исходного полимера ДВ (1) и нерастворимого модифицированного полимера ДВ после обработки АПТС, взятым в количестве 20 мол. % (2) (б).

А-3. Можно предположить, что при взаимодействии этоксисиланов (А-2) с концевыми фенольными группами (А-3) образуется силаносодержащий полимер (А-4). Последующая реакция полимеров А-2 и А-4 с фенольными концевыми группами и со следами влаги реакционной среды и воздуха (в процессе синтеза и после его окончания) приводит к формированию трехмерных структур А-5 и А-6, не растворимых в органических растворителях, таких как хлороформ, *m*-крезол, ДМФА. По результатам элементного анализа нерастворимый полимер, полученный с 20 мол. % АПТС, содержит 1,49% кремния (1 молекула АПТС на 8 звеньев полиарилата), что наряду с данными ИК-спектров является дополнительным подтверждением предложенной выше схемы.

Растворимая фракция полимера после испарения растворителя на воздухе лишь частично растворяется в хлороформе и по данным ИК-спектроскопии также содержит амидные и силоксановые группы. Эта фракция после выдерживания на воздухе в течение месяца полностью теряет растворимость, по-видимому, за счет гидролиза этоксисилановых групп и последующего образования сшитого полимера за счет силоксансодержащих групп.

Образование силоксановой сетки заметно влияет на термические свойства полимеров. Так, по данным ТМА, при 250°C деформация нерастворимой фракции для образца, полученного с 20 мол. % АПТС, составляет ~15%, тогда как исходный полимер ДВ при этой температуре деформируется на 80% (рис. 2а). С уменьшением исходного количества АПТС с 20 до 2 мол. % деформация образцов при 250°C возрастает с 15 до 80%.

Образование силоксановой сетки влияет на результаты ТГА. С увеличением количества АПТС с 2 до 20 мол. % заметно повышается выход коксового остатка, который при 725°C составляет 30 и 60% (рис. 2б, таблица). Такой результат может быть связан с образованием термостойких кремнийсодержащих продуктов деструкции, масса которых зависит от количества АПТС.

Преимущество проведения модификации полимеров АПТС в среде сверхкритического CO₂ было показано на примере попытки проведения

аналогичного синтеза при ~100°C в *n*-гептане, в котором, как и в сверхкритическом CO₂, растворим АПТС и нерастворим полимер ДВ. Установлено, что после проведения реакции с 20 мол. % АПТС в течение 10 ч гель-фракции не образуется. Этот результат подтверждает широкие возможности модификации полимеров в среде сверхкритического CO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kendal J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 4. P. 543.
2. Сергеева Л.М., Горбач Л.А. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 4. С. 367.
3. Xinhua Dai, Zhimin Liu, Buxing Han, Guangying Yang, Xiaoli Zhang, Jun He, Jian Xu, Minglong Yao // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 10–11. P. 626.
4. Johnston K. // Kirk-Oliver Encyclopedia of Chemical Technology / Ed. by Grayson M., Eckroth D. New York: Wiley, 1984. Suppl.
5. Соболев Э.Н., Баграмашвили В.Н., Соболев А.Э., Хоудл С.М. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 6. С. 777.
6. Саид-Галиев Э.Е., Леонов Ю.Н., Васнев В.А., Маркова Г.Д., Винокур Р.А., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 1. С. 99.
7. Said-Galiyev E.E., Vygodskii Y.S., Nikitin L.N., Vinokur R.A., Gallyamov M.O., Pototskaya I.V., Kireev V.V., Khokhlov A.R., Schaumburg K. // J. Supercritical Fluids. 2003. V. 27. P. 121.
8. McHugh M.A., Krukoni V.J. // Supercritical Fluid Extraction. Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 2nd edn, 1994.
9. Виноградов С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.

Synthesis of Poly(arylate-siloxane)s in Supercritical Carbon Dioxide

A. I. Stakhanov, E. E. Said-Galiev, B. A. Izmailov, V. A. Vasnev, and A. R. Khokhlov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: stakh@rambler.ru*

Abstract—The reaction between poly(4,4'-isopropylidene-2,2'-dimethylphenylene (tere)isophthalate) copolymer and 3-aminopropyltriethoxysilane was investigated in supercritical carbon dioxide at 150 atm and 100°C. It was found that ester bonds in the copolyarylate undergo aminolysis under the above conditions to give rise to the formation of siloxane-containing amides, whose interaction with phenol groups of the macromolecules and moisture affords an insoluble poly(arylate-co-siloxane) fraction. Under the action of moisture, three-dimensional structures containing polyarylate and polysiloxane fragments are also formed in the soluble fraction of the copolymer via the combined hydrolysis of ethoxysilane groups. The formation of the siloxane network affects the properties of the polymers. In particular, thermomechanical and thermal tests showed that sample deformation at 250°C decreases from 80 to 15% and the carbon residue at 725°C increases twofold, as compared to an initial polyarylate sample.

УДК 541.64:547.792

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2008 г. В. Н. Кижняев*, Ф. А. Покатилов*, Л. В. Адамова**,
Л. Е. Зеленков*, А. И. Смирнов*

*Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

**Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 18.06.2007 г.

Принята в печать 05.07.2007 г.

Изучены кинетические закономерности радикальной полимеризации 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола, указывающие на снижение полимеризационной активности триазолсодержащего мономера при введении в гетероцикл аминогруппы. Установлено ускоряющее действие воды на процесс полимеризации 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола. Введение аминогруппы в триазольный цикл способствует улучшению гидрофильных свойств образующегося полимера по сравнению с незамещенным поливинилтриазолом и создает возможности его дальнейшей модификации.

Карбоцепные полимеры с 1,2,4-триазольными циклами относятся к неионогенным совместимым с водой высокомолекулярным соединениям [1, 2], что привлекает к ним внимание исследователей как к потенциальным биосовместимым материалам [3], носителям лекарственных субстанций [4], сорбентам [5] и т.д. Небольшие по величине электронодонорные заместители (например, метильные радикалы) в триазольном цикле, как правило, повышают термодинамическое сродство полимеров к воде [2] вследствие некоторого увеличения основности гетероциклического фрагмента. Можно ожидать, что введение такого заместителя в триазольный цикл, как аминогруппа, также будет способствовать увеличению гидрофильности полимера, поскольку при этом основность поливинилтриазола возрастает на порядок (pK_{BH^+} аналога мономерного звена аминозамещенного полимера равна 4.29 [6]). Введение реакционной в химическом отношении аминогруппы в гетероцикл существенно расширяет возможности дальнейшей модификации триазолсодержащих полимеров. Учитывая низкую токсичность ($LD_{50} > 1000$ мг/кг), поли-1-винил-3-амино-1,2,4-триазол (ПВАТ) можно рассматривать в качестве перспективного полимерного но-

сителя для “подшивки” различных лекарственных субстанций. Гомо- и сополимеры 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола (ВАТ) могут быть получены полимеризацией мономера в условиях радикального иницирования [7, 8]. Однако ничего, кроме этой информации, о процессе полимеризации указанного винилтриазола и скудных данных по биологической активности [9] о свойствах получаемого триазолсодержащего полимера в литературе нет.

Цель настоящей работы – исследование кинетических закономерностей радикальной полимеризации ВАТ и некоторых свойств получаемых на его основе полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации ВАТ ($T_{\text{пл}} = 389\text{--}390$ К) в ацетонитриле и воде под действием ДАК изучали гравиметрическим методом. Скорость реакции измеряли на начальных степенях превращения (конверсия не превышала 10%). Скорость иницирования полимеризации определяли методом ингибирования иминоксильным радикалом – ТЕМПО. При этом полимеризация протекала с четко выраженным индукционным периодом, продолжительность которого линейно зависела от концентрации вводимого ингибитора. Продолжительность индукционного периода фиксирова-

E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).

Кинетические параметры полимеризации винилтриазолов при 333 К и химический сдвиг (δ) β -углеродного атома винильной группы

Мономер	Растворитель	$E_{эф}$, кДж/моль	$E_p - 0.5E_0$, кДж/моль	$k_p/k_0^{0.5}$, (л/моль с) ^{0.5}	$\delta_{C\beta}$, м.д.
1-Винил-1,2,4-триазол [14]	Ацетонитрил	98.1	32.7	0.32	104.11
1-Винил-3-амино-1,2,4-триазол	Вода	–	–	0.37	102.92
	Ацетонитрил	100.1	40.8	0.10	99.73

ли с помощью микрокалориметра ДАК-1-1А. Для термодинамических исследований взаимодействия с водой использовали нефракционированные, тщательно высушенные в вакууме образцы ПВАТ, полученные радикальной полимеризацией в ацетонитриле. Изотермическую сорбцию паров воды указанными полимерами при 298 К изучали с использованием весового варианта сорбционного метода с высокочувствительными кварцевыми спиралями [10]. Изотермы сорбции выражали в координатах $x/m \sim f(p/p_s)$, где x – количество паров воды, поглощенных навеской полимера m , p/p_s – относительное давление паров воды. Энергию смешения Гиббса Δg_m рассчитывали на основании изотерм сорбции паров воды, согласно работе [11]. Интегральную теплоту растворения полимеров в воде и интегральную теплоту разбавления растворов заданной концентрации в большом количестве растворителя определяли с помощью микрокалориметра ДАК-1-1-А. Средние удельные энтальпии смешения Δh_m и средние энтропии смешения Δs_m рассчитывали по методике [12]. Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре “Varian VXR-500”. Вязкость растворов полимеров определяли с использованием вискозиметра Уббелодде при 293 К. Степень набухания полимеров в воде при 298 К находили по уравнению

$$K_{наб} = (m_t - m_0)/m_0,$$

где m_t – масса равновесно набухшего гидрогеля и m_0 – масса образца сухого полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подобно другим изученным ранее N-винил-1,2,4-триазолам, ВАТ полимеризуется в условиях радикального инициирования с высоким выходом продукта (до 100%). В водной среде процесс протекает гомогенно, в органических растворителях – с выделением образующегося полимера из

реакционной среды. В апротонном растворителе ацетонитриле в отсутствие инициатора при исследуемых концентрациях мономера и температурах полимеризация не имеет места. В присутствии ДАК полимеризация ВАТ является стационарной без индукционного периода с начальными скоростями, зависящими от концентрации реагентов и температуры. Как и для большинства N-винилтриазолов, при полимеризации аминозамещенного мономера порядок реакции по концентрации инициатора равен 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущих макрорадикалов, а кинетический порядок реакции по мономеру близок к единице. С использованием значений общих скоростей реакции и скоростей инициирования при разной температуре были определены кинетические и активационные параметры полимеризации ВАТ (таблица). Полученные результаты позволяют оценить влияние заместителя $-NH_2$ в гетероцикле на активность N-винил-1,2,4-триазолов в радикальной полимеризации. Используемый в качестве критерия полимеризационной способности мономеров параметр $k_p/k_0^{0.5}$ указывает на трехкратное уменьшение активности ВАТ по сравнению с незамещенным 1-винил-1,2,4-триазолом, что даже превосходит снижение активности, вызванное введением в триазольный цикл двух метильных радикалов (при 333 К для диметилзамещенного винилтриазола параметр $k_p/k_0^{0.5} = 0.15$ (л/моль с)^{0.5} [13]). При небольшом различии в значениях $E_{эф}$ стадия роста цепи ВАТ требует больших энергетических затрат (величина $E_p - 0.5E_0$) по сравнению с полимеризацией 1-винил-1,2,4-триазола. Установленное соотношение активностей аминозамещенного и незамещенного винилтриазолов согласуется с отмеченными ранее для N-винилазолов закономерностями, отражающими снижение полимеризационной способности мономеров с ослаблением электроноакцепторных свойств азолильного заместителя

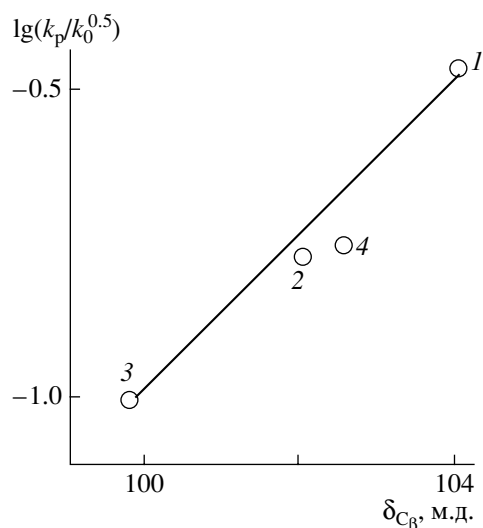


Рис. 1. Зависимость логарифма относительной константы скорости роста цепи при полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола (1), 1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (2), 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола (3) и 1-винил-3-ациламино-1,2,4-триазола (4) при 333 К от значений хим. сдвига β -углеродного атома винильной группы.

при винильной группе [14]. Именно на это указывает смещение хим. сдвига сигнала β -углеродного атома ($\delta_{C\beta}$) винильной группы в более сильное поле при введении аминогруппы в гетероцикл молекулы ВТ (таблица). В целом для N-винил-1,2,4-триазолов, как и для замещенных N-винилтетразолов [14], проявляется корреляционная зависимость между активностью мономеров в радикальной полимеризации (параметр $k_p/k_0^{0.5}$) и величинами $\delta_{C\beta}$, отражающими электронасыщенность β -углеродного атома (рис. 1).

Как и при полимеризации изученных ранее N-винил-1,2,4-триазолов [15], использование воды в качестве реакционной среды способствует возрастанию полимеризационной активности ВАТ (таблица). В воде при прочих равных условиях активность ВАТ и диметилзамещенного винилтриазола ($k_p/k_0^{0.5} = 0.38$ (л/моль с) $^{0.5}$ [15]) становится приблизительно равной.

Причиной ускоряющего действия воды на радикальную полимеризацию винилтриазолов (в том числе и ВАТ) является изменение электронного состояния мономеров при переходе от ацетонитрила к водным растворам. Результаты спектроскопии ЯМР ^{13}C указывают на сдвиг сиг-

налов β -углеродного атома винильной группы на 2.5 м.д. в область слабого поля (таблица) в спектрах ВАТ в водных растворах по сравнению с ацетонитрильными. Соответствующие изменения в спектрах ЯМР свидетельствуют о снижении электронасыщенности β -углеродного атома. Причина этого – возрастание электроноакцепторных свойств гетероциклического фрагмента вследствие гидратации триазольных циклов за счет образования водородных связей с молекулами воды, в которых могут принимать участие как основные атомы азота гетероцикла, так и аминогруппа. Для данного класса соединений подобное изменение в электронной структуре молекул мономеров сопровождается повышением полимеризационной активности [14].

Аналогичная закономерность в изменении полимеризационной способности наблюдается и при сопоставлении активности аминопроизводных N-винилазолов с различным содержанием азота в цикле. Так, в паре ВАТ–1-винил-5-аминотетразол ($k_p/k_0^{0.5} = 1.46$ (л/моль с) $^{0.5}$ [16]) проявляется типичное возрастание активности в радикальной полимеризации у мономера с более электроноакцепторным тетразолильным заместителем при винильной группе. Интересно отметить, что при аналогичных изменениях в электронном строении для пары незамещенных виниловых мономеров с 1,2,4-триазольным и тетразолильным циклами никакого различия в полимеризационной активности с изменением числа атомов азота в гетероцикле не наблюдается [14].

Кроме того, что вода оказывает ускоряющее действие на полимеризацию ВАТ, она способствует и повышению ММ образующихся полимеров. Характеристическая вязкость образцов ПВАТ, синтезированных в ацетонитриле и в воде, при прочих равных условиях равна соответственно 0.8 и 2.4 дл/г. При этом ПВАТ, полученный полимеризацией в воде, не теряет способности растворяться в отличие от других, синтезированных в водной среде поли-N-винилтриазолов, которые не растворимы ни в воде, ни в других органических растворителях.

Радикальная полимеризация ВАТ протекает по кратной связи винильной группы без раскрытия триазольного цикла, что подтверждается данными спектроскопии ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C . В спектрах ПМР полимеров отсутствуют сигналы про-

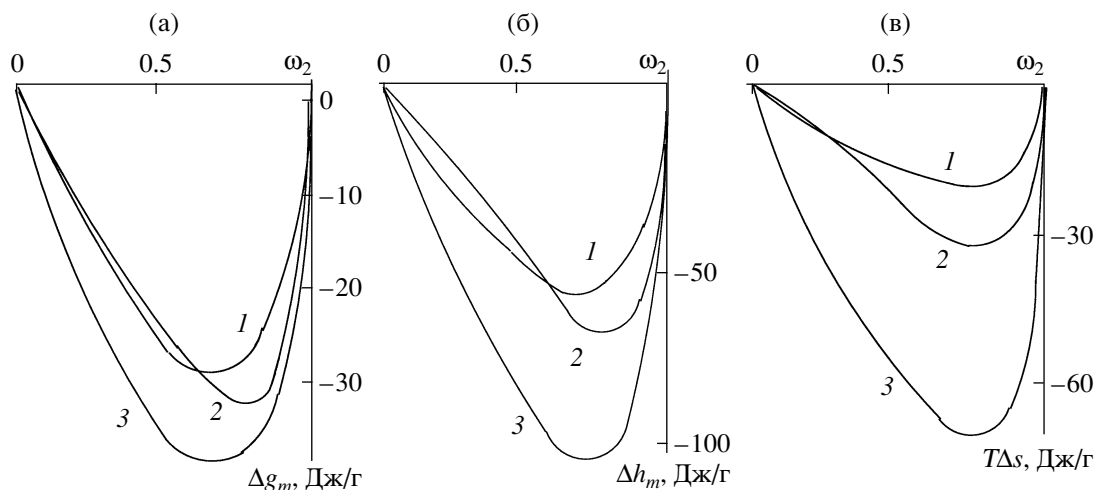


Рис. 2. Средние удельные энергии Гиббса (а), средние удельные энтальпии смешения (б) и средние удельные энтропии смешения (в) с водой при 298 К поли-1-винил-1,2,4-триазола (1), поли-1-винил-3-амино-1,2,4-триазола (2), 1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (3).

тонов винильной группы в области 4.75–7.10 м.д., но сохраняется сигнал протона триазольного цикла и аминогруппы при 8.1 и 5.36 м.д. соответственно. В спектрах ЯМР ^{13}C проявляются сигналы атомов углеводородной цепи при 38.27 ($-\text{CH}_2-$), 54.98 м.д. ($-\text{CH}$) и атомов углерода гетероцикла при 143.59 и 163.35 м.д.

Полимеры на основе ВАТ представляют собой аморфные порошкообразные продукты белого цвета, разлагающиеся без плавления, с плотностью 1.30–1.36 г/см³. В отличие от других поли-N-винилтриазолов ПВАТ не растворим в органических растворителях, а растворим только в воде. Наличие аминогруппы в триазольном цикле обуславливает самую высокую основность мономерного звена у ПВАТ среди изученных поли-N-винилтриазолов, однако, как и поли-1-винилтриазол и поли-1-винил-3,5-диметилтриазол, ПВАТ является неионогенным водорастворимым полимером.

Количественная оценка термодинамических параметров взаимодействия с ПВАТ водой была дана с использованием сорбционного и калориметрического методов. Рассчитанные из изотерм сорбции паров воды полимером концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения Δg_m ПВАТ с водой (рис. 2а) лежат в отрицательной области значений, и вторая производная $\partial^2 \Delta g_m / \partial \omega_2^2 > 0$, т.е. системы термодинамически устойчивы во всей области составов. Сопоставле-

ние с аналогичными значениями Δg_m , полученными для смешения с поливинилтриазола с водой [2], свидетельствует о некотором возрастании гидрофильных свойств у аминозамещенного поливинилтриазола. На более сильное по сравнению с поливинилтриазолом взаимодействие ПВАТ с водой указывают и большие по величине отрицательные значения энтальпий смешения Δh_m последнего полимера с водой (рис. 2б). Различие в сродстве к воде у ПВАТ и поливинилтриазола проявляется и в изменении энтропийных параметров при формировании водных систем. Растворение аминозамещенного полимера характеризуется существенно большими по величине отрицательными значениями энтропий смешения $T\Delta s$ (рис. 2в), что свидетельствует о более выраженной способности ПВАТ образовывать совместные упорядоченные структуры полимер–вода. Это является еще одним подтверждением возможного участия аминогруппы в образовании водородных связей с молекулами воды, что и приводит к возрастанию термодинамического сродства полимера к воде. Однако надо отметить, что эффект увеличения гидрофильных свойств ПВТ с введением в гетероцикл аминогруппы уступает аналогичному эффекту, создаваемому присутствием в триазольном цикле двух метильных заместителей (рис. 2) [2]. Вероятно, сказывается большая полярность аминозамещенного мономерного звена, способствующая более сильным диполь-дипольным взаимодействиям гетероциклических фрагментов в полимере, что и вызыва-

ет некоторое снижение сродства ПВАТ к воде по сравнению с поли-1-винил-3,5-диметилтриазолом.

Сродством к воде обладают и полимерные продукты, полученные радикальной полимеризацией ВАТ в присутствии дивинильных “сшивающих” сомономеров – N,N-метилтен-бис-акриламида и триэтиленгликольдиметакрилата. При содержании звеньев дивинильного мономера 0.05–0.15 мол. долей сополимеры приобретают способность ограниченно набухать в воде с коэффициентами набухания в пределах 5–35, уменьшающимися с увеличением степени “сшивки”. Эти сополимеры могут быть использованы в качестве аминоксодержащих насадок для колоночной ГПХ при разделении белковых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Сафронов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 67.
2. Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1718.
3. Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Анненков В.В. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 6. С. 1004.
4. Николаенко В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Институт иммунологии, 1991.
5. Круглова В.А., Анненков В.В., Землянушнова О.В., Казимировская В.Б., Шелкова Т.В., Кижняев В.Н., Бойко Н.М., Верещагин Л.И. // Тез. докл. VII Всесоюз. симп. по синтетическим полимерам медицинского назначения. Минск, 1985. С. 88.
6. Schofield K., Grimmet M.R., Keene B.T. Heteroaromatic Nitrogen Compounds: The Azoles. London; New York, 1976.
7. Круглова В.А., Анненков В.В., Большедворская Р.Л., Добрынина Л.М., Калабина А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 528.
8. Анненков В.В., Круглова В.А., Шевчук О.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 723.
9. Круглова В.А., Анненков В.В., Верещагин Л.И., Павленко В.В., Казимировская В.Б., Москвитина Л.Г., Бойко Н.М., Мансурова Л.А., Скорнякова А.Б., Калмыков С.В. // Хим.-фармацевт. журн. 1987. № 2. С. 159.
10. Тагер А.А., Адамова Л.В., Крякунов А.А., Гриншпан Д.Д., Савицкая Г.А., Капуцкий Ф.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 593.
11. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
12. Тагер А.А., Сафронов А.П., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
13. Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 358.
14. Кижняев В.Н., Ратовский Г.В., Баженов Д.Н., Покатилов Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1802.
15. Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1253.
16. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 159.

Polymerization of 1-Vinyl-3-Amino-1,2,4-Triazole and Some Properties of Related Polymers

V. N. Kizhnyayev^a, F. A. Pokatilov^a, L. V. Adamova^b, L. E. Zelenkov^a, and A. I. Smirnov^a

^a Irkutsk State University,
ul. K. Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia

^b Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: kizhnyayev@chem.isu.ru

Abstract—The kinetics of radical polymerization of 1-vinyl-3-amino-1,2,4-triazole was studied. The results show that the presence of the amino group as a substituent on the heterocycle decreases the polymerization activity of the triazole-containing monomer. It was found that water has an accelerating effect on the 1-vinyl-3-amino-1,2,4-triazole polymerization process. The substitution of the amino group on the triazole cycle enhances the hydrophilic properties of the polymer compared to unsubstituted polyvinyltriazole and opens up possibilities for its further modification.

УДК 541.64:539.2:547.458.2

СТРУКТУРА И СПОНТАННЫЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПЛЕНОК ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МЕТИЛ- И ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

© 2008 г. А. Е. Грищенко, Г. М. Павлов, Л. П. Бушнева

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 26.06.2007 г.

Принята в печать 31.08.2007 г.

Методами наклонного поляризованного луча и молекулярной гидродинамики исследована структура поверхностных слоев тонких пленок водорастворимых производных целлюлозы – метилцеллюлозы и гидроксипропилметилцеллюлозы. Показано, что молекулярные цепи исследованных полимеров характеризуются высокой степенью упорядоченности в поверхностных слоях пленок. Обнаружена сильная зависимость ориентационного порядка молекулярных цепей от ММ. Обнаруженный эффект связан с концентрацией концевых сегментов, параметр ориентационного порядка которых относительно поверхности пленок отличается от аналогичной величины “внутренних” сегментов, составляющих молекулярную цепь. Установлены количественные оценки параметра ориентационного порядка концевых и “внутренних” сегментов.

Одно из направлений модификации свойств классических материалов – использование тонкопленочных технологий, включающих в себя управляемое формирование, прогнозирование структуры и свойств пленочных материалов [1–3].

Особый интерес вызывают полимерные материалы, в частности пленко- и мембранообразующие водорастворимые производные целлюлозы [4–7].

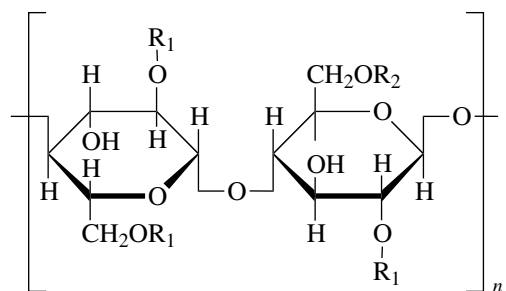
Эффективным методом изучения структуры и молекулярной организации в поверхностных слоях полимерных пленок является метод наклонного поляризованного луча, позволяющий оценить толщину оптически анизотропных поверхностных слоев и ориентационную упорядоченность молекулярных фрагментов относительно поверхности пленок [8–11].

В настоящей работе представлены результаты исследований методом наклонного поляризованного луча структуры поверхностных слоев тон-

ких пленок двух водорастворимых производных целлюлозы – метилцеллюлозы (МЦ) и гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные формулы повторяющихся звеньев МЦ и ГПМЦ могут быть представлены в следующем виде:



где $R_1 = \text{CH}_3$ или H , а $R_2 = R_1$ для МЦ и $R_2 = R_1$ или $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_3$ для ГПМЦ.

Водорастворимую МЦ (производства “Полимерсинтез”, Владимир, Россия) получали алкилированием щелочной целлюлозы хлористым метилом в автоклаве в течение 6 ч при 60°C и давлении 11–13 атм. Для количественного определения содержания метоксильных групп в МЦ применя-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства образования и науки “Развитие научного потенциала Высшей школы 2000–2008 гг.” (код 2.1.1.4139).

E-mail: a.grishchenko@mail.ru (Грищенко Алексей Елисеевич).

Гидродинамические и молекулярные характеристики гидроксипропилметилцеллюлозы в воде

Образец	$[\eta]$, см ³ /г	$S_0 \times 10^{13}$, с	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$N = L : A$	B/H , см ⁻¹	$F_0(\theta)$
1	657	2.67	0.95	269	40	43	-0.38
2	197	1.58	2.53	60	9	30	-0.26
3	134	1.32	3.12	40	6	30	-0.26
4	82	1.27	4.32	28.4	4	21	-0.18

ли модифицированный метод Цейзеля [12]. Анализ показал, что содержание групп ОСН₃ равно 28.4 мас. %, чему соответствует степень замещения 1.68. Для приготовления пленок использовали образцы с $M = 1.02 \times 10^5$ и 1.63×10^5 [13].

Образцы ГПМЦ производства "The Dow Chemical Company" имели следующий состав: 29 ± 1 мас. % по метоксильным группам, 10 ± 2 мас. % по гидроксипропильным группам, что соответствует степеням замещения по этим группам 1.9 и 0.26. В работе исследовали четыре образца, отличающиеся ММ. Молекулярные характеристики образцов ГПМЦ определяли с помощью методов молекулярной гидродинамики [14, 15]. Характеристическая вязкость $[\eta]$, коэффициенты седиментации S_0 , диффузии D_0 , M_{SD} и отношение длины молекул ГПМЦ к длине сегмента Куна $L : A$ представлены в таблице.

Пленки получали испарением при комнатной температуре растворителя из водных растворов, помещенных на горизонтальные подложки из стекла. Толщину пленок задавали соответствующим выбором концентраций раствора и контролировали измерением с помощью микрометра, при необходимости используя стопы идентичных пленок. Толщину H варьировали в пределах 0.005–0.400 мм.

Пленки из МЦ толщиной более 0.08 мм характеризуются неоднородной структурой, приводящей к сильному рассеянию света и невозможности измерения двойного лучепреломления.

ДЛП в пленках измеряли на установке с визуальной системой регистрации [8, 9]. Оптическую разность фаз δ , создаваемую полимерной пленкой, определяли при помощи полутеневого компенсатора Брейса и вычисляли по формуле

$$\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\varphi$$

Здесь $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ – разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемой пленки под углом к оптической оси и при нормальном падении поляризованного луча на пленку, δ_0 – разность фаз, создаваемая слюдяной пластинкой компенсатора ($\delta_0 = 0.076$ рад).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод наклонного поляризованного луча основан на измерении ДЛП, возникающего при прохождении поляризованного луча через пленку под углом $i \neq 0$ между лучом и нормалью к поверхности пленки [8–10, 16]. Наблюдаемое ДЛП является следствием того, что фрагменты молекулярных цепей в поверхностных слоях образуют спонтанный ориентационный порядок относительно поверхности пленки [8–10, 16]. Количественно молекулярное упорядочение характеризуется параметром ориентационного порядка

$$F(\theta) = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad (1)$$

(θ – угол между направлением главной оси мономерного звена и нормалью к поверхности пленки).

Теория ДЛП при наклонном прохождении луча через пленку [16] связывает величину оптической разности фаз δ , создаваемой полимерной пленкой, с углом падения i с помощью формулы

$$\delta = B(1 - \cos 2i), \quad (2)$$

где B – коэффициент поверхностного двойного лучепреломления, равный [10]

$$B = -\frac{\pi N_A \rho (a_{\parallel} - a_{\perp})}{n^3 \lambda M_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 F_0(\theta) H_0 (1 - e^{-H/H_0}) \quad (3)$$

В соотношении (3) N_A – число Авогадро, λ – длина волны света, n – показатель преломления поли-

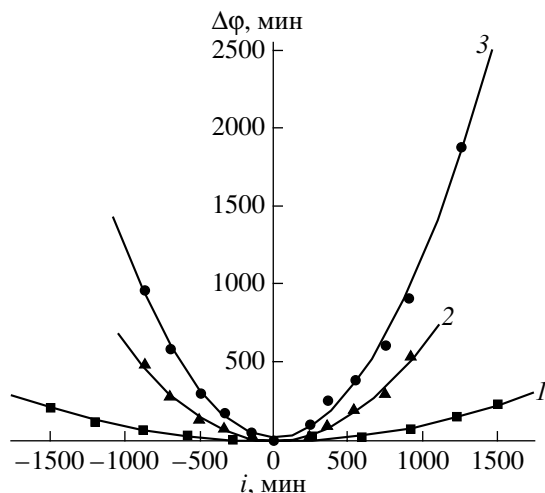


Рис. 1. Зависимость $\Delta\phi$ (величины пропорциональной ДЛП) от угла падения i поляризованного луча на пленки ГПМЦ (образец 4) толщиной 0.01 (1), 0.1 (2) и 0.37 мм (3).

мера, ρ – плотность полимера, $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ – разность главных поляризуемостей мономерного звена, M_0 – молекулярная масса мономерного звена, H – толщина пленки, H_0 – эффективная толщина оптически анизотропного поверхностного слоя, $F_0(\theta)$ – параметр ориентационного порядка ($F_0(\theta) = \lim F(\theta)$ при $H \rightarrow 0$).

В работе исследованы зависимости δ от i для пленок МЦ и ГПМЦ разной толщины. На рис. 1 представлены для примера экспериментальные зависимости разности отсчетов компенсатора $\Delta\phi \sim \delta$ от i для образца 4 ГПМЦ. Видно, что с увеличением угла падения светового луча на пленку обнаруживается оптическая анизотропия пленок, проявляющаяся в измеряемом ДЛП.

Зависимости δ от $(1 - \cos 2i)$ приведены на рис. 2. В соответствии с формулой (2) эти зависимости оказались линейными. Их наклон позволил определить коэффициенты поверхностного ДЛП B , характеризующие анизотропные свойства пленок.

На рис. 3 представлена зависимость коэффициента поверхностного ДЛП B от толщины пленок из МЦ и ГПМЦ (образец 4). Видно, что экспериментальные зависимости B от H соответствуют теоретической зависимости (формула (3)). Это обстоятельство позволяет оценить параметры ориентационного порядка $F_0(\theta)$ молекулярных фрагментов исследованных полимеров вбли-

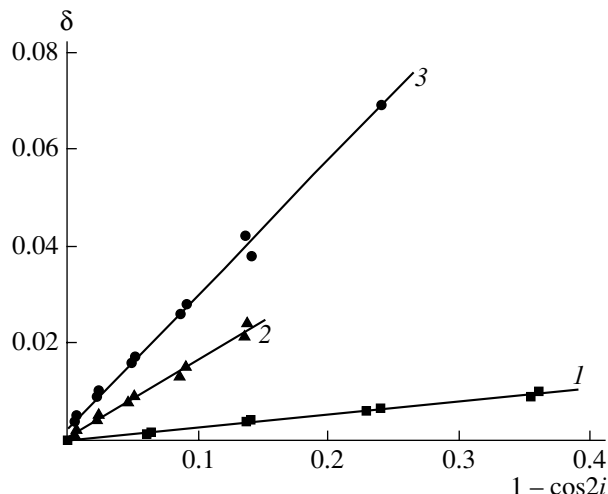


Рис. 2. Зависимость δ от $1 - \cos 2i$ для пленок ГПМЦ (образец 4) толщиной 0.01 (1), 0.1 (2) и 0.37 мм (3).

зи межфазных границ. Для образцов 1–3 ГПМЦ зависимости B от H выглядят аналогично.

Учитывая, что экспериментальные значения величин $(a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0$ для МЦ и ГПМЦ (4.0×10^{-27} и 4.1×10^{-27} см³ моль/г соответственно) [12–15] и наклон зависимостей B от H при малых H отличаются несущественно, можно сделать вывод о том, что степени ориентационной упорядоченности фрагментов молекулярных цепей вблизи поверхности пленок для исследованных полимеров практически совпадают. Вместе с тем зависимость коэффициента поверхностного ДЛП от

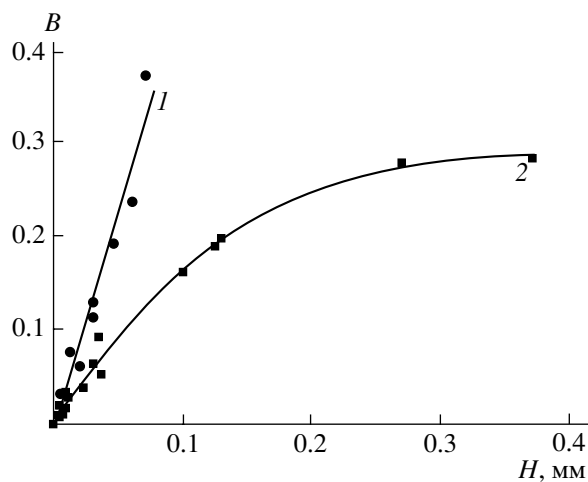


Рис. 3. Зависимость коэффициента поверхностного ДЛП B от толщины пленки H для МЦ (1) и ГПМЦ (образец 4) (2).

H пленок из МЦ не проявляет насыщения в области толщины от 0–0.05 мм в отличие от зависимости для пленок ГПМЦ. При этом в пленках из МЦ обнаружен эффект макроскопического структурирования, проявляющийся в сильном рассеянии света, препятствующем измерениям ДЛП в области толщины пленок $H > 0.1$ мм. Данный эффект, по-видимому, связан с микрофазовой сегрегацией в пленках из МЦ, вызываемой взаимодействиями гидрофильных и гидрофобных участков макромолекул. Наличие гидроксипропильных заместителей (один заместитель на 10 вакансий) в образцах ГПМЦ разрушает микрофазовое структурирование, и в пленках из ГПМЦ эффект рассеяния света не наблюдается вплоть до $H \approx 0.4$ мм. Это является следствием внутримолекулярной “пластификации”, вызванной наличием гидроксипропильных групп в молекулах ГПМЦ.

Параметр ориентационного порядка $F_0(\theta)$, рассчитанный по формуле (3), для пленок из МЦ и ГПМЦ (образец 4) равен -0.12 . Отрицательное значение $F_0(\theta)$ свидетельствует о том, что молекулярные фрагменты цепных молекул МЦ и ГПМЦ ориентируются преимущественно параллельно относительно поверхности полимерных пленок.

Как видно из рис. 3, коэффициент поверхностного ДЛП B в области малой толщины полимерных пленок пропорционален H . Теоретическую зависимость B от H (формула (3)) для малой толщины пленок можно преобразовать к виду

$$B = -\frac{\pi N_{\text{AP}} \rho (a_{\parallel} - a_{\perp})}{n^3 \lambda M_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 F_0(\theta) H \quad (4)$$

Из формулы следует, что тангенс угла наклона B/H зависимости B от H при малых H ($H \ll H_0$) позволяет определить параметр порядка $F_0(\theta)$ на межфазной границе. В таблице представлены экспериментальные значения B/H и вычисленные по формуле (4) значения $F_0(\theta)$ для четырех исследованных образцов ГПМЦ, отличающихся ММ. Видно, что параметр ориентационного порядка существенно зависит от ММ, увеличиваясь по абсолютной величине с ростом числа сегментов Куна в молекулярной цепи.

Можно предположить, что повышение параметра ориентационного порядка с ростом величины $N = L/A$ (L – контурная длина макромолекулы,

A – длина статистического сегмента) связано с уменьшением концентрации концевых сегментов, для которых параметр ориентационного порядка относительно поверхности пленок отличается от аналогичной величины для “внутренних” сегментов, составляющих молекулярные цепи.

Исходя из этого предположения, можно получить выражение для параметра ориентационного порядка n -го от начала цепи сегмента

$$F_n = F_1 + (F_{\infty} - F_1)(1 - e^{-n/n_0}), \quad (5)$$

где F_1 – параметр ориентационного порядка первого от начала цепи сегмента, F_{∞} – параметр ориентационного порядка удаленного от начала цепи сегмента, n_0 – номер сегмента, для которого параметр ориентационного порядка выше, чем у первого сегмента, на величину $(1 - 1/e)(F_{\infty} - F_1)$, т.е. номер сегмента, для которого параметр ориентационного порядка на межфазной границе практически достигает насыщения.

Очевидно, что экспериментально определенные значения $F_0(\theta)$, представленные в таблице, являются средними значениями параметра ориентационного порядка концевых и “внутренних” сегментов. Среднее значение параметра порядка можно представить в виде

$$\langle F \rangle = \frac{2}{n} \int_0^{N/2} [F_1 + (F_{\infty} - F_1)(1 - e^{-n/2n_0})] dn \quad (6)$$

Так как параметр ориентационного порядка растет по мере удаления сегмента не дальше, чем до середины молекулярной цепи, верхний предел интегрирования здесь берется равным $N/2$.

Выполняя интегрирование в формуле (6), получаем

$$\langle F \rangle = F_{\infty} + 2n_0/N(F_{\infty} - F_1)(e^{-N/2n_0} - 1) \quad (7)$$

Рисунок 4 иллюстрирует зависимость $\langle F \rangle = F_0(\theta)$ от числа сегментов Куна N в макромолекулярных цепях исследованных образцов ГПМЦ.

Видно, что экстраполяция зависимости $\langle F \rangle$ от N на $N = 0$ позволяет получить значение параметра ориентационного порядка F_1 первого сегмента. Оказалось, что $F_1 = -0.12$. Сопоставление экспериментальной зависимости $\langle F \rangle$ от N с теорети-

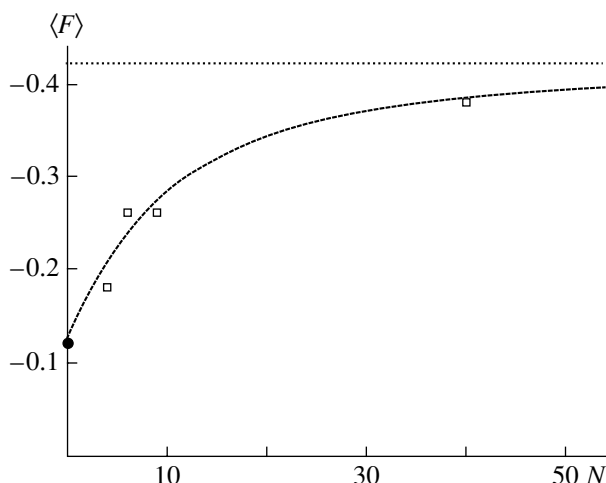


Рис. 4. Зависимость экспериментальных значений параметра ориентационного порядка фрагментов цепной молекулы ГПМЦ $\langle F \rangle$ от числа сегментов N в молекуле. Кривая – теоретическая зависимость $\langle F \rangle$ от N (формула (7)), соответствующая $F_\infty = -0.43$ и $n_0 = 3$. Прямая – $\langle F \rangle = F_\infty$.

ческой (формула (7)) позволяет определить параметр ориентационного порядка F_∞ и величину n_0 . Наилучшее соответствие теоретической и экспериментальной зависимостей $\langle F \rangle$ от N достигается при $F_\infty = -0.43$ и $n_0 = 3$.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что вклад в спонтанную ориентационную упорядоченность фрагментов цепных молекул на межфазных границах существенным образом зависит от местоположения сегментов в макромолекуле. В частности, для исследованного полимера ГПМЦ параметр ориентационного порядка сегментов на межфазной границе увеличивается с ростом ММ, достигая насыщения для сегментов, отстоящих от начала молекулярной цепи на величину $n_0 \geq 3$.

Полученный вывод хорошо коррелирует с результатами исследований релаксационных свойств полимеров. В работе [17] отмечается, что энергия активации молекулярной подвижности свободных сегментов некоторых эластомеров значительно меньше энергии активации связанных сегментов. Именно это обстоятельство и приводит к тому, что подвижность концевых сегментов превосходит аналогичную величину “внутренних” сегментов, а следовательно, и параметр ориентационного порядка концевых сегмен-

тов на межфазных границах меньше, чем параметр ориентационного порядка сегментов, находящихся на удалении от концов цепной молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
2. Тимаев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
3. Jones R.A., Richards R.W. Polymers at Surfaces and Interfaces. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999.
4. Fried F., Gilli J.M., Sixou P. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 98. P. 209.
5. Conio G., Bianchi E., Cifferi A., Tealdi A., Aden M.A. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1264.
6. Куличихин В.Г., Голова В.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
7. Haque A., Morris E. // Carbohydr. Polym. 1995. V. 22. P. 161.
8. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского гос. ун-та, 1996.
9. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 5. С. 269.
10. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
11. Грищенко А.Е., Макарова Н.Н., Михайлова Н.А., Наумова Л.В., Губарев А.С., Чижова Н.В. // Докл. РАН. 2004. Т. 398. С. 648.
12. Павлов Г.М., Колбина Г.Ф., Штенникова И.Н. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. С. 1011.
13. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Корнеева Е.В., Смирнова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1582.
14. Цветков В.Н., Эскин В.Я., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
15. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
16. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
17. Бартнев Т.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.

The Structure and Spontaneous Orientational Order in Surface Layers of Water-Soluble Methyl- and Hydroxypropylmethyl Cellulose Films

A. E. Grishchenko, G. M. Pavlov, and L. P. Bushneva

*Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia
e-mail: a.grishchenko@mail.ru*

Abstract—The structure of the surface layers of thin films cast from water-soluble derivatives of cellulose—methyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose—has been studied by the methods of oblique polarized beam and molecular hydrodynamics. It has been demonstrated that the molecular chains of the polymers under study are characterized with a high degree of order in surface film layers. An orientational order of molecular chains demonstrates a strong molecular mass dependence. This effect is associated with the concentration of terminal segments whose orientational order parameter relative to the film surface differs from the corresponding value of internal segments composing the molecular chain. The quantitative estimates of the orientational order parameter of terminal and internal segments have been performed.

УДК 541.64:542.954

N,N'-ДИ(3-АМИНО-4-НИТРОФЕНИЛ)ПИПЕРАЗИН И ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2008 г. А. Л. Русанов*, Н. М. Беломоина*, Р. С. Бегунов**, О. И. Ноздрачева**,
Д. С. Тугуши***, Л. Г. Кипиани****, А. Ю. Лейкин*****, Д. Ю. Лихачев*****

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Ярославский государственный университет
150000 Ярославль, Советская ул., 14

***Тбилисский государственный университет
0179 Тбилиси, пр. Чавчавадзе, 3, корп. 2

****Государственный университет им. А. Церетели,
4610 Кутаиси, пр. Ахалгазрдоба, 68, корп. 2

*****Общество с ограниченной ответственностью
“Объединенный центр исследований и разработок”
119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2

*****Национальный автономный университет Мексики
04510 Мехико-Сити, Внешнее кольцо, Мексика

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.

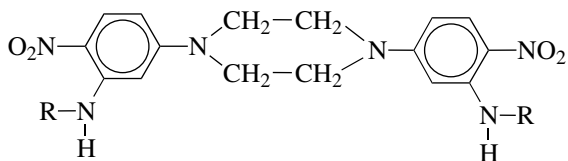
Принята в печать 08.08.2007 г.

Новые полибензимидазолы, содержащие пиперазиновые циклы, получены восстановительной полигетероциклизацией поли-*o*-нитроамидов, синтезированных взаимодействием не описанного ранее N,N'-ди(3-амино-4-нитрофенил)пиперазина с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Прослежена зависимость отдельных характеристик поли-*o*-нитроамидов и полибензимидазолов от химического строения этих полимеров.

Полибензимидазолы (ПБИ), разработанные в середине XX века [1, 2], в последние годы привлекли повышенное внимание исследователей в качестве основы для протонпроводящих мембран, используемых в топливных элементах [3–10]. Особен-

ный интерес представляют комплексы ПБИ с *o*-фосфорной кислотой, проявляющие высокую протонную проводимость в зоне высоких температур [11]. ПБИ абсорбируют *o*-фосфорную кислоту тем сильнее, чем выше их основность, которую

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых соединений общей формулы



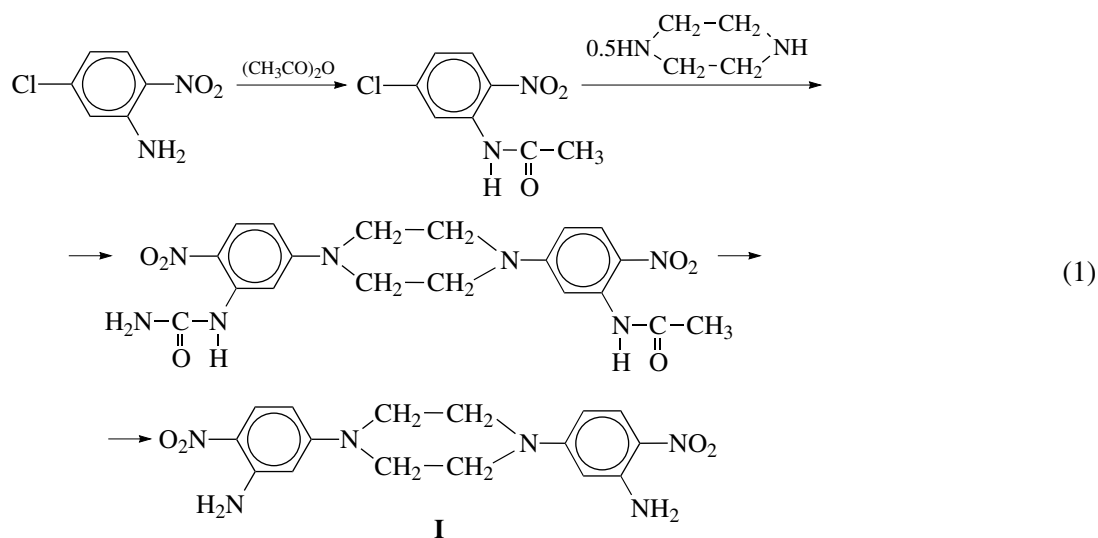
-R	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Элементный анализ $\left(\frac{\text{найденно}}{\text{вычислено}}\right), \%$			Выход, %
		C	H	N	
$\begin{array}{c} \text{—C—CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	307–309	$\frac{54.17}{54.30}$	$\frac{4.81}{4.98}$	$\frac{18.89}{19.00}$	89
-H	296–298	$\frac{53.32}{53.63}$	$\frac{4.80}{5.03}$	$\frac{23.25}{23.46}$	91

E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

можно регулировать путем введения в их макромолекулы тех или иных фрагментов.

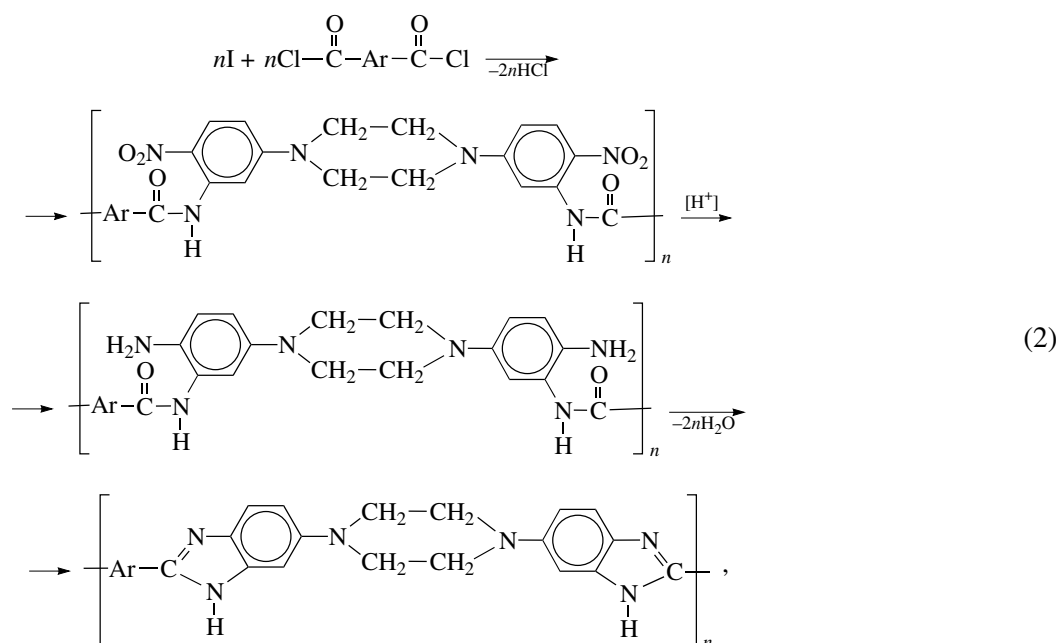
С целью повышения основности ПБИ и соответственно их сродства с *o*-фосфорной кислотой в рамках настоящего исследования был осуществлен синтез полимеров этого класса, содержащих пиперазиновые циклы.

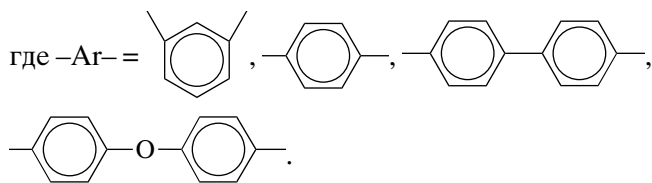
Синтез этих ПБИ был осуществлен на основе не описанного ранее *N,N'*-ди(3-амино-4-нитрофенил)пиперазина, полученного в соответствии с приведенной ниже схемой, включающей ацетилирование 5-хлор-2-нитроанилина, взаимодействие его с пиперазином и снятие ацетильной защиты:



Строение соединения I и всех промежуточных соединений было подтверждено данными ПМР (см. экспериментальную часть), ИК-спектров, масс-спектрологии и элементного анализа. Некоторые характеристики соединения I и промежуточного *N,N'*-ди(3-ацетиламино-4-нитрофенил)пиперазина приведены в табл. 1.

Синтез ПБИ на основе I проведен с использованием реакции восстановительной полигетероциклизации – разработанного ранее [12–14] метода синтеза полигетероариленов, имеющего определенные преимущества по сравнению с традиционными методами их получения. Применительно к синтезу ПБИ на основе I эта реакция может быть представлена следующим образом:





Реакционная схема включает низкотемпературную поликонденсацию соединения I с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот (изофталевой, терефталевой, дифенил-4,4'-дикарбоновой и дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой) в среде N-метилпирролидона, приводящую к образованию поли-*o*-нитроамидов (ПНА).

Все реакции синтеза ПНА протекали гомогенно, что, вероятно, обусловлено наличием *m*-фениленовых фрагментов в их макромолекулах и приводили к получению целевых полимеров с количественным выходом.

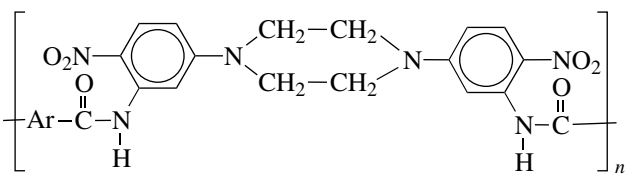
Строение ПНА было подтверждено данными ИК-спектроскопии и, в частности, наличием во всех спектрах максимумов поглощения в областях 1328, 1570 и 1680 см^{-1} , приписываемых нитрогруппам и амидным карбонилам.

После выделения из реакционных растворов и соответствующей обработки (промывание, сушка) ПНА на основе дихлорангидридов изофталевой и дифенилоксид-4,4'-дикарбоновой кислот легко растворяются при комнатной температуре в МП, ДМАА, ДМФА и ДМСО. Поли-*o*-нитроамиды на основе дихлорангидридов терефталевой и дифенил-4,4'-дикарбоновой кислот растворяются только в МП. Наблюдаемые различия в растворимости находятся в согласии с общеизвестными данными [15].

Некоторые характеристики синтезированных ПНА приведены в табл. 2. Обращают на себя внимание относительно высокие по сравнению с ранее описанными [12–14] вязкостные характеристики растворов ПНА; возможно, это связано с повышенными по сравнению с другими *bis-o*-нитроанилинами основностью и нуклеофильностью соединения I, обусловленными электронодонорной природой центрального пиперазинового цикла.

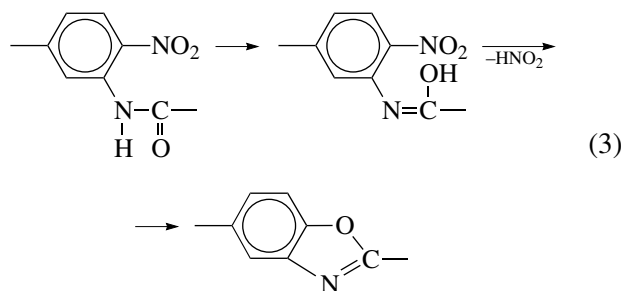
Согласно данным термомеханического анализа (табл. 2), синтезированные ПНА размягчаются при 290–340°C. В эти значения могут вносить вклад процессы, протекающие примерно в тех же

Таблица 2. Некоторые характеристики ПНА общей формулы



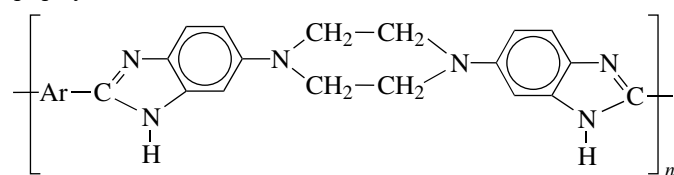
-Ar-	$\eta_{\text{прив}}$ (МП, 25°C), дл/г	T , °C	
		размягчения	деструкции
<i>m</i> -C ₆ H ₄	0.53	290	300
<i>n</i> -C ₆ H ₄	0.74	325	305
<i>n</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ - <i>n</i>	0.92	340	305
<i>n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i>	0.65	300	295

температурных областях – отрыв нитрогрупп и(или) образование – по аналогии с поли-*o*-хлорамидами [16, 17] – бензоксазольных циклов:



Основные потери массы ПНА начинаются в области 400–420°C.

Восстановление нитрогрупп ПНА в реакционных растворах восстановленным железом в сочетании с HCl (160°C, 3 ч) приводит к образованию поли-*o*-аминоамидов, которые *in situ* циклизуются в ПБИ. Использованный HCl выполняет функции не только элемента восстановительной системы, но и катализатора образования бензимидазольного цикла [18–20]. Восстановление и циклизация протекали в гомогенных условиях и приводили к образованию полимеров, ИК-спектрально чистых от невосстановленных *o*-нитроамидных и незациклизованных *o*-аминоамидных фрагментов. В спектрах всех синтезированных ПБИ содержатся максимумы поглощения в областях 800–810, 1440–1450, 1570–1595, 1610–1630 см^{-1} , приписываемые бензимидазольным циклам, а также размытые максимумы поглощения в области 3100–3400 см^{-1} , приписываемые связям NH бензимидазола.

Таблица 3. Некоторые характеристики ПБИ общей формулы

-Ar-	$\eta_{\text{прив}}$ (МП, 25°C), дл/г	T, °C	
		размягчения	деструкции
m-C ₆ H ₄	0.67	330	410
p-C ₆ H ₄	0.81	360	415
p-C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ -p	0.93	370	420
p-C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ -p	0.72	340	415

Все синтезированные ПБИ растворяются в МП, муравьиной, трифторуксусной, метилсерной и серной кислотах. Некоторые их характеристики представлены в табл. 3.

Обращает на себя внимание сравнительно невысокая термостойкость синтезированных ПБИ; вероятно, это обусловлено наличием в их макромолекулах циклоалифатических пиперазиновых фрагментов. Отметим, что пониженные температуры начала деструкции характерны и для полиимидов, содержащих пиперазиновые группы [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез N-ацетил-5-хлор-2-нитроанилина

17.3 г (0.1 моля) 5-хлор-2-нитроанилина и 18.9 мл (0.2 моля) уксусного ангидрида нагревали при 90°C в течение 1 ч. После охлаждения реакционной массы выпавший осадок отфильтровывали и промывали холодным изопропиловым спиртом. Выход 19.95 г (93%), $T_{\text{пл}} = 117\text{--}119^\circ\text{C}$, по лит. данным [22] $T_{\text{пл}} = 116\text{--}117^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ_{H} , м.д.: 2.11 (с) (3H, CH₃), 7.42 (дд) (1H, H⁴, J = 8.5 Гц, J = 1.0 Гц), 7.83 (д) (1H, H⁶, J = 1.5 Гц), 8.00 (д) (1H, H³, J = 10.0 Гц), 10.33 (с) (1H, NH).

Синтез

N,N'-ди(3-ацетиламино-4-нитрофенил)пиперазина

Раствор 3.0 г (0.035 моля) пиперазина, 29.0 мл (0.21 моля) триэтиламина и 15.0 г (0.07 моля) N-

ацетил-5-хлор-2-нитроанилина в 150 мл ДМСО интенсивно перемешивали при 110°C в течение 6 ч. Выпавший осадок отфильтровывали без охлаждения реакционной массы, после чего продукт несколько раз промывали горячим ДМФА, а затем горячим изопропиловым спиртом. Выход 13.77 г (89%), $T_{\text{пл}} = 307\text{--}309^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ¹H, δ_{H} , м.д.: 2.15 (с) (6H, 2 CH₃), 3.68 (с) (8H, N₂(CH₂)₄), 6.79 (дд) (2H, H^{6,6}, J = 9.0 Гц, J = 1.5 Гц), 7.70 (д) (2H, H^{2,2}, J = 1.0 Гц), 8.06 (д) (2H, H^{5,5}, J = 9.5 Гц), 10.49 (с) (2H, 2 NH). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 442 (9) [M]⁺, 425 (5), 383 (4), 234 (21), 222 (7), 165 (35), 43 (100).

Найдено, %: C 54.17; H 4.81; N 18.89.

Для C₂₀H₂₂N₆O₆

вычислено, %: C 54.30; H 4.98; N 19.00.

Синтез

N,N'-ди(3-амино-4-нитрофенил)пиперазина

10 г (0.023 моля) N,N'-ди(3-ацетиламино-4-нитрофенил)пиперазина перемешивали в 200 мл 50%-ной H₂SO₄ 2 ч при 80°C. После охлаждения реакционную смесь выливали в воду со льдом. Полученный раствор нейтрализовали 25%-ным раствором аммиака. Выпавший продукт отфильтровывали и кристаллизовали из ДМФА. Выход 7.51 г (91%), $T_{\text{пл}} = 296\text{--}298^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ¹H, δ_{H} , м.д.: 3.55 (с) (8H, N₂(CH₂)₄), 6.20 (д) (2H, H^{2,2}, J = 1.5 Гц), 6.40 (дд) (2H, H^{6,6}, J = 9.0 Гц, J = 1.5 Гц), 7.32 (с) (4H, 2 NH₂), 7.85 (д) (2H, H^{5,5}, J = 9.5 Гц). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 358 (21) [M]⁺, 343 (9), 192 (100), 176 (26), 165 (59), 135 (33), 91 (29), 65 (15), 44 (23).

Найдено, %: C 53.32; H 4.80; N 23.25.

Для C₁₆H₁₈N₆O₄

вычислено, %: C 53.63; H 5.03; N 23.46.

Синтез поли-о-нитроамидов

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загрузочной воронкой и вводом для инертного газа, помещали 3.58 г (0.01 моля) N,N'-ди(3-амино-4-нитрофенил)пиперазина и 40 мл МП. Смесь перемешивали до полной ее гомогенизации и отдельными порциями прибавляли к раствору 0.01 моля порошкообразного дихлорангид-

рида ароматической дикарбоновой кислоты. Реакционные смеси перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч при пропуске инертного газа, получая гомогенные, сравнительно вязкие растворы. После разбавления растворов дополнительными 40 мл МП их при интенсивном перемешивании высаждали в 0.5 л дистиллированной воды, получая порошок желто-коричневого цвета. Порошки отфильтровывали, промывали водой, этанолом и сушили при 80°C/5 мм рт. ст.

Синтез полибензимидазолов

В разбавленные растворы поли-*o*-нитроамидов, полученные как приведено выше, вводили 10 г восстановленного железа и, заменив загрубочную воронку на ввод для HCl и поставив обратный холодильник, нагревали реакционную смесь при перемешивании в токе HCl и N₂ до 160°C в течение 1 ч, после чего перемешивали при этой температуре 3 ч. Полученную смесь охлаждали, отфильтровывали от железа и его солей, затем фильтрат выливали в 0.5 л дистиллированной воды. Полученные порошкообразные продукты бежевого цвета отфильтровывали, промывали водой, этанолом и сушили, после чего растворяли в МП и осаждали в воду. После фильтрации, промывки и сушки получали целевые полимеры с выходом, близким к количественному.

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра "Perkin-Elmer" (модель 1720-X). Спектры ЯМР ¹H соединений записывали на спектрометре "Bruker DRX-500". Масс-спектры получали на приборе MX-1310.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marvel C.S. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1975. V. 13. № 2. P. 219.
2. Neuse E.W. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 47. P. 1.
3. Kordesch K., Simander G. // Chem. Revs. 1995. V. 95. № 1. P. 191.
4. Kerres A. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 3.
5. Kreuer K.D. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 29.
6. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
7. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
8. Rusanov A.L., Likhatchev D.Yu., Kostoglodov P.V., Mullen K., Klapper M. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 197. P. 83.
9. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 6. С. 95.
10. Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte B., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515.
11. Лейкин А.Ю., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1031.
12. Коршаков В.В., Русанов А.Л., Тугуши Д.С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2250.
13. Korshak V.V., Rusanov A.L., Tugushi D.S. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1539.
14. Rusanov A.L., Komarova L.G., Tugushi D.S. // Recent Progress in Polycondensation / Ed. by Matsumoto T. Trivandrum, India: Research Signpost, 2002. P. 49.
15. Structure and Solubility Relationship in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.R. New York: Academic, 1977.
16. Pearce E.M. // Polym. Prepr. Jpn. 1983. V. 32. № 5. P. 975.
17. Karydas A.C., Whong W.T., Pearce E.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 847.
18. Wright J.B. // Chem. Revs. 1951. V. 48. № 3. P. 397.
19. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений. Л.: Химия, 1971.
20. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975.
21. Lee T.W., Feld W.A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 214.
22. Okazaki X., Kasai Y., Mazubara H. // J. Soc. Org. Synth. Chem. Jpn. 1955. V. 15. № 9. P. 413. // РЖХим. 1957. 63506.

N,NT-Di(3-amino-4-nitrophenyl)piperazine and Related Poly(benzimidazoles)

**A. L. Rusanov^a, N. M. Belomoina^a, R. S. Begunov^b, O. I. Nozdracheva^b,
D. S. Tugushi^c, L. G. Kipiani^d, A. Yu. Leikin^e, and D. Yu. Likhachev^f**

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^b *Yaroslavl State University,
ul. Sovetskaya 14, Yaroslavl, 150000 Russia*

^c *Tbilisi State University,
pr. Chavchavadze 3/2, Tbilisi, 0179 Georgia*

^d *Tseriteli State University,
pr. Akhlagadroba 68/2, Kutaisi, 4610 Georgia*

^e *United Research and Development Centre,
Leninskii pr. 55/1, stroenie 2, Moscow, 119333 Russia*

^f *Materials Research Institute, National Autonomous University of Mexico,
University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico*

e-mail: bel@ineos.ac.ru

Abstract—New poly(benzimidazoles) containing piperazine rings have been prepared via the reductive polyheterocyclization of poly(*o*-nitroamides) synthesized through the interaction of the new N,NT-di(3-amino-4-nitrophenyl)piperazine with dichlorides of aromatic dicarboxylic acids. The relationship between the characteristics of poly(*o*-nitroamides) and poly(benzimidazoles) and their chemical structure has been studied.

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМА ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2007 г. А. Л. Волинский*, А. И. Кулебякина*, Д. А. Панчук*,
С. В. Моисеева***, А. В. Большакова*, Т. Е. Гроховская*,
Л. М. Ярышева*, А. С. Кечекьян**, С. Л. Баженов**, Н. Ф. Бакеев**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

***Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, Несвижский пер., 3

Описана новая микроскопическая методика, позволяющая визуализировать структурные перестройки, сопровождающие большие деформации аморфных полимеров. Суть методики состоит в нанесении на поверхность деформируемого полимера тонких (несколько нанометров) металлических покрытий. При последующей деформации в нанесенном покрытии происходит образование рельефа, которое может быть изучено прямыми микроскопическими методами. Указанное образование рельефа содержит информацию о механизме деформации полимера-подложки. Приведены данные, полученные с помощью предложенной методики, которые позволяют судить об особенностях структурных перестроек, сопровождающих деформацию аморфного полимера выше и ниже его температуры стеклования в условиях плоскостного сжатия и растяжения, одноосного растяжения и усадки, прокатки и крейзинга полимера в жидких средах. Отмечена эффективность прямого структурного подхода к исследованию аморфных полимерных систем, впервые обоснованного в работах академика В.А. Каргина.

ВВЕДЕНИЕ

В 2007 г. научная общественность и в первую очередь российское полимерное сообщество отмечают 100-летие выдающегося советского ученого, одного из основателей науки о полимерах в Советском Союзе и России, академика Валентина Алексеевича Каргина. Описанию жизни и творчества этого великого ученого и гражданина посвящены многочисленные публикации [1, 2]. Авторы этого краткого обзора, считающие себя учениками и последователями академика В.А. Каргина, намерены остановиться только на одном аспекте его научной деятельности.

Речь пойдет о структурном подходе академика Каргина к решению разнообразных проблем науки о полимерах. В конце 50-х годов XX века

В.А. Каргин выдвинул ряд принципиально новых гипотез относительно структуры аморфных и кристаллических полимеров [3–5]. Эти взгляды были столь новы и революционны, что для их экспериментального подтверждения необходимы были новые методы и подходы. В качестве основы для такого подхода В.А. Каргин использовал принцип структурной визуализации аморфных (бесструктурных) полимерных систем и происходящих в них явлений. В своих исследованиях он отдавал предпочтение прямым методам и в первую очередь микроскопическим данным. Этот подход оказался необычайно плодотворным и позволил получить новую информацию о структуре аморфных полимерных систем и, в частности, растворов полимеров [6, 7] с помощью прямых микроскопических исследований.

Структурный подход к исследованию разных явлений в полимерах является ценным научным наследием академика В.А. Каргина и безусловно заслуживает дальнейшего развития. В данном об-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32538 и 06-03-32452).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волинский Александр Львович).

зоре авторы намерены продемонстрировать эффективность и плодотворность такого подхода для изучения структурных особенностей деформации аморфных полимеров.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ

Широкое практическое использование аморфных полимеров должно быть основано на возможно более глубоком понимании их структурно-механического поведения. Исследования такого рода могут осуществляться в самом общем виде на регистрации и изучении перемещения в объеме полимера неких структурных элементов под действием внешней силы. Согласно Каргину [3–5] аморфные полимеры являются структурно неоднородными системами, однако неоднородность их структуры носит не фазовый, а флуктуационный, неравновесный характер, что создает значительные экспериментальные трудности при установлении механизма структурных перестроек в процессе деформации. Причины этих трудностей кроются в невозможности использования хорошо разработанных структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовый анализ, электронография). Для кристаллических полимеров эта проблема успешно решается, поскольку существует возможность следить за структурными перестройками на уровне кристаллитов [8]. Очевидно, что поиск новых путей визуализации структурных перестроек, сопровождающих деформацию аморфных полимеров, остается весьма актуальным.

Недавно [9–12] была разработана новая микроскопическая методика, позволяющая во многом решить сформулированные выше проблемы и визуализировать процесс деформации полимера. В процедурном плане эта методика достаточно проста. Если перед деформацией (усадкой) на поверхность полимера нанести тонкое твердое покрытие, то при его последующей деформации (усадке) в покрытии происходит образование рельефа и(или) его фрагментация. Механизм деформации (усадки) полимера-подложки определяет характер поверхностного структурообразования покрытия. Разработанная методика может быть использована для выявления структурных особенностей деформации любых полимеров (аморфных и кристаллических, стеклообразных и каучукоподобных). Ниже мы попытаемся про-

демонстрировать эффективность указанной методики, ограничив ее анализом структурных перестроек, сопровождающих деформацию и усадку аморфных полимеров.

Визуализация структурных перестроек, сопровождающих деформацию и усадку стеклообразного полимера в условиях одноосного растяжения и сжатия

Механизм деформации стеклообразных полимеров на протяжении многих лет является предметом всесторонних исследований [13, 14]. Тем не менее деформация стеклообразных полимеров до настоящего времени имеет ряд не вполне понятных особенностей.

К таким особенностям относятся известные аномалии структурно-механического поведения стеклообразных полимеров: релаксация напряжений и рост механических потерь на так называемом гукковском участке кривой растяжения [13], рост напряжений в деформированном полимере при его изометрическом нагреве ниже температуры стеклования [15, 16], два вклада в термостимулируемую усадку ориентированного стеклообразного полимера [17–20], накопление внутренней энергии при малых деформациях [21, 22], необычные теплофизические свойства деформированных стеклообразных полимеров [23, 24] и т.д.

Для объяснения этих особенностей структурно-механического поведения стеклообразных полимеров был предложен ряд альтернативных моделей, которые сосуществуют по настоящее время [17, 18, 21, 22, 24, 25]. Отсутствие единого взгляда на механизм деформации стеклообразных полимеров связано, на наш взгляд, с недостаточным использованием прямых структурных исследований этого процесса.

Попытаемся охарактеризовать неупругую деформацию стеклообразного полимера с использованием прямых микроскопических данных. Исследование растяжения полимера в световом микроскопе дает важную информацию об особенностях указанного процесса. На рис. 1 представлена световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Из рисунка следует, что та часть образца, которая еще не перешла в ориентированное состояние (в шейку), пронизана-

на полосами сдвига. Материал шейки на первый взгляд таких полос не содержит.

Разработанная электронно-микроскопическая методика [9–12] позволяет выявить важные особенности перехода полимера в шейку. Для этого необходимо образцы стеклообразного полимера с нанесенным на их поверхность тонким металлическим покрытием просто растянуть до образования шейки, после чего исследовать их поверхность в сканирующем электронном микроскопе. Как показано в [26], в данном случае фрагментация покрытия осуществляется в узкой переходной зоне между неориентированной частью полимера и распространяющейся шейкой. На рис. 2а представлена микрофотография участка полимера, локализованного на границе между его шейкой и неориентированной частью. Используемая методика позволяет визуализировать возникающие полосы сдвига, которые легко выявляются и с помощью светового микроскопа (рис. 1). Хорошо видно, что эти полосы распространяются через указанную переходную зону прямолинейно и примерно под углом 45° к оси растягивающего напряжения.

Развитие шейки в стеклообразном полимере осуществляется путем перемещения границы между шейкой и недеформированной частью полимера до его полного перехода в шейку. Основная фрагментация покрытия происходит в зоне указанной границы ориентационной вытяжки полимера [26]. Рисунок 2б демонстрирует участок образца, на котором представлен фрагмент переходного слоя, а также часть образца, перешедшего в шейку. Отчетливо видно, что полосы сдвига, возникшие в переходном слое, достигают участка шейки. Используемая методика позволяет прямо проследить “судьбу” полос сдвига после перехода (включения) их в материал шейки. В тех местах, где полосы сдвига распространяются в область шейки, наблюдается дополнительная фрагментация покрытия, которая оставляет отчетливый след на ее поверхности. Оказывается, что эти полосы сдвига при выходе в шейку теряют свою ориентацию в 45° по направлению к оси вытяжки. Они разворачиваются практически вдоль оси растяжения и включаются в структуру шейки.

Полосы сдвига, включенные в структуру шейки, отчетливо видны на участках, удаленных на

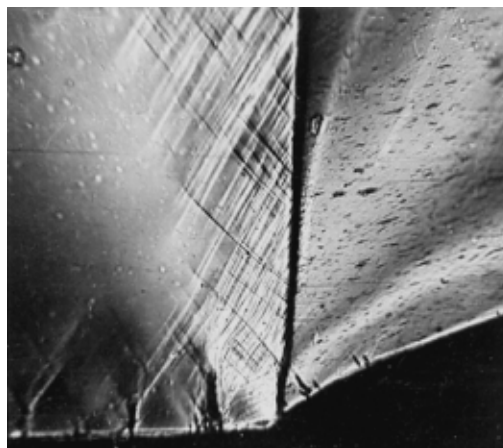


Рис. 1. Световая микрофотография образца ПЭТФ, деформированного при комнатной температуре с образованием шейки. Справа участок образца, перешедшего в шейку, слева – недеформированный участок образца. Фотография сделана в скрещенных поляроидах.

любое расстояние от зоны перехода полимера в шейку (рис. 2в). Конечно, после включения в структуру шейки их нельзя называть полосами сдвига. Дело в том, что полосы сдвига, образовавшиеся при деформировании неориентированного полимера, содержат ориентированный фибриллизированный материал [27]. При дальнейшей деформации полимер, содержащий полосы сдвига, включается в структуру распространяющейся шейки. Как следует из представленных данных, возникающая шейка не однородна по структуре. Материал шейки “помнит”, что переход в ориентированное состояние осуществляется полимером, содержащим зоны сдвига. Если шейку, например аморфного ПЭТФ, подвергнуть усадке под воздействием набухания растворителя, то в результирующем материале возникает система сдвигов, легко наблюдаемая с помощью светового микроскопа [28].

Итак, прямые микроскопические данные свидетельствуют о том, что пластически деформированный стеклообразный полимер имеет сложную структуру [9–12, 26]. Эта структура состоит по крайней мере из двух составляющих: во-первых, материал, локализованный в полосах сдвига, и, во-вторых, основная часть ориентированного полимера, в которую как в матрицу включены структурные фрагменты, сформировавшиеся в полосах сдвига. Как видно, предложенная электронно-микроскопическая методика позволяет

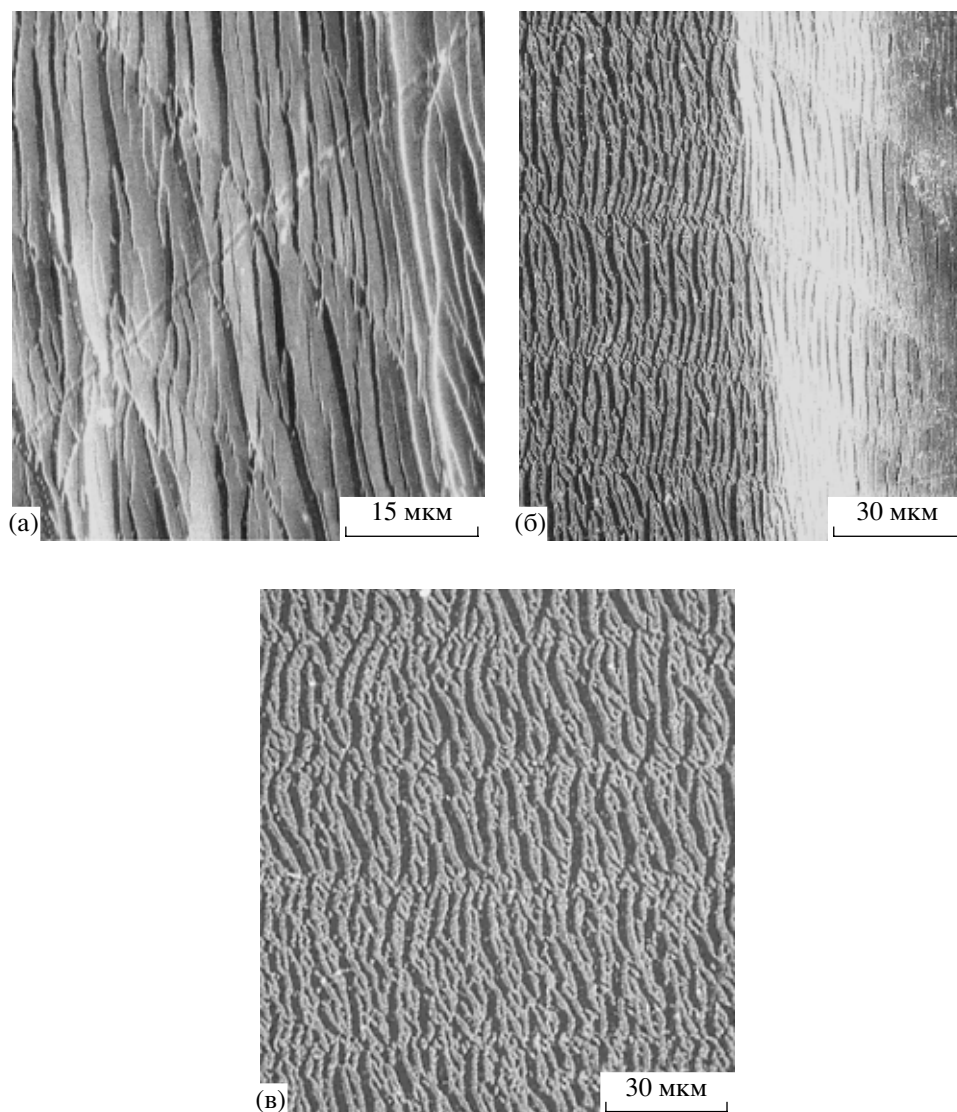


Рис. 2. Электронные микрофотографии образца ПЭТФ с тонким (10 нм) платиновым покрытием, растянутого при комнатной температуре с образованием шейки: а – область перехода полимера в шейку; б – участок образца, на котором сосуществуют переходный слой (справа) и участок сформировавшейся шейки (слева); в – область сформировавшейся шейки, удаленной от переходного слоя. Здесь и на рис. 8, 10–12 и 14–16 стрелками указано направление растяжения.

визуализировать важнейшие структурные перестройки, сопровождающие большие деформации аморфных полимеров.

Для понимания общей картины деформации большое значение имеет установление механизма обратного процесса – термостимулируемой усадки деформированного стеклообразного полимера. Об этих процессах известно значительно меньше, чем о деформировании полимера, рассмотренном выше. Дело в том, что усадка ориентированного полимера происходит самопроизвольно в отсутствие какого-либо контакта с из-

меряющими (контролирующими) приборами и обусловлена исключительно внутренними свойствами полимера. Рассмотрим наиболее типичные результаты такого исследования, полученные с помощью разработанной микроскопической методики [9–12].

Для этой цели будем использовать полимеры, подвергнутые деформации одноосного сжатия. Обычно в многочисленных исследованиях [17–22] одноосному сжатию подвергают цилиндрический образец полимера в условиях, когда имеет место жесткое сцепление полимера со сжимаю-

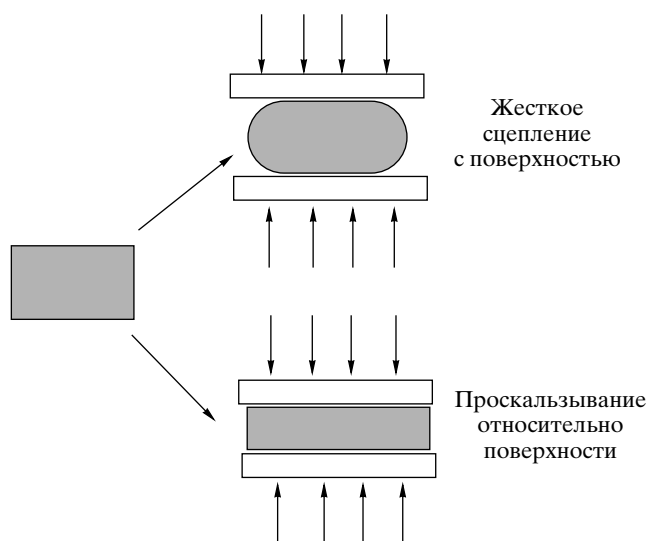


Рис. 3. Схематическое изображение одноосного сжатия полимера в различных условиях.

щей поверхностью. При такой деформации цилиндрический образец полимера принимает бочкообразную форму. Процесс восстановления формы образца изучают, измеряя зависимость его высоты от температуры отжига. Деформация полимера, позволяющая получить образцы для прямого микроскопического исследования, осуществляется в условиях, когда он имеет возможность свободно проскальзывать относительно сжимающих поверхностей. В таком случае высота образца уменьшается из-за увеличения площади его поверхности, соприкасающейся со сжимающими плоскостями (рис. 3). Очевидно, что увеличение площади поверхности отвечает выносу части полимера, находившегося в объеме, на поверхность при деформировании или, наоборот, уменьшению площади поверхности при его усадке. Указанный транспорт (массоперенос) полимера, сопровождающий его деформацию, имеет принципиальное значение для понимания механизма наблюдаемых явлений [29]. Однако этот процесс обычно не учитывают и не анализируют в многочисленных исследованиях, посвященных данной проблеме.

Разработанная электронно-микроскопическая методика позволяет получить прямую информацию о механизме массопереноса. В частности, если при усадке полимера уменьшается площадь поверхности полимера, процесс осуществляется путем диффузии полимера из поверхности в объем. Если на поверхность деформированного по-

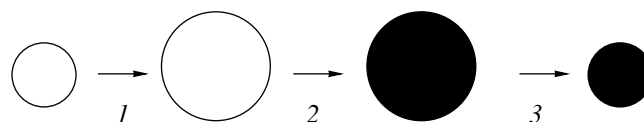


Рис. 4. Схема эксперимента по визуализации структурных перестроек при термостимулированной усадке полимера, деформированного в условиях одноосного сжатия: 1 – одноосное сжатие, 2 – нанесение покрытия, 3 – отжиг (усадка).

лимера нанести тонкое твердое покрытие, то при его последующей усадке оно, очевидно, не сможет последовать за поверхностным слоем полимера при переходе в объем. Однако вследствие изменения площади поверхности в покрытии происходит некий процесс образования рельефа, который можно охарактеризовать прямым микроскопическим методом. Очевидно, что характер рельефообразования будет отражать структурные перестройки в деформируемой подложке, связанные с массопереносом полимера из поверхности в его объем. Схематически подготовка образца для такого исследования представлена на рис. 4.

Рассмотрим процесс термостимулируемой усадки двух образцов ПЭТФ, один из которых был деформирован в условиях одноосного сжатия выше температуры стеклования полимера (100°C), а второй – ниже (при комнатной температуре). В остальном оба образца обрабатывали идентично. Отметим, что, несмотря на то, что оба полученных образца были отожжены до одной и той же температуры (105°C), пути, которые они преодолевают при переходе к своим начальным размерам, оказываются существенно различными. Как следует из рис. 5, образец, деформированный при 100°C, восстанавливает свои размеры в области температуры стеклования ПЭТФ. В то же время ПЭТФ, деформированный при комнатной температуре, восстанавливает свои размеры практически полностью ниже температуры стеклования. Такое термомеханическое поведение полимера полностью соответствует известным результатам исследований [17–22].

На рис. 6 представлены микрофотографии, полученные по описанной выше методике при исследовании механизма термостимулированной усадки деформированного аморфного ПЭТФ. Здесь приведены данные для двух образцов ПЭТФ, претерпевших усадку при отжиге пример-

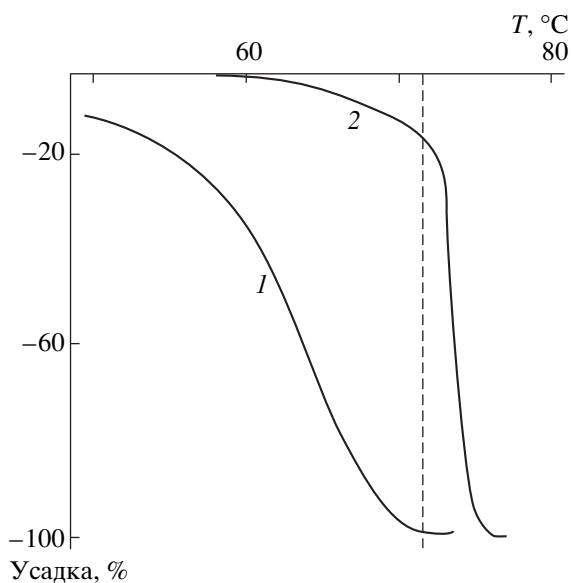


Рис. 5. Зависимость восстановления исходных размеров при отжиге образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия при комнатной температуре (1) и при 100°C (2).

но на одну и ту же величину (22–24%). Как было отмечено выше, единственное различие между образцами а и б заключается в том, что один из них был деформирован выше температуры стеклования (100°C), а другой — при комнатной температуре. Необходимо отметить, что при усадке в процессе отжига в отсутствие покрытия в обоих случаях поверхность деформированных образцов оставалась гладкой на всех ее этапах независимо от температуры и величины предварительной деформации.

Рассмотрим подробнее, к каким последствиям приводит наличие покрытия при сжатии (усадке) полимера-подложки, деформированного выше и ниже его температуры стеклования. На рис. 6а видно, что усадка полимера, деформированного выше температуры стеклования, придает металлическому покрытию регулярный ярко выраженный микрорельеф. Процесс возникновения и развития такого рельефа может быть рассмотрен как особый вид потери механической устойчивости жесткого покрытия при его плоскостном сжатии на податливом основании. Механизм этого явления был описан в работах [30–32]. Не останавливаясь подробно на особенностях возникновения микрорельефа, отметим, что он однородно распределен по всей поверхности образца, что свидетельствует об общей однородности плос-

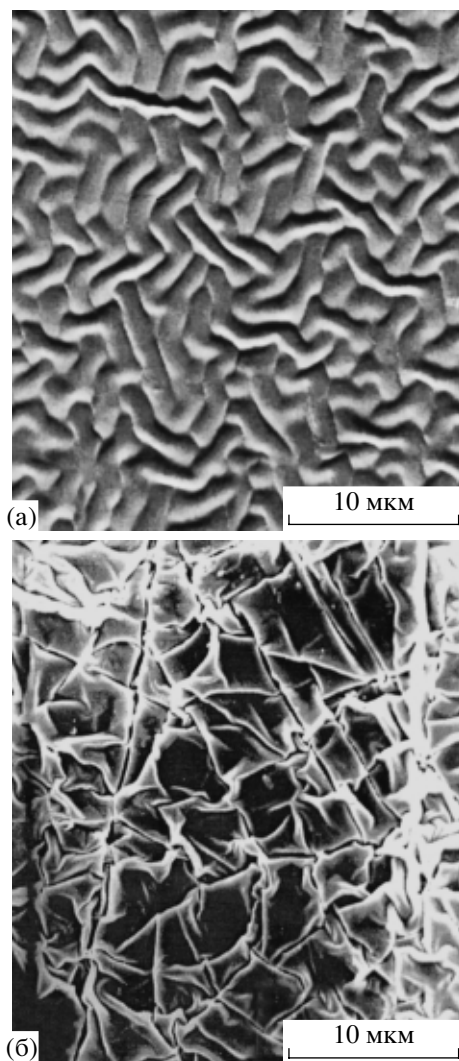


Рис. 6. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в условиях одноосного сжатия, при 100°C (а) и при комнатной температуре (б). После деформации на поверхность образцов был нанесен тонкий (10 нм) слой платины и они были подвергнуты отжигу при 105°C.

костной деформации и соответственно усадки ПЭТФ выше его температуры стеклования. Уменьшение площади поверхности полимера в данном случае происходит однородно путем диффузии полимера с поверхности в объем. Это свидетельствует об однородности (аффинности) деформации полимера выше его температуры стеклования в полном соответствии с положениями статистической теории высокоэластичности [33].

Рассмотрим теперь, каким образом реагирует нанесенное металлическое покрытие на плоскостную усадку ПЭТФ, деформированного ниже

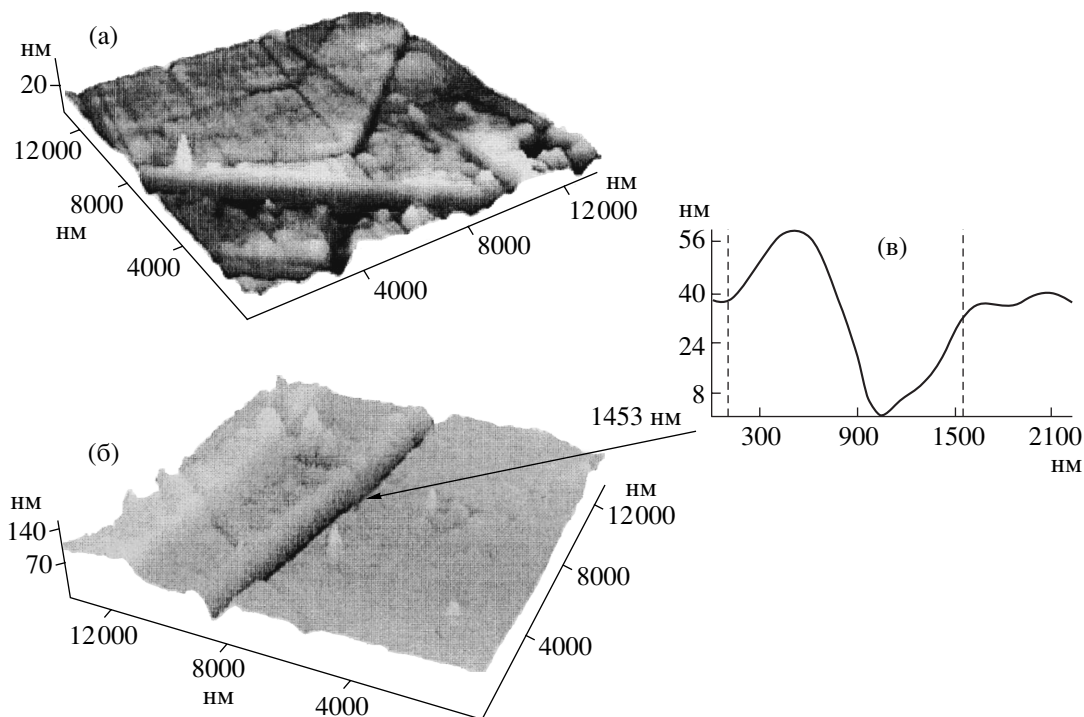


Рис. 7. Трехмерная реконструкция атомно-силового изображения поверхности образца ПЭТФ, деформированного в условиях плоскостного сжатия. После нанесения на его поверхность тонкого (10 нм) слоя платины образец претерпел плоскостную усадку на 18% при отжиге. Размер кадра 10×10 мкм (а); б – изображение отдельной полосы сдвига.

температуры стеклования [34]. Как следует из рис. 6б, термостимулируемая усадка полимера сопровождается кардинально иными структурными перестройками в поверхностном слое, чем усадка полимера, деформированного выше его температуры стеклования. При этой температуре отжига вся поверхность образца покрывается прямолинейными полосами, которые под различными углами пересекают всю его поверхность и друг друга. Их поперечные размеры не одинаковы, так что имеется весьма широкое распределение полос по ширине. Данные атомной силовой микроскопии (рис. 7а) показывают, что эти полосы представляют собой углубления в полимере различной ширины. Поскольку обнаруженные полосы пересекают всю исследованную поверхность образцов, можно предположить, что они пересекают и все сечение деформированного полимера. Хорошо видно, что чем шире полосы, тем глубже они проникают в поверхность полимера, и наоборот. Именно в таких прямолинейных каналах (рис. 7б) полимер втягивается из поверхности в объем. Другими словами, перенос материала из поверхности в объем в процессе усадки осуществляется его диффузией в полосах сдвига, о кото-

рых прекрасно “помнит” деформированный полимер. Это означает, что процесс холодного деформирования полимера в целом неоднороден и происходит не на молекулярном уровне, как это имеет место выше температуры стеклования, а сопровождается перемещением больших фрагментов неориентированного полимера, разоб- щенных в пространстве полосами сдвига.

Итак, прямое микроскопическое исследование позволяет установить принципиальное структурное различие в механизмах деформации аморфного полимера выше и ниже его температуры стеклования. Результаты подробного исследования деформации и усадки стеклообразного полимера с использованием указанной методики позволили предложить новый механизм деформации стеклообразного полимера, непротиворечиво объясняющий с единых позиций перечисленные выше аномалии его механического, физико-химического, теплофизического поведения [13–25]. Кратко этот механизм можно сформулировать следующим образом. Механизм деформации стеклообразного полимера на начальных этапах (до и в области предела текучести) обусловлен

структурой, построенной из двух взаимосвязанных компонентов: из части ориентированного полимера, локализованного в полосах сдвига, и блоков недеформированного полимера. Дальнейшая неупругая деформация полимера (область плато на деформационно-прочностных кривых) приводит к молекулярной ориентации блоков полимера, расположенных между полосами сдвига. Возникшие на первых этапах деформации полимера полосы сдвига включаются в структуру полимера и сохраняют свою индивидуальность и свойства после его полного перехода в ориентированное состояние.

Нагревание деформированного полимера ниже его температуры стеклования в первую очередь вызывает усадку материала в полосах сдвига, происходящую в широком температурном диапазоне (низкотемпературный вклад в термостимулированное восстановление). Дальнейшее нагревание полимера приводит к релаксации основной части ориентированного полимера, которая, по сути, не отличается от усадки блочного каучукоподобного полимера и поэтому происходит в области температуры стеклования (высокотемпературная составляющая усадки).

Прокатка

Разработанная методика препарирования полимера для прямого исследования [9–12] позволяет получить новые данные о характере структурных перестроек в различных условиях деформирования. В частности [35], были получены новые данные о механизме деформации полимера в условиях его прокатки ниже температуры стеклования. Рассмотрим, к каким последствиям приводит отжиг ПК, подвергнутого предварительной прокатке при комнатной температуре.

Важно отметить, что восстановление размеров ПК, подвергнутого прокатке при комнатной температуре, начинается с температуры отжига $\sim 100^\circ\text{C}$. Естественно, что именно при этой температуре появляются первые признаки поверхностного образования рельефа в том случае, если на полимер нанесено металлическое покрытие. Другими словами, образец ПК, подвергнутый прокатке при комнатной температуре, демонстрирует способность к неким молекулярным перестройкам при температуре почти на 50°C ниже его температуры стеклования.

Увеличение температуры отжига до 110°C приводит к значительно более интенсивному поверхностному структурообразованию. Как следует из рис. 8а, с помощью нанесенного металлического покрытия удастся зарегистрировать большое количество полос сдвига, распространяющихся прямолинейно по поверхности полимера с покрытием под некоторым углом к оси прокатки. Наряду с полосами сдвига отчетливо выявляется регулярный волнистый рельеф в нанесенном покрытии, демонстрирующий усадку полимера в направлении оси прокатки.

Отжиг при 120°C вызывает дальнейшее совершенствование складчатого рельефа, ориентированного нормально к оси прокатки (рис. 8б). Складки такого рельефа становятся достаточно длинными и совершенными, хотя и имеют некоторую “извилистость”. В то же время среди регулярных складок указанного рельефа возникают складки несколько большей высоты, имеющие поэтому более светлую окраску (рис. 8в). Микроскопическое исследование позволяет также выявить новые элементы поверхностного микрорельефа. Хорошо видно, что при температуре отжига 120°C на поверхности ПК возникают немногочисленные складки, ориентированные нормально к оси “первичных” складок, т.е. вдоль направления оси прокатки (рис. 8г).

Отжиг при 130°C “прокатанного” при комнатной температуре ПК с нанесенным покрытием приводит к образованию на его поверхности микрорельефа с двумя взаимно перпендикулярными структурами (рис. 8д). Такой рельеф представляет собой систему регулярно расположенных складок, ориентированных, как и ранее, нормально к оси прокатки. Часть таких складок имеет существенно большую высоту и возвышается над остальным рельефом в виде белых полос, ориентированных нормально к направлению прокатки. Вместе с тем для рельефа, представленного на рис. 8д, характерна также хорошо выраженная система большого количества складок, ориентированных нормально к направлению оси “первичных” складок, т.е. вдоль направления оси прокатки.

Наконец при отжиге ПК выше температуры стеклования (155°C) на его поверхности образуется однородный микрорельеф с двумя взаимно перпендикулярными структурами, занимающий всю площадь поверхности полимера (рис. 8е).

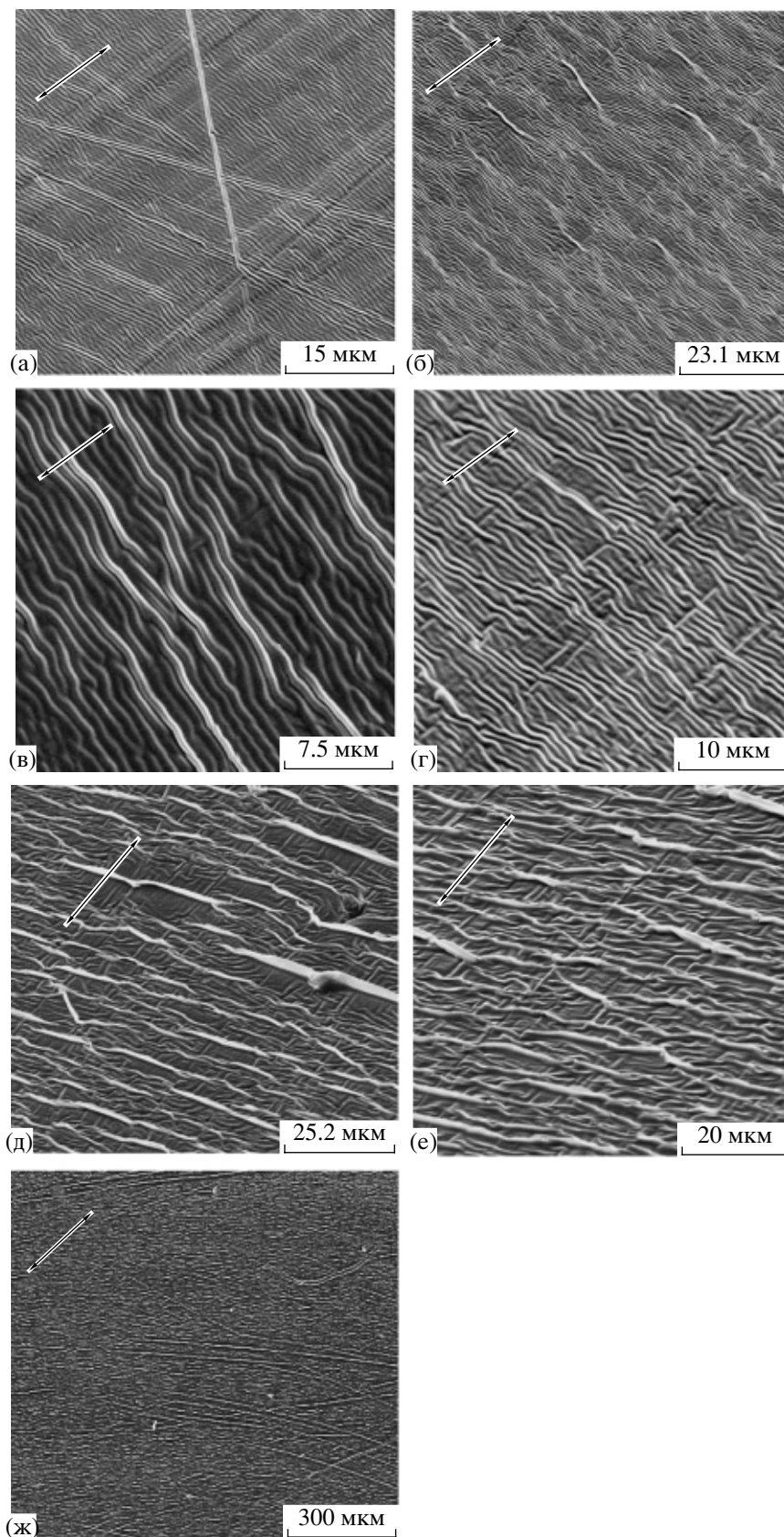


Рис. 8. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПК, деформированных при комнатной температуре путем прокатки, после чего на их поверхность было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие и они были подвергнуты отжигу при 110 (а), 120 (б, в, г), 130 (д) и 155°C (е, ж).

При этой температуре отжига полимер полностью восстанавливает свои исходные размеры. Кроме структуры, представленной на рис. 8е, при малых увеличениях видно, что многочисленные полосы сдвига, заложенные в структуру полимера при его прокатке, также сохраняют свою индивидуальность в рельефе поверхности, который выявляется с помощью нанесенного покрытия (рис. 8ж).

Итак, первое, что позволяет визуализировать примененная методика, – это высокий уровень структурной неоднородности обратимой деформации ПК. Микроскопические данные, представленные на рис. 8, позволяют выявить и ряд неизвестных ранее особенностей структурно-механического поведения ПК, деформированного прокаткой при комнатной температуре. Во-первых, практически вся неупругая деформация ПК релаксирует ниже температуры стеклования полимера, т.е. в пределах стеклообразного состояния полимера, что свидетельствует о реализации неких крупномасштабных видов молекулярного движения. Релаксация такого молекулярного движения при отжиге приводит к сложной эволюции внутренних напряжений, что отчетливо выявляется с помощью использованной методики препарирования образцов для микроскопических исследований.

Во-вторых, релаксация такого рода отчетливо подразделяется на две составляющие. Сначала начинается релаксация деформации, совпадающей по направлению с осью прокатки. Релаксация этой составляющей деформации начинается примерно со 100°C. После достижения температуры отжига 130°C появляется вторая составляющая деформации. Ее направление нормально к направлению первой составляющей и направлению прокатки. Дальнейший отжиг сопровождается релаксацией обеих составляющих, о чем свидетельствует появление в покрытии двух взаимно перпендикулярных морфологических форм микрорельефа. Этот результат, полученный благодаря использованной методике, не следует из общих соображений, поскольку в процессе прокатки полимерная пленка свободна по всему ее периметру и нет никаких препятствий для ее ориентации в любом направлении. Тем не менее, как мы видим, реализуются только две моды деформации: совпадающая с направлением вытяжки и нормальная к оси растяжения.

Крейзинг в жидких средах

С помощью разработанной методики были получены важные данные при исследовании крейзинга в жидких средах. Напомним, что крейзинг является одним из видов пластической деформации полимеров. Главная особенность этого вида деформации заключается в том, что она развивается в локальных зонах, имеющих нанопористую структуру, – крейзах [36].

Рассмотрим, какую информацию о крейзинге может дать предложенная микроскопическая методика [9–12]. Образцы полимера с нанесенным на их поверхность металлическим покрытием растягивали в ААС, после чего испаряли жидкость из объема крейзов при фиксированных размерах образцов. Затем их исследовали в электронном микроскопе. На рис. 9 представлены электронные микрофотографии образца ПЭТФ с тонким платиновым покрытием, деформированного в этаноле по механизму классического крейзинга. Как следует из рисунка, развитие крейза сопровождается удивительно регулярной фрагментацией покрытия с образованием длинных тонких лент, ориентированных строго перпендикулярно к направлению вытяжки и параллельно друг другу (рис. 9б).

Поражает регулярность дробления покрытия и однородность полос металла по ширине. По сути регулярно расположенные фрагменты металлического покрытия являются тонкой масштабной сеткой, позволяющей легко определять локальную степень вытяжки полимера. В частности (рис. 9а), удастся выявить и визуализировать так называемый мид-риб [37], т.е. область в центральной части крейзов, в которой локальная деформация полимера существенно выше, чем в примыкающем материале крейза. Такие области присутствуют в центральной части каждого крейза, поскольку на первой стадии локальные напряжения, определяющие степень вытяжки полимера, максимальны у вершины растущего крейза. Ранее мид-риб был обнаружен только при крейзинге тонких пленок полимеров, пригодных для их исследования на просвет в трансмиссионном электронном микроскопе.

Развиваемый подход позволяет выявить еще одну неизвестную ранее особенность крейзинга. Оказывается, что число металлических фрагментов (полос по обе стороны мид-риба) всегда оди-

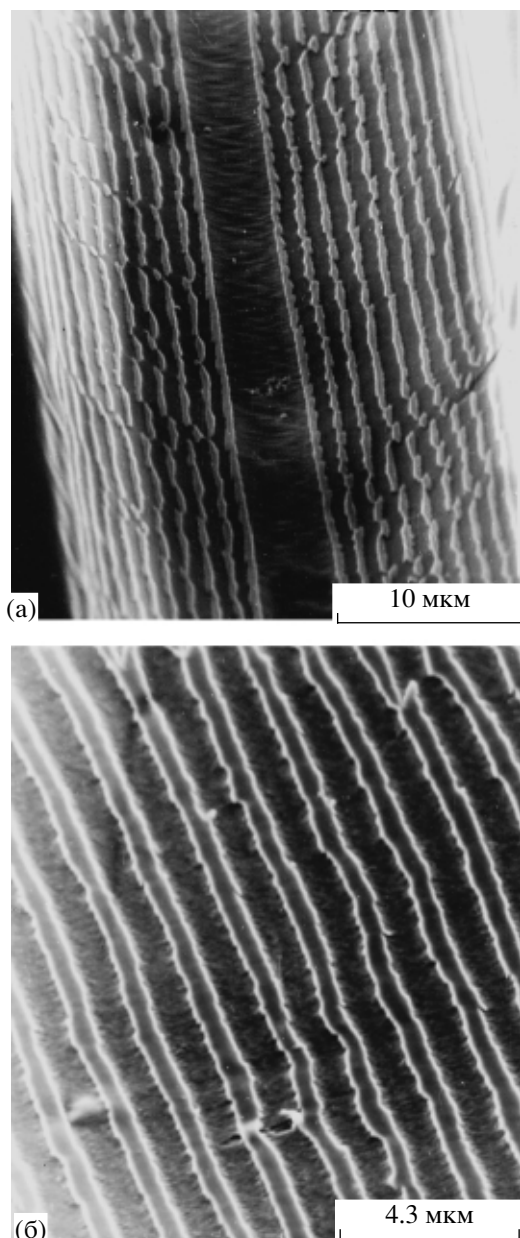


Рис. 9. Сканирующие электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, на поверхность которых было нанесено тонкое (10 нм) платиновое покрытие, после чего они были растянуты в этаноле на 50% при комнатной температуре: а – общий вид поверхности отдельного крейза, б – увеличенная картина фрагментации покрытия.

наково. Это означает, что уширение каждого крейза происходит одновременно вдоль обеих его поверхностей с одной и той же скоростью. Указанное обстоятельство резко отличает уширение крейза от распространения шейки в стеклообразном полимере. Отметим, что рост шейки в стеклообразном полимере (процесс, полностью ана-

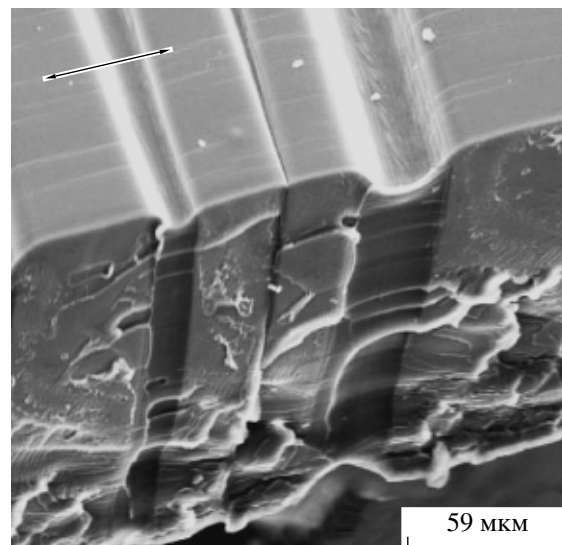


Рис. 10. Сканирующая электронная микрофотография образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 20%.

логичный уширению крейза) происходит с разной скоростью в двух направлениях. Более того, часто один фронт шейки в процессе растяжения полимера может вообще остановиться, и процесс ориентационного превращения полимера будет происходить только в одном месте.

Крейзинг полимеров в жидких средах также сопровождается молекулярной ориентацией полимера. Этот вид неупругой деформации имеет важные особенности, отличающие его от других видов деформации. Дело в том, что в данном случае деформация осуществляется путем возникновения и развития микроскопических зон, содержащих ориентированный, фибриллизированный материал (крейзов). В результате структура деформированного полимера неоднородна, а крейзы перемежаются с фрагментами недеформированного блочного полимера [36]. Тем не менее при отжиге, как и во всех рассмотренных выше случаях, исходная структура полимера полностью восстанавливается. Используемая методика позволяет получить новую информацию о процессах восстановления (усадки) крейзованного полимера при его отжиге.

Электронная микрофотография крейзованного ПК приведена на рис. 10. Хорошо видно, что в таком полимере крейзы пересекают все поперечное сечение полимера. Поверхность крейзов, а также блоков неориентированного полимера

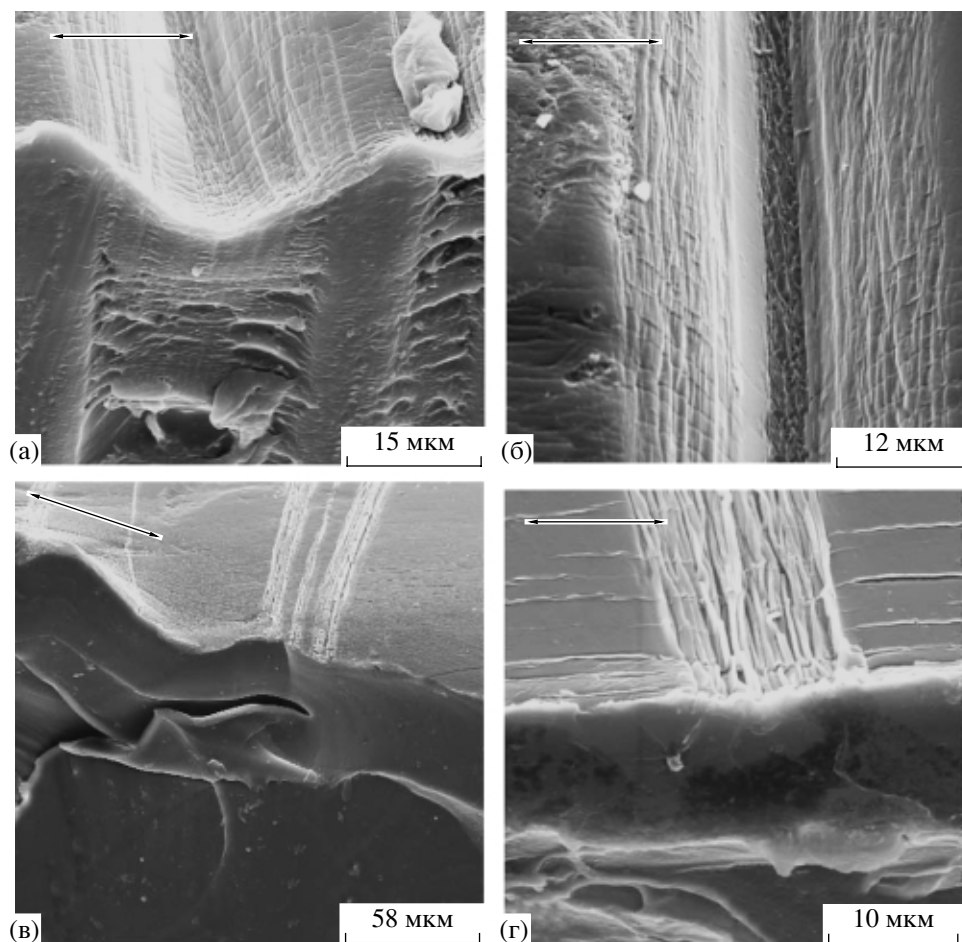


Рис. 11. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 17% и отожженного после этого при 70 (а, б) и 155°C (в, г).

имеет гладкий рельеф. Для выявления (визуализации) структурных перестроек, происходящих при отжиге крейзованного ПК, как и ранее, на его поверхность наносили тонкое (10 нм) металлическое покрытие и отжигали ниже (70°C) и выше T_c (155°C). Затем образцы подвергали хрупкому разрушению при температуре жидкого азота и исследовали в электронном микроскопе.

На рис. 11а представлена микрофотография крейзованного образца ПК, отожженного при 70°C. При этой температуре отжига на поверхности полимера сохраняется углубление, характерное для структуры крейза, из которого была удалена ААС. Низкотемпературный скол имеет гладкий рельеф. Тем не менее удается наблюдать фибриллярно-пористую структуру крейза, простирающуюся в объем полимера. Структурные перестройки, сопровождающие усадку полимера при отжиге, отчетливо выявляются при исследо-

вании поверхности, изолирующей внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства (рис. 11б). Хорошо видно, что эта поверхность имеет складчатый рельеф, ориентированный вдоль оси крейза. Складки возникают при сближении краев крейза при отжиге. Расположение складок неоднородно по поверхности, что свидетельствует о неоднородном характере усадки материала крейза.

Еще ярче эффективность использованной методики препарирования образцов выявляется при исследовании крейзованных образцов ПК, отожженных выше температуры стеклования (155°C). Как было отмечено выше, при этой температуре происходит полное залечивание структуры крейзов. Однако нанесенное покрытие позволяет обнаружить места, в которых были локализованы крейзы до отжига (рис. 11в). В них покрытие принимает ярко выраженный складча-

тый рельеф. В то же время со стороны скола виден гладкий рельеф полимера без каких-либо следов крейзов. Это, однако, не означает, что в объеме полимера не происходят процессы залечивания крейзов, выявляемые на поверхности образца с помощью предварительно нанесенного покрытия.

Если несколько изменить процедуру приготовления образцов, удастся также визуализировать процессы, происходящие в объеме полимера. На рис. 12а приведена микрофотография образца, имеющего температурно-силовую предысторию, полностью аналогичную образцу, представленному на рис. 11а. Различие состоит в следующем. Крейзованный образец ПК сначала подвергали низкотемпературному разрушению, а уже затем на него наносили тонкое металлическое покрытие и подвергали отжигу в том же режиме, что и образец, изображенный на рис. 11а. В результате такой обработки складчатый рельеф возникает не только на поверхности образца, отожженного при 70°C, но и на его сколе, пересекающем все поперечное сечение. Это свидетельствует о том, что процесс усадки материала крейза ПК осуществляется во всем его объеме, а не только в поверхностном слое крейзов. Более того, на сколе хорошо видны регулярно расположенные складки, которые характеризуют тонкие особенности термостимулируемой низкотемпературной усадки материала крейза.

Образцы крейзованного ПК, отожженные выше его температуры стеклования (155°C), также содержат зоны складчатого рельефа не только на поверхности образца, но и в его объеме (рис. 12б). Эти данные позволяют визуализировать расположение крейзов на поверхности и в объеме ПК, несмотря на их полное залечивание в результате отжига. При большем увеличении видно, что смыкание берегов крейзов (рис. 11г) приводит к очень плотной упаковке складок в покрытии.

Предлагаемая методика позволяет выявить тонкие особенности механизма другого явления, наблюдающегося при отжиге крейзованного полимера [38]. Речь идет о явлении самопроизвольного удлинения кристаллизующегося крейзованного полимера. Термомеханическое поведение такого объекта весьма необычно. Термомеханические кривые образцов ПЭТФ, ориентированных в различных условиях, показаны на рис. 13.

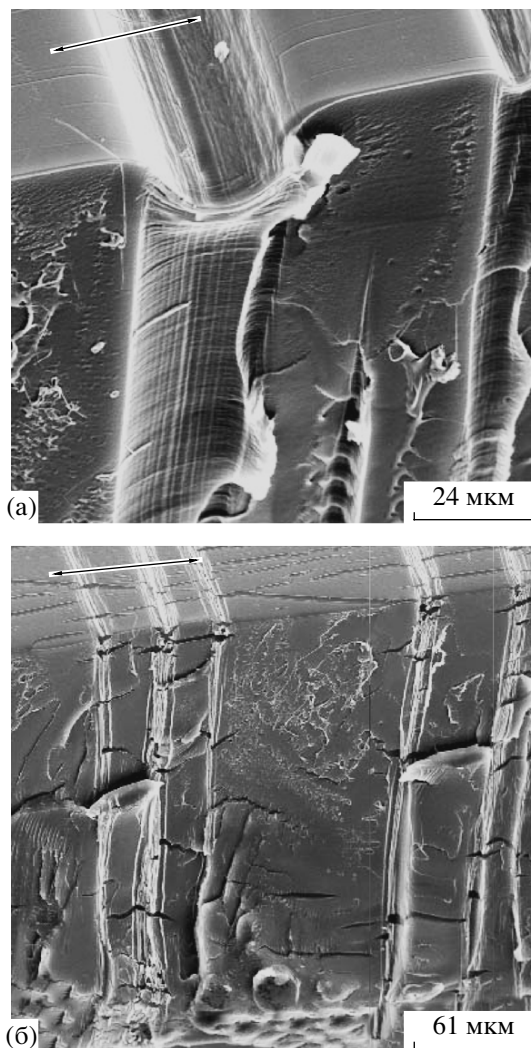


Рис. 12. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПК, деформированного при комнатной температуре в ААС на 17% и отожженного после этого при 70 (а) и 155°C (б). Тонкое металлическое покрытие наносили на образцы после получения скола.

Один из образцов (кривая 1) был вытянут на воздухе при комнатной температуре с образованием шейки. Как и следовало ожидать, в таком образце при отжиге происходит усадка, которая оказывается неполной из-за холодной кристаллизации. В то же время для образца, деформированного в этаноле по механизму крейзинга, характерно весьма необычное термомеханическое поведение (рис. 2, кривая 2). После некоторой низкотемпературной усадки, начиная примерно с температуры стеклования ПЭТФ, наблюдается увеличение размеров (спонтанное самоудлинение) в направлении оси растяжения (ССУ). Важно отметить,

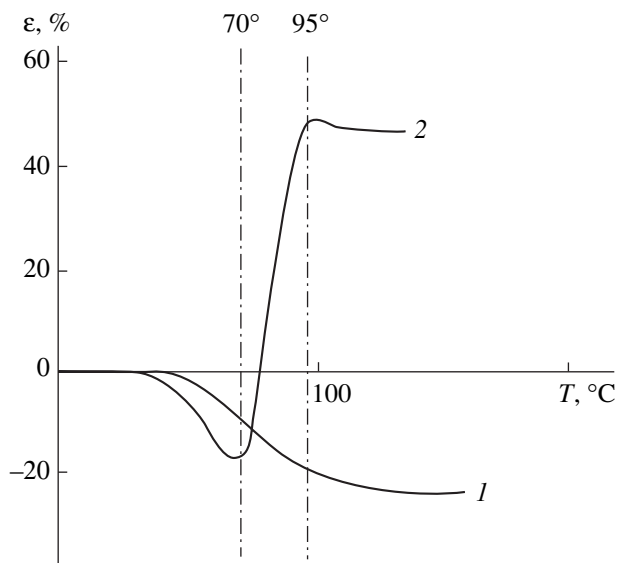


Рис. 13. Термомеханические кривые ПЭТФ, деформированного на воздухе с образованием шейки (1) и вытянутого в этаноле на 50% (2).

что ССУ разыгрывается в узком температурном интервале от 65–70 до 95°C. Возникает вопрос о механизме явлений, сопровождающих термостимулируемые перестройки крейзованного ПЭТФ. Во-первых, чем вызвана усадка полимера ниже его температуры стеклования? Во-вторых, почему в области стеклования эта усадка сменяется спонтанным самоудлинением полимера и чем определяются температурные рамки указанных явлений? И в третьих, каковы движущие силы низкотемпературной усадки и самоудлинения?

Поскольку крейзованный полимер имеет сложное строение (неориентированные участки перемежаются с крейзами, имеющими фибриллярно-пористую структуру), важно установить, каким образом его сложная структура обуславливает то или иное изменение геометрических размеров.

На рис. 14 приведена электронная микрофотография пленки ПЭТФ, вытянутой на 50% в ААС (этаноле). На снимках представлены поверхность образца и его внутренняя структура со стороны хрупкого скола. Хорошо видно, что в этих условиях деформации в полимере возникают крейзы, которые распространяются в направлении, нормальном к оси приложенного напряжения, и пересекают все его сечение (рис. 14а). На поверхности каждого крейза фибриллы, характерные для их структуры, слипаются и образуют монолит-

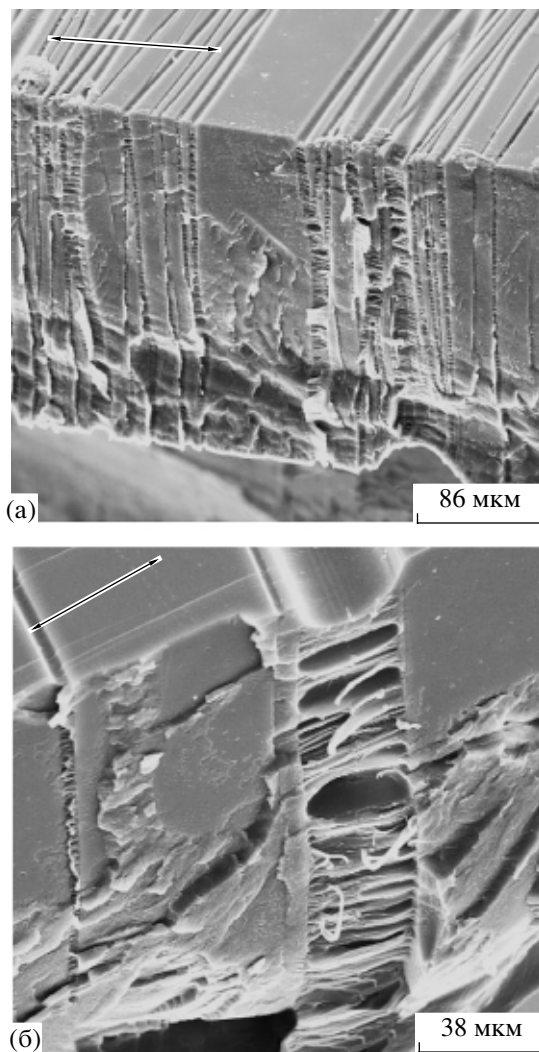


Рис. 14. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50%. Пояснения в тексте.

ную пленку, изолирующую внутренность крейза от окружающего пространства (рис. 14б). Отметим, что в процессе удаления жидкости из объема крейзов возникающая на поверхности каждого крейза тонкая пленка оказывается вогнутой в направлении сердцевины образца. Тем не менее в остальной части крейзов (кроме поверхности) фибриллы, образованные ориентированными макромолекулами, оказываются разобщенными и образуют фибриллярно-пористую структуру. Из рис. 14 также следует, что как поверхность тонких пленок, изолирующих внутренность крейзов, так и поверхность фрагментов исходного полимера между крейзами имеет ровный, гладкий рельеф. Все эти морфологические особенности крейзованного ПЭТФ были выявлены и подроб-

но описаны ранее [36]. Полученные данные в полной мере соответствуют представленному выше случаю крейзованных образцов ПК (ср. рис. 10 и 14).

Рассмотрим, какую информацию о термомеханическом поведении полимера позволяет получить использование прямой микроскопической методики [9–12]. На поверхность ПЭТФ, структура которого представлена на рис. 14, как и ранее наносили тонкое (10 нм) металлическое покрытие, после чего образец отжигали. Оказалось, что при отжиге ниже температуры стеклования, т.е. в той температурной области, где наблюдается только усадка полимера, использованная методика выявляет морфологические изменения только на поверхности и в объеме крейзов (рис. 15). Отжиг крейзованного полимера при 60°C вызывает образование складок в покрытии только на поверхности крейзов, что свидетельствует о сближении их стенок. В то же время поверхность фрагментов полимера, расположенных между крейзами, остается гладкой. Это означает, что соответствующая часть крейзованного полимера не участвует в общем изменении размеров образца и не ответственна за наблюдаемую усадку. Последнее обстоятельство указывает на то, что низкотемпературная усадка полимера, как и для рассмотренного выше случая крейзованного ПК, связана исключительно с процессами, происходящими внутри развитых крейзов.

Отжиг крейзованного образца ПЭТФ выше его температуры стеклования (область самопроизвольного удлинения на рис. 13) приводит к принципиальному изменению морфологии образца (рис. 16). Во-первых, фрагменты недеформированного полимера, локализованные между крейзами, приобретают регулярный волнистый рельеф, складки которого ориентированы вдоль оси растяжения (рис. 16а). Во-вторых, поверхность тонкой пленки, отделяющей внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства, также оказывается покрытой регулярным волнистым микрорельефом (рис. 16б). Данный экспериментальный факт свидетельствует о сжатии этих областей крейзованного полимера в направлении, нормальном к оси растяжения. При большем увеличении отчетливо видно (рис. 16в), что в указанных областях сосуществуют складки, ориентированные как вдоль, так и нормально к оси растяжения. Покрывающий поверхность приме-

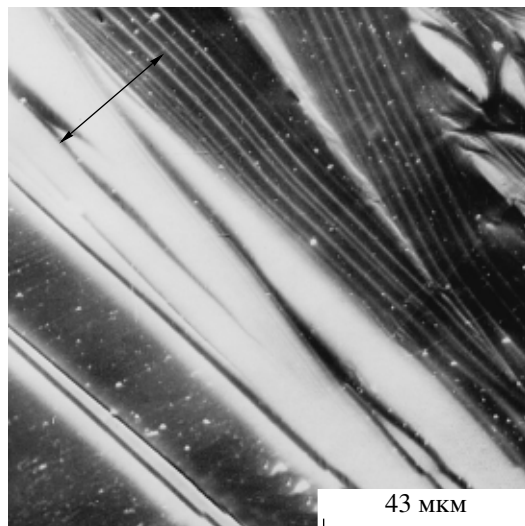


Рис. 15. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50% и отожженного после этого при 60°C. Перед отжигом на поверхность образца наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие.

жупков между крейзами регулярный микрорельеф имеет постоянный период, который составляет ~2 мкм. На рис. 16г хорошо видно, как регулярный микрорельеф с относительно большим периодом преобразуется на границе крейза и неориентированной части полимера в регулярный микрорельеф существенно меньшего периода (~0.4 мкм).

Попытаемся с помощью полученных данных представить себе картину структурных перестроек, сопровождающих отжиг крейзованного ПЭТФ. Микроскопические данные, приведенные на рис. 14 и 15, свидетельствуют о том, что усадка крейзованного ПЭТФ ниже его температуры стеклования обусловлена процессами, происходящими в объеме крейзов. Усадка наблюдается существенно ниже температуры стеклования блочного ПЭТФ (рис. 13). Необычные термомеханические свойства крейзованных полимеров можно легко объяснить снижением температуры стеклования в высокодисперсном ориентированном материале крейзов в полном соответствии с результатами, полученными в работах [39, 40].

Электронно-микроскопические данные, представленные на рис. 16, позволяют предположить, что спонтанное самоудлинение крейзованного ПЭТФ обусловлено вовлечением в процесс общего изменения геометрических размеров полимера

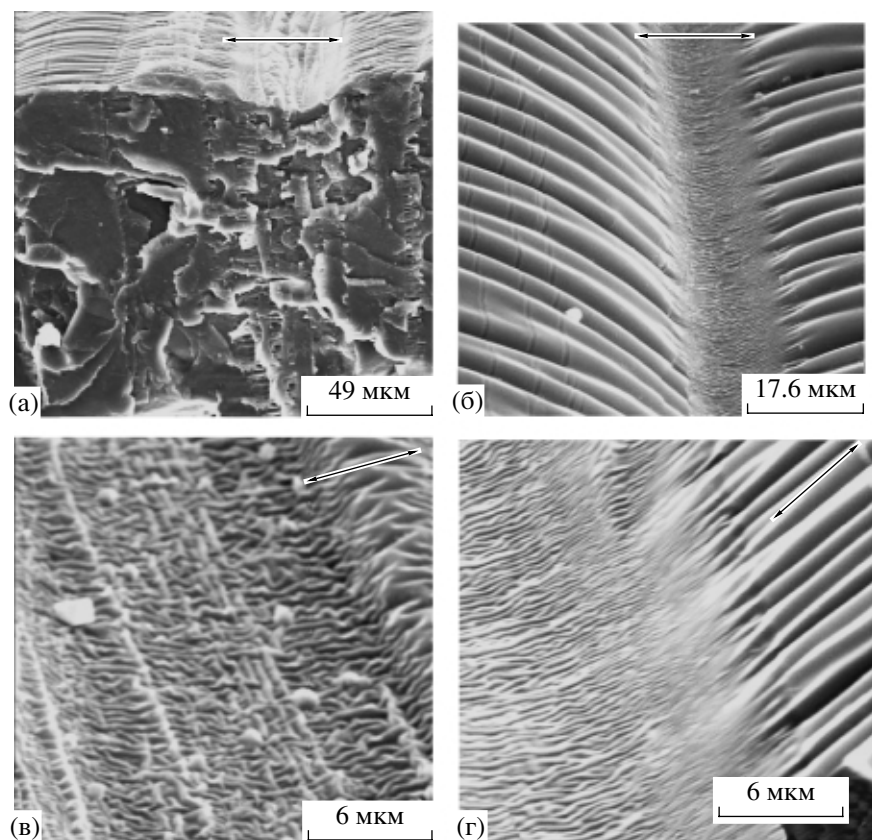


Рис. 16. Сканирующие электронные микрофотографии образца ПЭТФ, растянутого в этаноле на 50% и отожженного после этого при 170°C. Перед отжигом на поверхность образцов наносили тонкое (10 нм) платиновое покрытие. а – общий вид образца; б, г – поверхность крейза и примыкающего блочного материала; в – поверхность крейза.

участков, локализованных между крейзами. Действительно, начиная с температуры отжига $\sim 70^\circ\text{C}$, т.е. практически с достижения T_c блочного ПЭТФ, возникает регулярный волнистый рельеф на участках полимера, расположенных между крейзами. Возникновение такого рельефа свидетельствует о сжатии полимера-подложки в направлении, нормальном к оси его растяжения. Одновременно с образованием рельефа на указанных участках полимера возникает аналогичный рельеф и на поверхности крейзов (рис. 16в, 16г). Однако период этого рельефа оказывается почти на порядок меньшим. Данное обстоятельство свидетельствует, в частности, о том, что модуль полимера, покрывающего поверхность крейзов, существенно выше, чем модуль неориентированного расстеклованного ПЭТФ, локализованного между крейзами. Последний вывод совершенно не очевиден, что указывает на важные достоинства использованной микроскопической методики [9–12].

Итак, усадка крейзованного ПЭТФ, начинающаяся практически от комнатной температуры, обусловлена процессами, происходящими в крейзах. Усадка наблюдается вплоть до температуры стеклования ПЭТФ и осуществляется путем сближения стенок отдельных крейзов. Низкотемпературная усадка крейзованного полимера связана с энтропийным сокращением высокодисперсного материала крейзов, имеющего пониженную по сравнению с блочным полимером температуру стеклования. Однако она не может быть полной из-за процессов кристаллизации ориентированного полимера в объеме крейзов. В результате кристаллизации возникает ситуация, при которой ориентированный и закристаллизованный материал крейзов граничит с блоками неориентированного исходного ПЭТФ. Как только температура отжига достигает температуры стеклования блочного ПЭТФ, начинается ориентационная кристаллизация. В результате кристаллизации блоки неориентированного полимера, распо-

женные между крэйзами, удлиняются в направлении оси растяжения полимера, и, как следствие, происходит его сжатие (контракция) в нормальном направлении.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о высокой эффективности методики препарирования аморфного полимера для выявления структурных особенностей его деформации в прямых микроскопических исследованиях. Выше температуры стеклования деформация (усадка) полимера однородна и происходит путем диффузии полимерных цепей во всем объеме полимера одновременно. Ниже температуры стеклования аморфного полимера его деформация (усадка) неоднородна по объему и осуществляется путем перемещения достаточно протяженных блоков полимера, которые перемежаются зонами неупруго деформированного полимера (полосами сдвига или крэйзами).

Высокоэластическая деформация

Возможности методики визуализации [9–12] не исчерпываются получением информации о деформационных процессах, происходящих в стеклообразных полимерах. Методика пригодна и для изучения процессов деформации полимеров, находящихся и в других физических и фазовых состояниях (высокоэластическом, вязкотекучем, кристаллическом и т.д.). Задача получения адекватной информации о структурных перестройках каучукоподобных полимеров при их деформации пока далека от своего решения. В первую очередь это связано с тем, что каучуковые сетки являются аморфными системами, в связи с чем использование традиционных структурных методов исследования, основанных на фазовом контрасте изучаемых объектов (рентгенофазовом анализе, электронографии, микроскопии), оказывается неэффективным. В то же время использование методики визуализации [9–12] позволяет получить прямую информацию в первую очередь о виде и распределении механических напряжений в деформируемом полимере. В случае полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии, прямые данные такого рода отсутствуют. Предполагается, что деформация каучукообразных полимеров является однородной (аффинной) [33]. Отметим, что прямую информацию о характере распределения напряжений, ответственных за деформацию и(или) усадку каучукообразного поли-

мера, получить каким-либо другим образом в настоящее время невозможно.

Уже первая работа [41], выполненная с помощью методики [9–12], показала, что аффинность деформации реальных каучукообразных полимеров является скорее исключением. В этой работе исследовали структурные перестройки, сопровождающие одноосное растяжение и усадку двух каучукообразных полимеров – сшитого изопренового каучука (СКИ) и пластифицированного ПВХ с температурой стеклования -15°C . Было обнаружено, что деформация указанных полимеров сопровождается существенно различными структурными перестройками, которые выявляются при электронно-микроскопическом исследовании образования рельефа в нанесенном металлическом покрытии. Растяжение и усадка пластифицированного ПВХ происходят с возникновением морфологически очень близких структур в поверхностном слое полимера, на который нанесено металлическое покрытие, что свидетельствует об относительной равновесности (обратимости) процесса деформации. В случае СКИ наблюдается значительное различие в картинах, сопровождающих прямую (растяжение) и обратную (усадка) деформацию. Несовпадение прямого и обратного процессов указывает на существенную необратимость процесса деформации и связано с различием в молекулярной подвижности сшитого (СКИ) и несшитого (ПВХ) полимеров.

В настоящей работе мы хотели бы продемонстрировать возможности используемой методики визуализации при изучении плоскостной усадки трех каучукообразных полимеров (пластифицированного ПВХ, сшитых СКИ и НК) [42]. Перечисленные полимеры подвергали плоскостному растяжению, фиксировали размеры и наносили на их поверхность тонкое металлическое покрытие. Затем образцы освобождали из зажимов растягивающего устройства, в результате чего они полностью восстанавливали исходные размеры.

Типичные результаты исследования плоскостной усадки пластифицированного ПВХ представлены на рис. 17. Хорошо видно, что при плоскостной усадке растянутой пленки ПВХ нанесенное на поверхность полимера металлическое покрытие теряет устойчивость и приобретает регулярный микрорельеф. Характер образования релье-

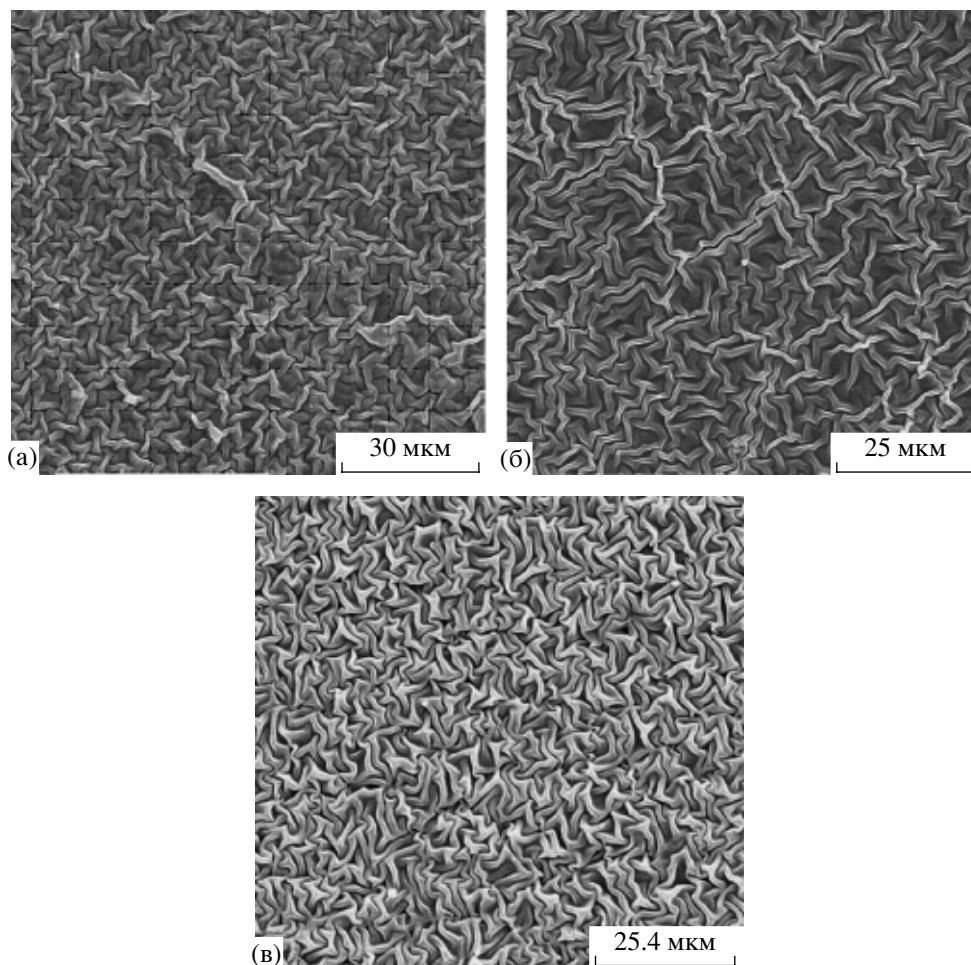


Рис. 17. Сканирующие электронные микрофотографии образцов пластифицированного ПВХ, деформированных в условиях плоскостного растяжения на 10 (а), 14 (б), 27% (в) и восстановивших свои исходные размеры после нанесения на их поверхность тонкого (10 нм) слоя платины.

фа в полной мере соответствует морфологии рельефов, возникающих в похожих условиях в других системах [9, 10, 30–32]. Как следует из рис. 17а, этот микрорельеф представляет собой плотно упакованные хаотически изогнутые складки, равномерно покрывающие всю поверхность полимера. Ширина складок весьма однородна и может быть измерена на представленных микрофотографиях. Увеличение степени плоскостного сжатия не вносит принципиальных изменений в морфологию возникающего микрорельефа (рис. 17б, 17в). Меняется только величина периода складки, поскольку при этом происходит сжатие возникшего рельефа по аналогии со сжатием мехов гармоника. Итак, при плоскостной усадке пластифицированного ПВХ в результате уменьшения площади поверхности полимера нанесенное покрытие по известным законам [43, 44] теря-

ет устойчивость и приобретает регулярный микрорельеф. Важно отметить, что рельеф, покрывающий всю поверхность полимера, на который нанесено покрытие, морфологически однороден. Этот результат свидетельствует об относительной однородности (аффинности) поля напряжений, ответственных за усадку деформированного полимера, и, следовательно, об относительной однородности структуры полимера.

Рассмотрим теперь результаты исследования аналогично препарированных образцов классических эластомеров – сшитых каучуков (НК и СКИ). На рис. 18 представлены сканирующие электронные микрофотографии образцов НК, препарированных по описанной выше методике. Хорошо видно, что при относительно невысоких величинах плоскостного сжатия на поверхности полимера в результате усадки возникает регуляр-

ный микрорельеф, аналогичный наблюдаемому в ПВХ (ср. рис. 17а–17в и 18а). Однако при больших степенях сжатия (рис. 18б) обнаруживаются новые морфологические формы возникающего микрорельефа. Наряду с зонами неупорядоченного расположения складок на поверхности полимера появляются зоны, в которых складки располагаются согласованным образом. Эти зоны имеют протяженность 20–40 мкм и разделены зонами неупорядоченного расположения складок примерно такого же размера. Тем не менее “непрерывной средой” являются именно зоны неупорядоченного, несогласованного расположения складок, в то время как упорядоченные зоны дискретны и включены в эту неупорядоченную матрицу.

Еще более ярко обнаруженные структурные особенности проявляются при изучении плоскостной усадки образца СКИ. Как следует из рис. 19а, 19б, зоны упорядоченного расположения складок видны уже при плоскостном сжатии 5%. Размер зон достигает 50 мкм. Складки внутри них располагаются паркетобразно и очень регулярно. Аналогичная картина наблюдается и при более высокой степени плоскостного сжатия каучуковой подложки (рис. 19в, 19г). Отметим, что, если внутри таких упорядоченных зон складки располагаются параллельно друг другу, то сами упорядоченные зоны ориентированы относительно друг друга на поверхности полимера произвольным образом.

Картины регулярного рельефа, возникающие при деформации (усадке) полимеров, на поверхность которых нанесено тонкое покрытие, по существу визуализируют поля напряжений, ответственных за указанные процессы. Это означает, что поле напряжений, ответственных за усадку сшитых эластомеров (СКИ и НК), неоднородно, что в свою очередь свидетельствует о неоднородности пространственной структуры каучука. Более того, примененная методика позволяет визуализировать и прямо оценить размеры таких структурных неоднородностей (20–50 мкм).

В работе [42] было показано, что обнаруженная неоднородность картины напряжений обусловлена существованием гель-фракции в несшитых СКИ и НК. Отделение микрогеликов с помощью ультрацентрифуги от несшитой фракции НК позволило установить, что их содержание со-

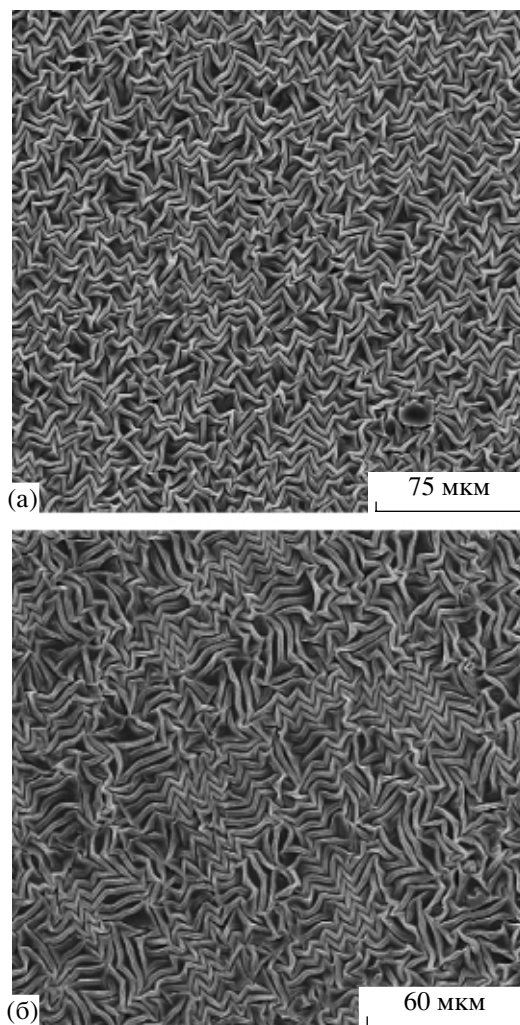


Рис. 18. Сканирующие электронные микрофотографии образцов сшитого НК, деформированных в условиях плоскостного растяжения на 5 (а) и 20% (б) и восстановивших свои исходные размеры после нанесения на их поверхность тонкого (10 нм) слоя платины.

ставляет 25–30% от массы НК. Полученные данные соответствуют результатам работы [45], в которой было установлено, что в процессе пластикации каучуков происходит разрыв наиболее длинных макромолекул, а также их частичное сшивание. В зависимости от режима пластикации содержание гель-фракции может достигать 60% от веса исходного НК. Итак, в пластикате НК наряду с линейным полимером имеется фракция сшитых микрогеликов (гель-фракция). Естественно, что последующая вулканизация фиксирует возникающую топологическую неоднородность. Более того, при вулканизации в структуру полимерной сетки могут вноситься дополнитель-

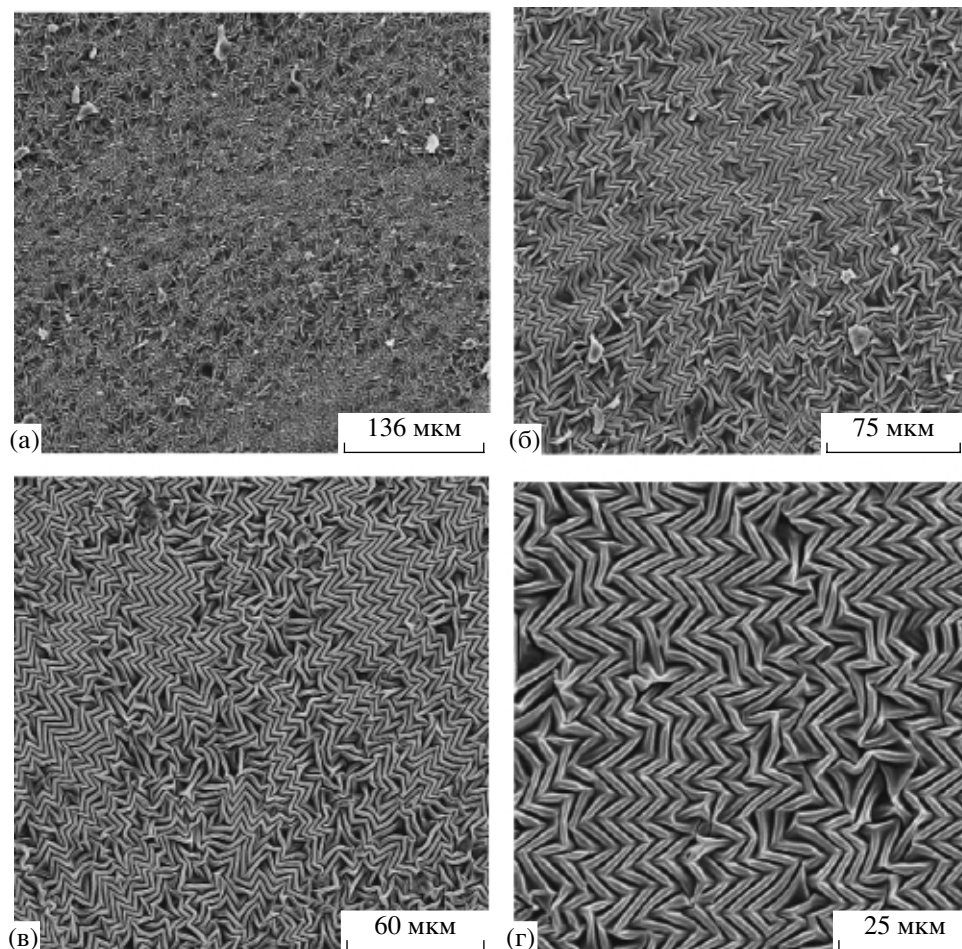


Рис. 19. Сканирующие электронные микрофотографии образцов сшитого СКИ, деформированных в условиях плоскостного растяжения на 5 (а, б) и 14% (в, г) и восстановивших свои исходные размеры после нанесения на их поверхность тонкого (10 нм) слоя платины.

ные неоднородности, обусловленные неоднородным распределением сшивающего агента [46].

Очевидно, что неоднородность каучуковой сетки влияет на деформационно-прочностные показатели получаемых материалов, на их способность к набуханию, сорбционные свойства, проницаемость и многое другое. В этой связи кажется очень важным получение информации о такого рода неоднородности каучуковых сеток. Примененная микроскопическая методика позволяет визуализировать структурные особенности деформации каучукоподобных полимеров и оказывается очень чувствительной к структурной (пространственной) неоднородности деформируемого эластомера. Методика не только дает возможность установить структурную (топологическую) неоднородность каучуковой сетки, но и

оценить размеры и локализацию структурных неоднородностей.

Таким образом, прямой структурный подход, впервые предложенный в работах академика В.А. Каргина для анализа процессов, происходящих в аморфных полимерах и в системах на их основе, остается чрезвычайно эффективным и актуальным. В частности, разработка и использование новых методик прямого микроскопического исследования структуры и структурной эволюции деформируемых полимерных систем позволяет получать новые данные, на основании которых удастся делать обоснованные предположения о механизме происходящих явлений.

Авторы выражают искреннюю признательность В.А. Кабанову и Э.Ф. Олейнику за ценные

замечания, высказанные при обсуждении научных проблем, затронутых в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А. Избранные труды. М.: Наука, 1978. Т. 1; 1979. Т. 2; 1981. Т. 3.
2. Академик Валентин Алексеевич Каргин. Воспоминания и материалы. М.: ИОХ РАН, 1996.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. 1955. Т. 24. № 7. С. 785.
4. Каргин В.А., Китайгородский А.И., Слонимский Г.Л. // Коллоид. журн. 1957. Т. 19. № 2. С. 131.
5. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
6. Каргин В.А., Факиров С.Х., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 159. № 4. С. 885.
7. Каргин В.А., Бакеев Н.Ф., Факиров С.Х., Волынский А.Л. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. № 4. С. 851.
8. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 2. С. 2137.
9. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 644.
10. Волынский А.Л., Кечекьян А.С., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Баженов С.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 615.
11. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 449.
12. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Люлевич В.В., Ярышева Л.М., Большакова А.В., Кечекьян А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 247.
13. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т физ. проблем им. С.И. Вавилова АН СССР, 1954.
14. The Physics of Glassy Polymers / Ed. by Haward R.N., Young B.Y. London; New York: Chapman and Hall, 1997.
15. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 52.
16. Шошина В.И., Никонович Г.В., Ташпулатов Ю.Т. Изометрический метод исследования полимерных материалов. Ташкент: Фан, 1989.
17. Аржаков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1975.
18. Structural and Mechanical Behavior of Glassy Polymers / Ed. by Arzhakov M.S., Arzhakov S.A., Zaikov G.E. New York: Nova Sci. Publ., 1997.
19. Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S. // JSME Int. J. A. 1999. V. 42. № 4. P. 479.
20. Nanzai Y., Miwa A., Zi Cui S. // Polym. J. 2000. V. 32. № 1. P. 51.
21. Oleynik E.F. // High Performance Polymers / Ed. by Baer E., Moet S. Berlin: Hauser Verlag, 1991. P. 79.
22. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
23. Park J.B., Uhlman D.R. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 1. P. 201.
24. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
25. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 977.
26. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Ярышева Л.М., Панчук Д.А., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 823.
27. Li J.C.M. // Polym. Eng Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 750.
28. Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 804.
29. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
30. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 4. С. 500.
31. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Яминский И.В., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. 2001. Т. 43. № 2. С. 239.
32. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Сембаева Р.Х., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1008.
33. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Мир, 1975.
34. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1332.

35. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. (в печати).
36. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
37. Passaglia E. // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 11. P. 1075.
38. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1224.
39. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. P. 167.
40. Forrest J.A. // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 8. P. 261.
41. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Большакова А.В., Кулебякина А.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1332.
42. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Большакова А.В., Кулебякина А.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2144.
43. Волынский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. № 3. С. 57.
44. Volynskii A.L., Bazhenov S.L., Lebedeva O.V., Bakeev N.F. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 547.
45. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений Л.: Химия, 1983.
46. Gonzales L., Rodrigues A., Del Campo A., Marcos-Fernandes A. // Polym. Int. 2004. V. 53. № 10. P. 1426.

Structural Approach to the Study of Deformation Mechanism of Amorphous Polymers

A. L. Volynskii^a, A. I. Kulebyakina^a, D. A. Panchuk^a, S. V. Moiseeva^c,
A. V. Bol'shakova^a, T. E. Grokhovskaya^a, L. M. Yarysheva^a, A. S. Kechek'yan^b,
S. L. Bazhenov^b, and N. F. Bakeev^b

^a Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

^b Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya. 70, Moscow, 117393 Russia

^c Moscow State Pedagogical University,
Nesvizhskii per. 3, Moscow, 119882 Russia
e-mail: volynskii@mail.ru

Abstract—A new microscopic procedure for the visualization of structural rearrangements in amorphous polymers during their deformation to high strains is described. This approach involves the deposition of thin (several nanometers) metallic coatings onto the surface of the deformed polymer. Subsequent deformation entails the formation of a relief in the deposited coating that can be studied by direct microscopic methods. The above phenomenon of relief formation provides information concerning the deformation mechanism of the polymer support. Experimental data obtained with the use of this procedure are reported, and this evidence allows one to analyze the specific features of structural rearrangements during deformation of the amorphous polymer at temperatures above and below its glass transition temperature under the conditions of plane compression and stretching, uniaxial tensile drawing and shrinkage, rolling, and environmental crazing. This direct structural approach originally justified in the works by academician V.A. Kargin appears to be highly efficient for the study of amorphous polymer systems.



6-Й ВОСТОЧНО-АЗИАТСКИЙ СИМПОЗИУМ ПО ПОЛИМЕРАМ ДЛЯ НОВЕЙШИХ ТЕХНОЛОГИЙ (EASPAT-07)¹

Настоящий Симпозиум, очередной в серии симпозиумов четырех стран Восточной Азии, Китая, Южной Кореи, России и Японии, состоялся 23–27 июля 2007 г. в г. Лиджанг в провинции Юньнань, вблизи юго-западной границы Китая с Бирмой и Индией, в 500 километрах от Тибета. В Симпозиуме приняли участие 37 исследователей из указанных выше стран (по 10 человек из трех стран и 7 из Японии). Симпозиум проходил при организационной и финансовой поддержке Китайской академии наук, а также Национального

фонда естественных наук Китая (NSFC) и полимерного отдела Китайского химического общества.

Работа Симпозиума проходила в режиме одной секции с двухразовыми дневными заседаниями. Доклады участников укладывались в рамки четырех основных тем: функциональные полимеры, медицинские и биополимеры, высокопрочные и термостойкие полимеры (High Performance Polymers) и направленный тонкий синтез полимеров (Fine designed Polymers). Россию представляли в основном молодые ученые: А. Навроцкий (Государственный научный технический университет, Волгоград), В. Машенко (кафедра высокомолекулярных соединений МГУ, Москва), Е. Марквичева (Институт биоорганической химии РАН,

¹ Работа написана при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32481).

E-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru (Олейник Эдуард Федорович).

Москва), Е. Говорун (физический факультет МГУ, Москва), Г. Малков (Институт проблем химической физики, Черноголовка), А. Мерекалов (Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва), В. Тощевиков (Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург). Ученых старшего поколения представляли С. Варфоломеев (Институт биохимической физики РАН, Москва), руководитель делегации Э. Олейник (Институт химической физики РАН, Москва). Российскую делегацию формировал вице-президент РАН, академик Н.А. Платэ. Все российские ученые выступили с докладами.

Очень интересный и блестящий по форме доклад на тему “Polymer Devices Based on Composite (Hybrids) Hydrogels Beads, Films and Microcapsules for Biomedical Applications” сделала Е. Марквичева (от имени Д. Зайцевой-Зотовой, И. Бакеевой и В. Зубова). В докладе было убедительно продемонстрировано, как различные полимерные гибридные композиты в виде микросфер, микрокапсул или пленок на основе микрогелей позволяют контролировать выделение лекарств при взаимодействии с клетками животных. Этим путем авторам удалось осуществить контроль доставки лекарств к опухолевым клеткам, достичь иммобилизации различных ферментов, пептидов и других биологических веществ. Доклад вызвал заметный интерес аудитории, и его обсуждение продолжалось в течение всего Симпозиума.

Доклад на тему “Use of the Gel State for Formation of Supramolecular Structure of Polymers” сделал В. Мащенко (от имени С. Удра, Л. Казарина и В. Герасимова). Автор рассказал об основных направлениях исследований по структуре полимеров, ведущихся на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ, а также представил аудитории предполагаемые направления исследований новой полимерной лаборатории “Сибур”. В научной части доклада рассмотрены некоторые пути регулирования супрамолекулярной структуры полимеров через синтез термообратимых гелей с контролируемой концентрацией физических узлов. Последующие процессы фазового разделения в системе формируют структуру конечного материала. Регулирование концентрации, размеров и совершенства микрокристаллитов (физические узлы сетки), возникающих в системе, построенной из способных к частичной кристаллизации цепей, позволяет управлять макроскопическими

свойствами конечных материалов. Внимание было уделено также получению ЖК-материалов с порами нано- и микроразмеров. Полученные в лаборатории ЖК-материалы с порами 25–50 мкм можно использовать как светорассеивающие элементы за счет электроактивированного перехода прозрачный–мутный материал, а с порами менее 100 нм позволяют получать анизотропные пленки с контролируемым двулучепреломлением.

Интерес вызвал доклад Ick Chan Kwon, Korea Institute of Science and Technology (доклад представлен от имени К. Park, J.-H. Kim, H.Y. Nam, S. Lee, K. Kim, K. Choi, I.-S. Kim) на тему “Cancer Theragnosis with Polymer Nanotechnology”. Авторам удалось приготовить полимерные наноносители лекарств, дающих флуоресценцию в близкой ИК-области. Это свойство позволяет, по мнению авторов, визуализировать протекание болезни в организме, взаимодействие носителей с тканями и клетками, оптимизировать терапевтические дозы. Наблюдение за распределением, концентрированием и движением флуоресцентных меток в организме дает возможность управлять лечением больного.

Необычную работу “Bio-inspired Versatile Locomotion of Polymer Gel in Air” представил Jean Xu из Китайской академии наук (доклад представлен от имени S. Liang, S. Tan, L. Zhang, X. Zhang). В докладе рассмотрено движение гелевых капсул макроскопических размеров ($\approx 2 \times 4$ мм) под действием внешнего напряжения в среде электролита или в воздухе. В работе обсуждаются возможные механизмы движения столь крупных частиц. Авторы стремятся создать электромеханические устройства, которые можно было бы использовать в бионике.

Доклад на тему “Fabrication of Polymer Nanomaterials and Their Application” был представлен J. Jang (Seoul National University, Корея). Автор рассказал о путях получения полимерных наноматериалов для возможного применения их в качестве сенсоров, дисплеев и катализаторов. Рассмотрена методология получения материалов с использованием мягких и твердых подложек (templates) и без таковых. Кроме того, в докладе приведен морфологический спектр полимерных наноматериалов на основе сферических частиц, наноструктур ядро–оболочка, полых сфер, мезопористых частиц, нанопористых нанотрубок.

Показаны также потенциальные возможности применения таких структур в био- и информационных технологиях, в устройствах защиты окружающей среды, нанотехнологиях. Сделана попытка конкретного применения наноматериалов в качестве оптически прозрачных электропроводящих покрытий, в производстве фуллеренов, получении углеродных наноматериалов через полимерные *precusos*, фотолюминесцентных наногбридов и химических биосенсоров.

Очень интересный доклад “Radical Polymers Leading to an Organic-Based Paper Battery” представил проф. Н. Nishida (Waseda University, Токио, Япония). Подход начинается с синтеза *p*- и *n*-типов радикальных полимеров из мономеров с нитроксидными боковыми группами. Стабильные нитроксидные радикалы полимера легко и обратимо окисляются электрохимически в соответствующие оксоаммонивые катионы. Из таких полимеров автору удалось получить батареи с катодом из содержащего радикалы полимера. Новые батареи обладают рядом преимуществ: высокая зарядно-разрядная емкость (около 100 мА/г), высокая скорость зарядки и разряда (что обусловлено высокой скоростью переноса электрона в нитроксидных радикалах макромолекул), большое время жизни в циклических испытаниях (более 1000 циклов), что обусловлено высокой химической стабильностью используемых полимеров и аморфной структурой электродов. Батареи на основе органических полимеров являются гибкими пленками и перспективны для миниатюризации современной техники, такой как мобильные телефоны, память в информационных устройствах (прежде всего в мини-компьютерах), электрохимические дисплеи и магнитные устройства. Сейчас несколько крупных международных фирм, “Sony”, “Toshiba”, “Apple” и “Dell” заключили соглашение об использовании таких батарей в своих изделиях, в первую очередь в персональных компьютерах.

При обсуждении доклада выявились интересные обстоятельства. Химическая и полимерная промышленность Японии находится сейчас в хорошем экономическом состоянии. По мнению японских коллег, это связано с правильно выбранной стратегией развития полимерной индустрии Японии в течение последних 20 лет. Производство крупнотоннажных полимеров, таких как ПЭ и ПП, переведено в страны с более дешевой,

чем в Японии, рабочей силой (Индокитай, Малайзия и другие страны). Исследовательские центры университетов и крупных химических фирм Японии сконцентрировались на переработке и усовершенствовании структуры и свойств пластиков специального назначения, функциональных полимеров, инженерных пластиков, продуктов для изделий электронной и оптической промышленности. Исследователи за 20 лет добились впечатляющих успехов, и сейчас многие развитые страны мира, в частности США, покупают специальные полимеры в Японии, что и определяет состояние полимерной индустрии в ней.

Доклад “Utilizing White OLED for Full Color Reproduction in Flat Panel Display” сделал J. Wang (South China University of Technology и Key Lab of Specially Functional Materials Ministry of Education, Guangzhou, Китай) от имени авторов Y. Xiong, L. Wang, W. Xu, C. Li, J. Peng, Y. Cao. Идея работы – использовать излучающие белый цвет эмиттеры и сочетая их с пропускающими цветными фильтрами получить более эффективные и дешевые экраны для плоских дисплеев. Авторы выполнили теоретические и экспериментальные исследования и показали, что такой путь возможен. OLED оказались полезными для производителей дисплеев в фото-, телевизионной и радиопромышленности.

Y.S. Kang, Hanyang University (Сеул, Ю. Корея) выступил с докладом “Solid State Dye-sensitized Solar Cells: Oligomer Approach” (от имени Y.-G. Lee, K. Char). В работе сделана попытка найти замену жидкостным ячейкам солнечных батарей. Получены твердотельные ячейки с высокой эффективностью за счет увеличения ионной проводимости полимерного электролита и улучшения межслоевого контакта между нанопористым слоем TiO₂ и электролитом. Авторы использовали олигомерный подход: три жидких олигомера, ПЭГ с концевыми группами, способными к Н-связыванию, наноккомпозит олигомера с наночастицами кремнезема и олигомерную смесь с высокомолекулярным ПЭО. После полимеризации образовывались твердотельные ячейки с хорошими свойствами. Автор продемонстрировал рост эффективности твердотельных ячеек по сравнению с жидкостными в последние годы. Начиная с 2001 г. наблюдается быстрый рост эффективности твердотельных ячеек. К 2010 г. эффективность последних сравнивается с жидкостными. Сегодня

твердотельные ячейки дают эффективность 5.5% на 1 солнечную единицу, а жидкостные – 11.1%.

А. Навроцкий от имени Ю. Шулевич, С. Дрябиной и И. Новакова сделал доклад “Катионные электролиты и поликомплексы с адаптированными флокулянтными свойствами”. Разрабатывается идея увеличения термодинамической несовместимости в смеси полиэлектролитов для улучшения гидрофобизации флокул. Синтезировав катионные полиэлектролиты и поликомплексы, авторы изучали их флокуляционную активность. Синтез проводили путем радикальной сополимеризации с использованием специальной иницирующей системы на основе перекиси и донора водорода и анионные поверхностно-активные мицеллы как подложку. Обнаружено, что смеси амфифильных полиэлектролитов или смеси различных катионных полиэлектролитов позволяют эффективно контролировать размер и плотность флокул. Полученные материалы интенсифицируют процессы седиментации и обезвоживания в промышленности.

С докладом “Preparation and Characterisation of Thermally Stable Polymer Nanocomposites” от имени S.S. Han, Y.S. Kim и Kil-Y. Choi выступил последний автор (Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusejng). В работе были получены и изучены нанокompозиты с матрицами из ПС и ПИ, модифицированные алифатическими цепями и армированные органофильным слоистым силикатом – монтмориллонитрилом. Поскольку алифатическая цепь ограничивает термостабильность и совместимость компонентов нанокompозитов, авторы предложили модификацию материала аминофункционализированными органическими модификаторами, не содержащими алифатических фрагментов. Эти модификаторы вступают в реакцию ионного обмена с Na-монтмориллонитрилом, что приводит к хорошей интеркаляции последнего в полимерной матрице. Эксфолированные структуры были получены через раствор или смешение в расплаве (метод наногибридизации). Получены высокопрозрачные пленки при содержании силиката около 5%. Частицы глины в таких пленках имеют размеры около 100 нм и обладают хорошими механическими свойствами в случае ПС-матрицы (модуль Юнга при комнатной температуре 1.8–2.0 ГПа). Наилучшие свойства достигаются при ММ модификатора около 15×10^5 г/моль.

X. Wang (Tsinghua University, Beijing, Китай) от имени Y. Li, Y. Deng, Y. He и X. Tong сообщил, что полидисперсные амфифильные азополимеры способны образовывать монодисперсные коллоидные агрегаты за счет самоорганизации в селективных растворителях. Сферы были получены в среде H_2O -ТГФ при росте содержания воды. Коллоидные сферы могут образовывать двумерные упорядоченные слои после облучения линейно-поляризованным светом Ar^+ -лазера. Свет деформирует капли в жидкой смеси, и в капле идет изомеризация поглощающих свет групп. Двумерные системы способны образовывать мезопористые пленки со сферическими и эллиптическими порами. Авторы ожидают применения таких пленок в новых наноматериалах. В лаборатории также получены мезопористые структуры типа нанопроводов.

С очень содержательным докладом выступил T. Nishi (Tokyo Institute of Technology) от имени авторов K. Nakajima и H. Jinnai. Тема доклада “Polymer Nanotechnology Applied to Polymer Nano-Alloys and Nano-Composites”. В нем рассмотрены некоторые новейшие методы для анализа структуры полимерных наноматериалов. Работа выполнена в рамках японского национального проекта “Nano-Structured Polymer Project”, в котором объединены интересы Министерства экономики, торговли и промышленности (METI), New Energy and Industrial Technology Development Organisation (NEDO) и Японского института инноваций в химии (JCI). В рамках указанной программы уже выпущены следующие отчеты: “Наноизмерения в полимерах и техника их проведения”, “Характеризация материалов и структурный анализ полимеров через трехмерные изображения полимеров”. На Симпозиуме сообщено о структуре на наноуровне полимерных сплавов и нанокompозитов. Методы получения и анализа наноматериалов разделены на три типа: получение трехмерных (3D) изображений, измерения нанофизических свойств различных компонент материалов и наноспектроскопия. Авторы достигли здесь существенного прогресса. Продемонстрированы новые изображения, полученные методом 3D-ТЕМ для микрофазно разделенных блок-сополимеров, сплавов пластик–термопластик после инъекционного формования, эластомеров, наполненных смесью сажи и кремнезема, нанокompозитов, наполненных глинами, и наночастиц на пористой

полимерной подложке (материалы для ячеек солнечных батарей). Разработаны программы количественного анализа трехмерных ПЕМ-изображений на разных масштабных уровнях – от 0.1 нм до 1000 мкм. Кроме того, авторы модифицировали технику АСМ и достигли новых результатов в получении реологических карт. В рамках нового аналитического подхода можно получать истинные изображения поверхности, “поверхности” модулей Юнга, энергий адгезии в наносплавах в одной и той же “точке” материала нанометровых размеров. Возможны измерения физических свойств поверхностей раздела в наноккомпозитах и распределение свойств по пространству в наносплавах. Все измерения проведены на количественном уровне. Кроме того, авторам удалось проследить за поведением изображений отдельных макромолекул в различном окружении. Синтетические полимеры оказались очень удобным объектом для таких исследований. Работать с биополимерами труднее из-за их пониженной стойкости к облучению. Эта работа была одна из лучших на конференции.

В докладе, представленном X. Wang (State Key Lab. of Polymer Physics and Chemistry Китайской академии наук, Changchun) от имени Y. Tao, X. Zhao, J. Li и F. Wang рассмотрены синтез, структура и свойства полипропиленкарбоната. Проанализированы концентрации различных локальных регионоконфигураций цепи (“голова-к-голове”, “хвост-к-хвосту” и “голова-к-хвосту”) в зависимости от типа катализатора и условий синтеза. Региоизомерный состав цепи влияет на T_c продукта (изменения в интервале 44–36°C) и модуль Юнга (изменения в пределах 1.7–3.1 ГПа при комнатной температуре). Лучшие свойства достигаются при содержании конфигураций “голова-к-голове” около 83% и при высоких ММ, чего достигали введением в процесс диэпоксидов. ММ растет при добавках трифенилфосфина.

Е. Говорун (МГУ) сделала доклад “Structure of Amphiphilic Polymer Globules” от имени авторов А. Ушаковой и А. Хохлова. В докладе теоретически показано глобулярное состояние амфифильных макромолекул, содержащих гидрофобные полярные звенья. Макромолекулы и поведение глобул (размеры, переход клубок–глобула) рассмотрены в смеси плохого и амфифильного растворителей (субстрат). Для гомогенных смесей найдено, что при ухудшении качества растворите-

ля макромолекулы сначала превращаются в глобулы с повышенной концентрацией субстрата в них. Увеличение концентрации субстрата в глобуле достаточно, чтобы повлиять на процесс радикальной полимеризации и сополимеризации. Различная интенсивность взаимодействий между субстратом и мономерами цепи способна приводить либо к гомогенным, либо к глобулам с периодической структурой в слоях, где концентрация ориентированных молекул субстрата различна. В гомогенных глобулах молекулы субстрата ориентированы только в поверхностном слое. Для гомогенных глобул возможно образование различных морфологий: цилиндр, бусы, диск и тор.

Т. Miyashita (Tohoku University, г. Катахира) совместно с М. Mitsuishi сообщил о “Visualisation of Nano-confined Area with Polymer Nano-sheets Assemblies”. Авторами разработаны новые полимерные нанолитовые структуры. Поли-N-алкилимид образует двумерную плотно упакованную молекулярную сетку (монослой) на поверхности воды. Такие нанослои можно нанести на твердый субстрат и построить из таких нанолитов различные функциональные молекулярные устройства. К пленке поли-N-алкилимид химически присоединили комплекс рутения. Пленка толщиной 1.7 нм оказалась чувствительной к изменению внешнего давления (сенсор давления), изменяя цвет. Интенсивность эмиссии зависит от концентрации кислорода. Отклик пленки на изменения давления быстрый. Новый тип температурного сенсора на основе комплекса европия был изготовлен на основе той же технологии. Интенсивность эмиссии света зависит от температуры. И, наконец, были приготовлены монослои из полипентадекафторооктила на поверхности воды. Воду затем заменяли твердой подложкой, которую слой фторполимера хорошо защищает от воды. В полимерном слое имеются каналы наноразмеров, и такая структура может работать как мембрана. Разработана техника получения нанопокровов на твердых подложках, и авторы активно ищут применение таким структурам. Все нанобъекты хорошо охарактеризованы методами АСМ и оптической спектроскопии.

Г. Малков (Черноголовка) от имени авторов Т. Иржак, В. Иржак, Я. Эстрина и Э. Бадамшиной сделал доклад на тему “Расчет критической конверсии и топологических характеристик сверхразветвленных полимеров при циклотримериза-

ции моно- и бифункциональных мономеров и синтез сверхразветвленных полиизоциануратов”. Были рассмотрены теоретические и практические аспекты реакции в таких системах. Развита кинетическая модель процесса, где бифункциональные мономеры содержат функциональные группы с разной реакционной способностью. Главным и самым быстрым процессом является полициклотримеризация бифункциональных мономеров. Рассчитана критическая конверсия в зависимости от различия в реакционной способности функциональных групп, а также ММ и ММР. Эти характеристики также были измерены экспериментально.

А. Мерекалов (ИНХС РАН) представил доклад “ЖК-полимеры как матрицы для полупроводников с квантовыми точками” от имени Г. Шандрюка, Р. Тальрозе и Н. Платэ. Полимеры с мезогенными боковыми группами, способными к образованию Н-связей с концевыми группами соседних боковых цепей, модифицировали наночастицами CdSe, которые образовывали квантовые точки в материале. Особенности спектров люминесценции квантовых точек возникают только при содержании CdSe более 5% по весу. Подробно исследована структура полученных материалов, и сейчас ведется поиск возможных областей их применения.

У. Чужо (Университет Киото, Япония) выступил с докладом “New π -Conjugated Organoboron Polymers”. Введение атомов бора в сопряженную систему π -электронов вызывает интерес, поскольку в материале могут возникнуть химические гомологи трифенилборана или тримезитилборана, которые являются сильными акцепторами электронов. В докладе приведены пути синтеза новых π -сопряженных борорганических полимеров через реакцию гидроборирования. Для всех приготовленных полимеров характерен высокий уровень оптических характеристик третьего порядка. Кроме того, были приготовлены сопряженные полимеры с атомами Pt и Pd в основной цепи.

Y. Geng (Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun) от имени Q. Liu, X. Zhang и F. Wang выступил с докладом “Monodispersed Conjugated Oligomers/Polymers: Synthesis and Properties”. Для изучения свойств сопряженных систем были синтезированы химически бездефектные монодис-

персные олигомеры олиго(9,9-*n*-октилфторид-2,70-винилены) с длиной цепи 3–11 фторсодержащих звеньев. Подробно исследованы их химические и оптические характеристики. Показано, что вплоть до 19 звеньев в цепи сопряжения олигомеры оказываются жесткими стержнями без изгибов. Дефекты структуры, нарушающие сопряжение, не возникают при истинно регулярном химическом строении цепей.

S.-H. Jin (Pusan National University, Корея) сделал доклад “An Approach to Active High Efficiency with Bulk Heterojunction Polymeric Photovoltaic Devices Based on PЗНТ/PCBM System”. Органические полимеры имеют ряд преимуществ перед неорганическими материалами при изготовлении фотоэлектрических приборов и изделий, преобразователей световой энергии, прежде всего в электрическую. Их преимущества: легкая перерабатываемость и низкая цена. Сейчас на устройствах из полимеров уровень превращения световой энергии в электрическую достигает 4–5%. Из смеси поли-3-гексилтиофена и [6,6]-фенил- C_{61} метилового эфира битуровой кислоты (PCBM) автор получил пленки нанотолщины, хорошо работающие как фотоэлектронные преобразователи. Буферный слой преобразователей из PEDOT-PSS, а активный слой модифицирован смешанным растворителем. Варьируя скорость сушки растворителя, удалось достичь эффективности преобразования 5.1%, самой высокой сегодня для полимерных преобразователей. Лучшие пленки получены из смеси поли-3-гексилтиофен : PCBM 1 : 0.7 и при использовании смеси растворителей *o*-дихлорбензол–хлороформ (1 : 1). Изучено влияние технологических характеристик процесса (*spin-coating*) получения пленок на их свойства. Разная структура поверхностного слоя пленок возникает при медленном и быстром их высаждении на подложку.

H. Shirai (Shinshu University, Ueda, Япония) совместно с M. Kimura представили доклад “Practical Application of Fibers Containing Metal Complexes”. В работе синтезированы и изучены полимерные волокна на основе полиимидов с привитыми к макромолекулам боковыми цепями, содержащими порфириновые звенья. Из таких волокон получены материалы, обладающие антибактериальным действием, в частности пластыри.

Э. Олейник (ИХФ РАН) от имени С. Руднева и О. Саламатиной сделал доклад на тему “Инженерные пластики: Термодинамика деформации и механическое поведение материалов”. Измерения термодинамических характеристик пластической деформации твердых полимеров показали, что деформационное тепловыделение отражает процесс релаксации запасаемой образцом при механическом нагружении избыточной внутренней энергии. Если эта энергия способна быстро и хорошо рассеиваться, то инженерный пластик демонстрирует нехрупкое поведение. Если рассеяние запасаемой энергии затруднено, материал склонен к хрупкому отклику. Мерой способности пластика к рассеянию является начало выделения теплоты деформации по ходу нагружения. Введен параметр рассеяния, который позволяет из тепловых измерений определить склонность твердого полимера к хрупкому или не хрупкому поведению при квазистатическом нагружении.

J.H. Yang в соавторстве с Y.C. Bae (Haunang University, Китай) представили доклад “Methanol Crossover Effect for Direct Methanol Fuel Cells: Applicability of Methanol Activity in Polymer Electrolyte Membranes”. Авторы подчеркивают высокую эффективность прямых метанольных ячеек для солнечных батарей. Кроссовер метанола снижает качество ячеек. Влияние кроссовера зависит от качества мембраны ячейки, которую авторы пытаются модифицировать. В работе рассмотрена математическая схема кинетики процесса. Авторы предлагают новое уравнение для тока, развивающегося в ячейках.

L. Lin с W. Hou (Institute of Chemistry Китайской академии наук, Пекин) сообщили о “Melting of Polymer Crystals in Nano-Domains: Size Matters”. В работе изучали морфологию и ламелярную структуру кристаллитов, возникающих при фазовом разделении смеси поли-ε-капролактона и ПЭО. За плавлением наблюдали методом АСМ. Как и ожидалось, плавление ламелярных нанокристаллов существенно зависит от их размера. Короткие ламели независимо от их толщины и общего размера домена плавятся при пониженных температурах. Температура плавления возникающих при фазовом разделении ламелей всегда ниже, чем ламелей, образующихся в блоке гомополимера. Это показывает, что при фазовом разделении формируются ламели меньших размеров с высокой концентрацией дефектов.

K. Char (Seoul National University, Ю. Корея) выступил с докладом “Functional Polymer Thin Films Based on the Layer-to-Layer Deposition”. Главная задача работы – улучшить оптические характеристики многослойных полимерных покрытий на основе тонких пленок органической и смешанной органо-неорганической природы. Основной путь достижения цели – усовершенствование технологии слоевого нанесения пленок методом “spin-coat”. Множество экспериментов продемонстрировали, что правильный выбор условий нанесения существенно улучшает пропускание света (до 96–99%) многослойными пленками. Пленки применяют в ячейках солнечных батарей и для оптических стекол.

В докладе “Crystallisation and Orientation of Polymers in Nanotemplates” Z. Su (Changchun Institute of Applied Chemistry, Китай) с соавторами (H. Wu, Na Li и W. Wang) сообщили о кристаллизации частично кристаллических синдиотактического ПС, ПВХФ и поли-3-гексилтиофена инфильтрацией полимерного расплава через нанопористый анодный оксид алюминия. Следили за кристаллизацией и ориентацией полимеров в наноструктурах (рентген, ИК-спектроскопия). Для синдиотактического ПС обнаружены и охарактеризованы четыре кристаллические модификации. Смачивание стенок пор оксида Al расплавом синдиотактического ПС приводит к образованию полимерных наностержней, которые растут в направлении, перпендикулярном поверхности пленки. Затем пытаются приготовить композиты с полимерной матрицей, армированной наностержнями. Структура, ориентация и морфология нанобразований из поли-3-гексилтиофена зависит от термической предыстории системы.

E. Yashima (Nagoya University, Япония) представил доклад “Helical Polymers and Oligomers: From Single Helix to a Double Helix”. Автор пытается получить спиральные молекулярные структуры с разной геометрией спиралей. В работе синтезированы некоторые димеры, образующие при высаждении и кристаллизации разные спиральные структуры. Существование различных спиралей доказано рентгеновскими и АСМ методами. Однако неясно, как будут образовываться спирали в растворах без кристаллизации.

В. Тощевиков (ИВС РАН, Санкт-Петербург) сделал доклад “The Theory of Mechanical Relaxation

Properties of Main- and Side Chains Nematic Elastomers: Viscoelastic Dynamic Model” от имени А. Blumen и Y. Gotlib. В работе рассмотрено релаксационное поведение сетчатых материалов, состоящих из эластичных длинных цепей с резиноподобным поведением и жестких фрагментов, способных образовывать нематический ЖК-порядок. Рассмотрено влияние структуры сетки на механическую релаксацию системы. Сначала авторы анализируют релаксацию сегментов на масштабах, заметно больших размера сегмента Куна. Динамический модуль является суперпозицией движений, включающих в себя сеточные движения между неподвижными узлами (межцепной процесс релаксации), а также коллективный процесс, связанный с движением узлов. Во второй части рассматривается влияние локальной структуры сетки (внутрицепные движения) на релаксацию. Теория согласуется с известными экспериментальными результатами по механической релаксации.

X. Chen, H. Tian, L. Chen, X. Zhuang и X. Jing (Changchun Institute of Applied Chemistry and Graduate School Chinese Academy of Sciences) представили доклад “Hyperbranched Multi-arm PEI-PBLG Copolymers for Gene Carriers”. Авторы приготовили сверхразветвленный полиэтиленмин с гидрофобными аминокислотными остатками на концах цепей. Такой полимер был изучен как новый генный носитель (для генной терапии) и оказался одним из наиболее эффективных сегодня. Приготовленный носитель показал высокую эффективность в виде комплекса сверхразветвленный полиэтиленмин с *p*-ДНК и эффективно действовал на клетки in Vero и HeLa. Еще более высокую эффективность показал сополимер полиэтиленмин-поли- γ -бензил-*L*-глутамат.

K. Abe и A. Teramoto (Shinshu University, Япония) представили доклад “Application of Polysaccharids for Tissue Regeneration”. В докладе рассмотрен контроль некоторых функций клеток (деление и размножение) хондроцитов (ATDC-5) полисахаридами. Полиэлектролитные комплексы, составляющие хитозан (катионный полисахарид), и некоторые анионные полисахариды способны влиять на некоторые специфические функции клеток. По мнению авторов, анионные диссоциирующие группы играют важную роль в такой активности полисахаридов. Доклад посвящен механизму действия этих групп. Сульфированные полисахариды хорошо связываются с

клетками. Рост клеток происходит в данном случае с такой же скоростью, как и в живой клеточной ткани. Карбоксилатные полисахариды плохо связываются с клетками. Связанные клетки агрегируются, и скорость их роста падает. Однако указанные полисахариды ускоряют деление клеток.

Y.H. Kim, S.-H. Kim и S.H. Kim (Gwangji Institute of Science and Technology, Ю. Корея) выступили с докладом “Mechano-Active Viscular Tissue Engineering”. В работе сделана попытка создания механических устройств на основе биологических тканей, способных выдерживать циклические механические деформации. Известно, что механическое стимулирование способствует росту и регенерации некоторых живых тканей. На основе рамки-подложки из очень эластичного полилактид-капролактона, которая не растрескивается за множество циклов нагружения, для создания васкулярных мускульных тканей и энантотелиальных клеток наблюдали за ростом в бioreакторе с пульсирующим потоком. Аортные SMC были посеяны в подложку из полилактид-капролактона, и внутри подложки шел рост клеток. Коллаген и эластин лучше образуются в пульсирующем, а не в статическом потоке. Механохимическое стимулирование подложки привело к сохранению фенотипа клеток и увеличило производство эластина. Авторы предполагают, что механический сигнал от полилактид-капролактона каким-то образом передается растущим клеткам. Регенерированные ткани оказались близкими по свойствам (прочность) к нативным тканям.

Интересный доклад сделан от имени Z. Gan и G. Yu (Institute of Chemistry Китайской академии наук) на тему “Fabrication and Properties of Biodegradable Polymeric Microspheres and Cell Growth Microcarriers”. В работе приготовлены амфифильный и способный к биодegradации блок-сополимер поли- ϵ -капролактон-полиэтиленоксид с различными функциональными группами (NH_2 , COOH , OH , OCH_3), присоединенными к концам гидрофильного ПЭО. Из сополимеров получали микросферы путем испарения двойного растворителя. Свойства и структуру поверхности микросфер контролировали составом сополимера, типом и количеством концевых функциональных групп и технологией получения. Изучали влияние поверхности на деструкцию микросфер в присутствии энзимов. Поверхность может также активировать рост клеток на ней.

С. Варфоломеев (ИБХФ РАН) выступил с докладом “Polyamids Produced by Polycondensation of Natural Aminoacids: Molecular Mechanism of Polymerisation and Principles of Macromolecular Autoselection”. Работа связана с интересом автора к синтезу полимеров из возобновляемых источников. Стремилась получить макромолекулы, способные к полной биодegradации. Изучали полимеризацию некоторых индивидуальных аминокислот или их смесей. Для реакции характерна сложная, многоступенчатая кинетика. Построена кинетическая модель процесса, проведена математическая оптимизация. Предложена кинетическая теория эволюции макромолекул при полимеризации трифункциональных мономеров в режиме термического циклирования. Рассмотрено также явление автоселекции макромолекул.

J. Kim, S.W. Park, Y.J. Kim, K.H. Park, K.H. Kim, H.S. Park, J.Y. Lee и H.J. Kang (Kyunghee и Sogang Universities, Сеул, Корея) представили доклад “Synthesis and Characterisation of PEO-based Sulfodrag”. Сульфасоединения на основе ПЭО можно использовать как стабилизаторы при получении наночастиц золота и серебра. Наночастицы серебра получены в воде. Оказалось, что ПЭО, функционализированный ω -ангидридом, при реакции с сульфаниламидом дает особенно эффективный стабилизатор. Сульфасоединения ПЭО оказались также чувствительны к изменению pH среды. Полученные полимеры авторы пытаются использовать для создания антибактериальных материалов.

Y. Sun, H. Li, Z. Gan и S.-Yan сделали сообщение на тему “Structure Controlling of Biodegradable Polymeric Materials”. В работе изучали биоразлагающиеся полиэферы, полиэтиленадипинат, ПКЛ, поли-L-лактид и другие. В задачу работы входило ускорение процессов биоразложения. Кроме химической структуры полимера большую роль в кинетике биоразложения играет физическая структура материала. Авторы изучали разложение кристаллитов полиэфиров в зависимости от их размера. Показано, что скорость разложения пропорциональна обратной величине размера ламели. Кроме этого кристаллиты полиэфиров получали в условиях эпитаксиальной кристаллизации. Подтверждено, что упорядоченная укладка цепей происходит уже при переохлаждении расплавов, еще до образования кристаллической фазы на подложке.

Симпозиум был хорошо организован. Было представлено много интересных докладов. Молодые участники российской делегации сделали хорошие доклады, активно участвовали в обсуждениях, много общались с зарубежными исследователями. Общение всех участников Симпозиума было доброжелательным и плодотворным.

Симпозиум проходил в старинном городе Lijiang (вблизи юго-западной границы Китая), в 500 километрах от границы с Тибетом. Город имеет 800-летнюю историю. Многие из его памятников династий Мин (более 300 лет) и Кси (более 100 лет) находятся под охраной ЮНЕСКО. Он популярен среди туристов, в основном китайских (до 4 млн. в год при населении города около 100 тысяч). В этом районе Китая живут несколько малых народностей со своими традициями и обычаями. Оргкомитетом были организованы очень интересные экскурсии в места их проживания. В небольшом старинном городке Shuhu есть музей чая. Город стоит в начале Чайного Пути, откуда чай (типа “Puag”) через Тибет (Лхасу) транспортировали в Индию.

Все участники конференции и руководители делегаций отметили высокий уровень организации, выразили благодарность китайскому Оргкомитету и Академии наук Китая, а также высказали мнение о продолжении этой серии конференций.

Руководитель российской делегации член-корреспондент РАН С.Д. Варфоломеев от имени делегации и РАН поблагодарил Оргкомитет EASPAT-07, Fason Wang, Jian Xu, Xianhong Wang и Zhihua Gan за высокий организационный уровень Симпозиума, доброжелательную атмосферу и внимание к участникам. Большую благодарность члены российской делегации выразили также проф. Мао Ху, который много помогал всем нам.

Следующий 7-й Симпозиум EASPAT-09 состоится 10–13 мая 2009 г. в Японии, в г. Уеда, префектура Нагано. Председатель оргкомитета – проф. К. Abe (Shinshu University).

Российские участники выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку, позволившую им принять участие в Симпозиуме.

Э.Ф. Олейник

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 2, с. 197–198

ПЕРСОНАЛИИ

ЕВГЕНИЙ ФЕДОРОВИЧ ПАНАРИН (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



17 января 2008 г. исполнилось 70 лет чл.-корр. РАН, директору Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук, профессору Евгению Федоровичу Панарину. Евгений Федорович – известный ученый в области синтеза и исследования гидрофильных полимеров и полимеров биомедицинского назначения, внесший существенный вклад в разработку научных основ создания полимерных лекарственных веществ и водорастворимых полимеров.

Принципиальное значение имеют работы Евгения Федоровича по химическому и ферментативному синтезу винилсахаридов, исследованию закономерностей получения водорастворимых полимеров на основе N-виниламидов и функциональных виниловых и аллиловых мономеров, а также по изучению реакционной способности функциональных групп полимеров.

Е.Ф. Панарин разработал методы синтеза многоцелевых водорастворимых полимерных носителей с широким набором функциональных групп, обеспечивающих присоединение биологически активных веществ к макромолекуле с заданным типом связи. Такие полимеры предложены как модели биополимеров, а также используются в качестве транспортных средств для модификации биологически активных веществ (гормонов, антибиотиков, ферментов, антисептиков, ДНК и т.д.) с целью осуществления их целевой доставки в заданный орган-мишень.

В области биомедицинских полимеров серьезные успехи достигнуты в установлении взаимосвязи между химическим строением и биологической активностью функциональных водорастворимых полимеров. Обнаружен новый класс полимерных веществ с антимикробной, противовирусной, противоопухолевой, иммуномодулирующей и стимулирующей рост активностью. Результаты по модификации низкомолекулярных биологически активных веществ синтетическими полимерами позволили определить пути направленной коррекции биологической активности лекарственных веществ и создать оригинальные лекарственные препараты, такие как Повиаргол, Поглюкар, Катапол, Доксан, Мекапол, Катаферм, которые в настоящее время используются в медицине и сельском хозяйстве.

Евгений Федорович сформулировал принципы и разработал методы построения наноструктурированных полимерных систем с полифункциональной биологической активностью, создал полимерные нанолечения на основе биогенных элементов и дифильных ионов биологически активных веществ.

Фундаментальные исследования, проведенные Евгением Федоровичем, используются для решения прикладных задач в промышленности, медицине, сельском хозяйстве, экологии. Под его руководством разработаны технологии производства новых водорастворимых полимеров и лекарственных препаратов, освоенные отечественной промышленностью.

Е.Ф. Панарин внес значительный вклад в создание отечественного кровезаменителя на основе полимерного гемоглобина Геленпола, разрешенного для медицинского применения, а также в разработку новых средств защиты растений на основе биологически активных полимерных систем.

Евгений Федорович – заслуженный изобретатель Российской Федерации, соавтор монографий “Антимикробные полимеры” и “Возбужденные состояния в химии полимеров”, автор более 500 научных работ и изобретений. Он ведет большую научно-педагогическую работу, возглавляет

базовую кафедру медицинской биотехнологии при Институте высокомолекулярных соединений РАН Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Им подготовлено 6 докторов и 10 кандидатов наук.

Е.Ф. Панарин является членом Президиума Санкт-Петербургского Научного центра РАН, заместителем главного редактора журнала “Прикладная химия”, членом редколлегии журнала “Высокомолекулярные соединения”, председателем диссертационного совета Института высокомолекулярных соединений РАН, членом Научного совета по высокомолекулярным соединениям. За заслуги в развитии науки он награжден государственными наградами.

Редколлегия и редакция журнала “Высокомолекулярные соединения”, друзья и коллеги Евгения Федоровича поздравляют его с юбилеем, желают ему крепкого здоровья и новых успехов в научной и педагогической деятельности.

УДК 541.64:539.3

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРЫ ПОЛИКЕТОНА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ¹

© 2008 г. Ю. Н. Смирнов, О. Н. Голодков, Ю. А. Ольхов, Г. П. Белов

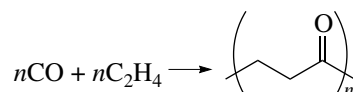
*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Изучены физико-механические и структурно-релаксационные свойства композиционных микропластиков на основе термопластичных матриц (полиэтиленовой и полиамидной), в которых в качестве аппрета использованы чередующиеся сополимеры этилен–СО, диен–СО и этилен–СО– α -олефин. Показана важная роль поверхности раздела компонентов в формировании прочностных и упругих свойств композитов на основе термопластичных матриц и возможность регулирования адгезионного взаимодействия с помощью полимерных аппретов на основе полидиенкетонатов и алифатических поликетонатов с различной длиной боковой цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Основная задача при создании эффективных полимерных композиционных материалов на основе термопластичных и, особенно, неполярных матриц – организация эффективного межфазного адгезионного взаимодействия компонентов на границе их раздела [1–5]. При ее решении использовались все виды такого взаимодействия, включая усиление механической [6], физической и химической взаимосвязанности компонентов [7], каждый из которых достаточно широко изучался [8–12]. В частности, было установлено [9, 11, 12], что наиболее эффективным технологическим приемом совокупного усиления физической и химической взаимосвязанности компонентов является операция аппретирования. В ходе этой операции на нативную (очищенную от технологического замазливателя термохимическим способом) поверхность стекловолокон в небольшом количестве (0.1–2.0 мас. %) наносятся так называемые аппреты [7–9], т.е. химические соединения различного строения, способные одновременно образовывать разнообразные физические и химические связи с поверхностными группами стекловолокон и полимерной матрицей [9]. Известны также попытки регулирования

свойств стеклопластиков на основе терморезактивной матрицы путем нанесения на поверхность стекловолокон промежуточного полимерного подслоя [13–16]. В работах [17, 18] в качестве полимерного аппрета при изготовлении стеклопластиков на основе термопластичной матрицы был взят поликетон, полученный чередующейся сополимеризацией этилена с монооксидом углерода [19]:



Результаты работы [17] позволяют предположить, что для повышения разрывной прочности микропластиков промежуточные слои на основе сополимеров должны обладать оптимальной внутрицепной жесткостью (для улучшения диссипативных свойств полимерной прослойки) и оптимальной релаксационной способностью, необходимой для понижения уровня остаточных напряжений термического характера, обычно локализуемых на границе раздела между компонентами композиционного материала. С этой целью в настоящей работе использовали промежуточные слои на основе тройных сополимеров: монооксида углерода, этилена и высших α -олефинов, с варьируемой длиной боковой углеводородной цепочки.

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: usmirnov@icp.ac.ru (Смирнов Юрий Николаевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все сополимеры, в качестве третьего сомономера которых использовали гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1 или децен-1, получали по следующей схеме. Смесь компонентов каталитической системы $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, *bis*-дифенилфосфинопропана и *n*-толуолсульфокислоты при мольных соотношениях 1 : 1 и 2 : 5 и концентрации $\text{Pd} = 5.0 \times 10^{-4}$ моль/л при комнатной температуре растворяли в смеси 6 мл толуола и 89 мл метанола, туда же добавляли третий сомономер в количестве 5 г. Полученный гомогенный раствор сразу вводили в реактор, снабженный мешалкой с числом оборотов до 1400 об/мин, в котором создавали давление 4 МПа путем введения эквимольной смеси этилена и монооксида углерода. Реакцию проводили при температуре 90°C и давлении 4 МПа в течение 1 ч. Затем давление в реакторе сбрасывали, суспензию сополимера в метаноле фильтровали, а полученный сополимер многократно промывали изопропиловым спиртом и сушили при 60–70°C и давлении 3–5 мм рт. ст. в течение 3–4 ч.

Тройной сополимер из смеси этилена, окиси углерода и газообразных олефинов (пропен и бутен-1) получали по другой схеме. Смесь компонентов той же каталитической системы, что и в первой схеме, растворяли на воздухе при комнатной температуре в смеси 6 мл толуола и 94 мл метанола. Затем раствор катализатора и 5 г α -олефина вводили в реактор при 90°C и доводили общее давление в реакторе до 4 МПа путем введения в него эквимольной смеси этилена и монооксида углерода. Остальные операции были такими же, как и в первой схеме.

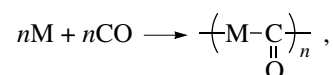
Двойные сополимеры монооксида углерода с этиленом и монооксида углерода с диенами получали по методикам [20, 21].

Термомеханический анализ исходных сополимеров и однослойных модельных образцов стеклопластиков проводили с помощью термоанализатора марки УИП-70М по методике [21]. Образцы исходных тройных сополимеров для анализа готовили путем прессования порошков в замкнутой пресс-форме под давлением в 20 МПа. Трой-

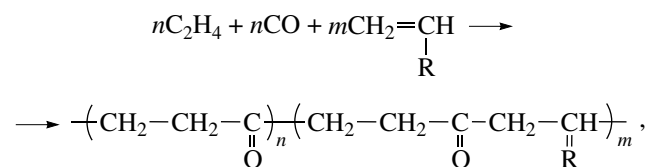
ные сополимеры в качестве аппретов наносили из раствора в *m*-крезоле на стеклоткань Э-180 с активной поверхностью в количестве 0.2–7 мас. %. Аппретированную стеклоткань затем совмещали с ПЭ- и ПА-матрицей методом пленочной технологии [22]. Один слой армирующей стеклоткани, обработанной раствором полимерного аппрета, обкладывали с двух сторон слоями пленки термопластичного полимера (ПЭ или ПА), пакет нагревали до температуры, на 10–50°C превышающей температуру плавления полимера, создавали давление 1–10 МПа и образец под давлением охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~0.7 К/мин. Далее термопластичный препрег рассматривался нами как однослойная модель (микрорастек) ортотропно армированного стеклопластика. Эффективность аппретирования стеклотканного наполнителя тройными сополимерами оценивали путем испытаний на разрыв образцов, вырубленных специальным профильным ножом в виде лопаточек, имеющих длину рабочей части 30, ширину 5 и толщину 0.2–0.4 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве полимерного аппрета для изготовления стеклопластика нами были использованы как двойные чередующиеся сополимеры монооксида углерода с этиленом или диенами, полученные по реакции



где M – этилен, дициклопентадиен, этилиденнорборнен, норборнадиен и другие, так и тройные сополимеры, синтезированные по схеме



в которой R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅ или C₈H₁₇.

Принципиальной особенностью этих сополимеров является одновременное наличие в их химической структуре карбонильных групп, обу-

Таблица 1. Влияние M_n двойного сополимера СО–этилен (поликетон) на свойства микропластиков на основе ПЭ-матрицы

Состав препрега	$M_n \times 10^{-4}$	$\sigma_p^{cp} / \sigma_p^{max}$, МПа	E_p , МПа
Э-180 + ПЭМ	–	$60 \pm 8/80$	750
Э-180 + поликетон + ПЭМ	2.2	$131 \pm 6/137$	1050
	13.5	$142 \pm 9/180$	1080
	33.4	$145 \pm 10/165$	1360
	58.0	$137 \pm 10/152$	1190

словливающих сродство к поверхности стекловолокна и полярной (ПА, ПЭТФ) термопластичной матрице, и углеводородных фрагментов, обеспечивающих различную степень сродства к неполярной (ПЭ) матрице. Можно было предположить, что совместимость сополимера со стекловолокном и прочностные свойства стеклопластиков будут зависеть как от типа применяемого аппарата (поликетона), так и от типа применяемой термопластичной полимерной матрицы (полярная или неполярная по своей природе), а также от ММ поликетона.

Как видно из табл. 1, зависимость разрывной прочности σ_p однослойного модельного стеклопластика и модуля упругости E_p от ММ нанесенного поликетона имеет слабо выраженный экстремальный характер. В точке максимума в присутствии промежуточного слоя (4–6 мас. %) достигается значительный эффект упрочнения (в 2.4 раза).

Необходимо отметить, что в зависимости от ММ поликетона должно существенно меняться соотношение объемов аморфной и кристаллической фаз и молекулярная подвижность полимерных цепей в этих фазах, что в свою очередь должно влиять на эффективность поликетона как аппретирующего агента. Экстремальный характер зависимости σ_p от ММ, по-видимому, обусловлен изменением соотношения адсорбционных, диффузионных и релаксационных свойств этого полимерного аппарата с повышением его ММ. Очевидно, что низкомолекулярные гомологи поликетона должны более эффективно заполнять поры и межволоконное пространство, недоступное для основной матрицы, и уменьшать внутренние напряжения на границе раздела компонентов. Высокомолекулярные гомологи поликетона должны обеспечивать более высокую степень кооперативности взаимодействия физических связей, обуславливающих адгезионную прочность этой границы, и, следовательно, более высокую степень кооперативности работы моноволокон комплексной нити.

Таким образом, роль полимерного аппарата поликетона в упрочнении стеклопластика при разрыве может заключаться в предварительной склейке между собой моноволокон, повышающей степень кооперативности их работы в комплексной нити за счет более прочного (жесткого) соединения по сравнению с основным связующим.

Для подтверждения важной роли предварительной склейки (монолитизации) моноволокон комплексной нити в увеличении прочностных по-

Таблица 2. Влияние промежуточного слоя двойного сополимера СО–этилен (поликетон) на прочностные свойства стеклопластиков на основе различных термопластичных матриц

Стеклопластик	$\sigma_p, \text{МПа} / E_p, \text{МПа}$		
	ПЭ	ПА	ПЭТФ
Исходная матрица	$26 \pm 2/610$	$56 \pm 4/1200$	$109 \pm 15/1500$
Микропластик без подслоя	$60 \pm 8/750$	$123 \pm 6/1510$	$144 \pm 9/1720$
С подслоем из поликетона	$142 \pm 9/1080$	$159 \pm 9/1480$	$170 \pm 9/1420$

казателей стеклопластика на основе термопластов была предпринята попытка нанесения промежуточного слоя поликетона при использовании в качестве матрицы полярных, промышленно выпускаемых полимеров, таких как поликапроамид и ПЭТФ. Матрицы на основе этих полимеров способны самостоятельно обеспечивать высокие значения адгезионной и когезионной прочности стеклопластиков (табл. 2). Тем не менее, как видно из табл. 2, упрочняющее влияние промежуточного слоя поликетона, наносимого из раствора, заметно проявляется не только для неполярного ПЭ, но и для полярных высокопрочных матриц: ПА, ПЭТФ лавсан, наносимых на стеклоткань из расплава методом пленочной технологии. Естественно, что по мере роста когезионной прочности матрицы в ряду ПЭ–ПА–ПЭТФ коэффициент упрочнения микропластика, обусловленный нанесением промежуточного полимерного слоя, понижается (от 2.4 до 1.3 и 1.2).

Микропластик	ПЭМ	Поликетон	СО–НБД	СО–ДЦПД	СО–ЭНБ	СО–ВЦГ
σ_p , МПа	60	142	176	90	88	80
E_p , МПа	750	1080	1800	1200	Не определено	Не определено

Здесь ПЭМ – полиэтиленовая матрица, СО–НБД, СО–ДЦПД, СО–ЭНБ и СО–ВЦГ – сополимеры СО с норборнадиеном, дициклопентадиеном, этилиденнорборненом и винилциклогексеном соответственно.

Наибольший эффект (рост прочности микропластика до 176 МПа) был получен при применении в качестве аппрета сополимера СО–норборнадиен. Использование сополимеров, содержащих более сложные по структуре диены, также приводит к более высоким прочностным характеристикам композиционного материала по сравнению с прочностью композита без аппрета.

На рис. 1 представлены результаты разрывных испытаний однослойных микропластиков на основе ПЭ-матрицы в зависимости от типа наносимого (в количестве 1–7 мас. %) на нативную

Эти результаты позволяют предположить, что для улучшения диссипативных свойств и повышения разрывной прочности микропластика необходимо использовать промежуточные слои на основе полимеров, обладающих меньшей внутрицепной жесткостью и, следовательно, более высокой релаксационной способностью. С этой целью использовали промежуточные слои на основе двойных сополимеров монооксида углерода с диенами: норборнадиеном, дициклопентадиеном, этилиденнорборненом и винилциклогексеном, а также тройных сополимеров монооксида углерода и этилена с высшими α -олефинами: пропиленом, бутеном, гексеном, гептеном, октеном, ноненом, деценом.

Ниже приведены результаты разрывных испытаний однослойных микропластиков на основе ПЭ-матрицы в зависимости от типа наносимого (в количестве 1–2 мас. %) на нативную стеклоткань двойного сополимера СО–диен.

стеклоткань тройного сополимера монооксида углерода. Как видно, максимальное разрывное напряжение σ_p для микропластиков зависит от типа α -олефина и возрастает в ряду гексен–гептен–октен при 1–2 мас. % нанесения аппрета на стеклоткань. При большем содержании нанесенного сополимера (вплоть до 7 мас. %) наблюдается снижение разрывного напряжения, которое остается тем не менее на 30–40% выше значения σ_p для композита в отсутствие аппрета. В то же время модуль упругости E_p увеличивается более чем в 2 раза с ростом количества нанесенного аппрета (до 4–5 мас. %), причем влияние типа α -олефина в тройном сополимере на E_p менее выражено, чем на σ_p (рис. 1б). Данный эффект представляется неожиданным, поскольку содержание в микропластике ПЭ-матрицы на порядок превышает содержание аппрета.

Попытаемся упрощенно проанализировать эти результаты с помощью известной формулы критической прочности Гриффитса [23]:

$$\sigma_{кр} = \sqrt{2E\gamma/\pi l_{кр}},$$

где E – модуль Юнга, γ – удельная поверхностная энергия, $l_{кр}$ – размер критического дефекта. Приведенная формула устанавливает соотношение между основными параметрами, регулирующими прочность твердых материалов: модулем упругости E , согласно Бэрри [23], поверхностной энергией разрушения γ (отождествляемой на основе литературных данных с вязкостью разрушения [24]) и структурным параметром, которым в формуле является размер критического дефекта $l_{кр}$.

Начальный рост разрывной прочности микропластика при нанесении на нативную поверхность стекловолокна промежуточного слоя поликетона, очевидно, связан с увеличением E_p . В свою очередь линейное повышение E_p при увеличении содержания поликетона может быть обусловлено повышением степени кооперативности работы моноволокон (400–600 штук) в комплексной стеклонити [17]. Действительно, расплавленное термопластичное связующее, сорбируемое и удерживаемое стеклотканью, в принципе может занимать свободный объем в порах моноволокон, в межволоконном пространстве комплексной нити и в межнитяном тканом пространстве. Однако из-за высокой ММ, плохой смачиваемости расплавом поверхности стекловолокна и высокой вязкости расплава полимерное связующее часто не может полностью занять свободный объем в порах и в межволоконном пространстве. В то же время наносимый из раствора полимерный аппрет (особенно низкомолекулярный) может достаточно легко заполнять перечисленные выше участки и удерживаться капиллярными силами в межволоконном пространстве в значительном избытке по сравнению с количеством, требуемым для хемосорбционного насыщения границы раздела стекловолокно–полимер. Избыточное количество аппрета может выступать в качестве клеевой прослойки, монолитизирующей моноволокна комплексной нити, т.е. повышающей степень межволоконного взаимодействия. Таким образом, рост степени кооперативности работы моноволокон в комплексной нити при приложении на-

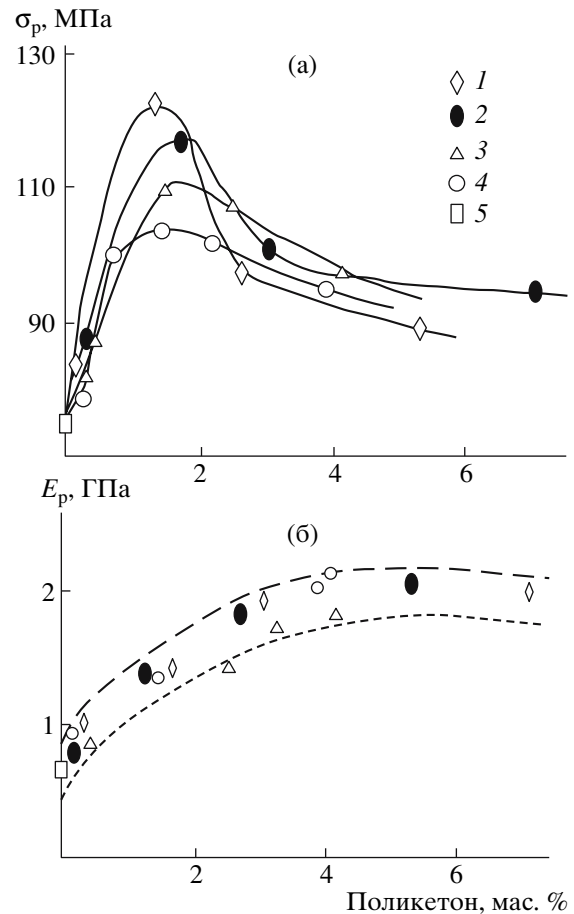


Рис. 1. Зависимость разрывной прочности σ_p (а) и модуля упругости при растяжении E_p (б) микропластиков на основе ПЭ-матрицы от содержания сополимерного аппрета на поверхности стеклоткани. α -Олефин в тройном сополимере: 1 – нонен, 2 – октен, 3 – гептен, 4 – гексен, 5 – двойной сополимер СО–этилен.

грузки и обуславливает увеличение модуля упругости однослойного стеклопластика. В то же время падение σ_p при дальнейшем повышении содержания аппретирующего поликетона может быть связано как с уменьшением вязкости разрушения γ (ухудшением диссипативных свойств), так и с ростом $l_{кр}$ (т.е. дефектности) приграничного слоя.

Необходимо отметить, что и упругие, и прочностные показатели микропластиков на основе ПЭ-матрицы с увеличением длины углеводородного заместителя в сополимерном аппрете заметно понижаются, и лишь при использовании в качестве сомономеров нонена и, особенно, децена наблюдается их некоторое возрастание (табл. 3). Отметим, что в случае аппретирования стекло-

Таблица 3. Влияние типа тройных сополимеров этилен–СО– α -олефин на прочностные показатели микропластиков на основе ПЭ- и ПА-матриц

Тип α -олефина	σ_p , МПа	E_p , МПа	σ_p , МПа	E_p , МПа
	ПЭ-матрица		ПА-матрица	
Этилен	142 ± 9	1080	159 ± 9	1480
Пропен	124 ± 14	1235	109 ± 10	1275
Бутен	113 ± 10	1195	156 ± 14	1480
Гексен	100 ± 12	1030	163 ± 29	1435
Гептен	80 ± 11	940	114 ± 16	1230
Октен	81 ± 11	960	143 ± 18	1370
Нонен	87 ± 13	1080	113 ± 15	1255
Децен	124 ± 8	1270	154 ± 8	1480

ткани тройными сополимерами, содержащими гептен и октен, прочностные показатели микропластиков приближаются к аналогичным показателям микропластика на основе стеклоткани с нативной поверхностью ($\sigma_p = 65$, $E_p = 800$ МПа).

Еще более неожиданные результаты были получены при совмещении стеклоткани, аппретированной поликетонами, с ПА-матрицей. Как видно из табл. 3, в случае четного числа атомов углерода в сомономере наблюдается рост, а в случае их нечетного количества – падение прочностных и упругих показателей микропластиков по сравнению с микропластиком на основе неаппретированной стеклоткани. В то же время видно, что эти показатели практически не зависят от общей длины углеводородной цепочки сомономера.

Данные по прочности и упругости микропластиков на основе ПЭ- и ПА-матриц могут быть интерпретированы следующим образом. В случае ПЭ-матрицы упрочнение адгезионной связи на границе раздела матрица–поверхность стекловолокна, с одной стороны, должно достигаться за счет усиления взаимодействия полярных карбонильных групп аппрета $\sim\text{C}=\text{O}$ и расположенных на поверхности стекловолокон силанольных групп $\sim\text{Si}-\text{OH}$. Эти группы способны к образованию прочных водородных связей [12] и, следовательно, должны вносить определяющий вклад в адгезионное взаимодействие между аппретом и поверхностью армирующих стекловолокон. С

другой стороны, адгезия может усиливаться за счет увеличения длины углеводородной боковой цепочки аппрета, что должно приводить к росту его сродства к углеводородной матрице. Поэтому падение упругих и прочностных показателей микропластиков на основе ПЭ-матрицы с увеличением длины углеводородного заместителя в сополимерном аппрете вплоть до гептена можно связать с преобладанием экранирующего эффекта боковых групп в отношении карбонильных групп сополимера. При использовании сомономеров нонена и, особенно, децена, по-видимому, начинает доминировать эффект химического сродства углеводородных компонентов сополимерного аппрета и полимерной матрицы углеводородного типа.

В случае ПА-матрицы сополимерный аппрет способен дополнительно образовывать прочные водородные связи с амидными группами матрицы $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$. Совокупное количество водородных связей полимерного аппрета с полимерной матрицей и поверхностью стекловолокна, определяющее величину адгезионной прочности, должно существенно зависеть от пространственной конформации сополимерной цепи. Совокупность полученных результатов свидетельствует о крайней важной роли поверхности раздела в композитах на основе термопластичных матриц, а также конформационного строения полимерного аппрета. Попытаемся более детально разобраться в них с помощью метода термомеханической спектроскопии, используемого в последнее время для решения различных структурных задач в термопластичных полимерах и композитах на их основе [25–27]. Обращает на себя внимание (табл. 4), что переход от четного к нечетному числу углеродных атомов в боковой цепи макромолекулы исходного сополимера (как и обратный переход) неординарным образом изменяет его молекулярно-релаксационные характеристики, определяемые с помощью данного метода. Особенно наглядно это просматривается на значениях температуры стеклования T_c и массовой доли ϕ_a аморфного блока сополимера. Значения указанных параметров практически не зависят от числа атомов углерода в его боковых цепочках, а зависят от того, четно или нечетно это число, как и прочностные показатели микропластиков. Из табл. 4 также следует, что для нечетного числа углеродных атомов в боковой цепочке поликетона значения T_c (°C)

Таблица 4. Структурно-релаксационные параметры аморфной фазы в исходном сополимере (I), аппрете, нанесенном на матрицу стеклоткани (II), ПЭ (III) и ПА (IV) в стеклопластике

α -Олефин	$T_c, ^\circ\text{C}$				V_f^*				$M_{cn} \times 10^{-3}$				Φ_a			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Этилен	-54	-37	-67	-49	0.21	0.29	0.24	0.29	70	70	25	14	0.34	0.85	0.73	0.15
Пропен	16	-38	-62	-45	0.20	0.19	0.22	0.27	38	80	16	12	0.46	0.86	0.67	0.13
Бутен	-28	-32	-65	-48	0.23	0.27	0.22	0.22	38	72	17	22	0.15	0.83	0.84	0.11
Гексен	-25	-33	-66	-46	0.13	0.34	0.36	0.26	25	133	27	13	0.26	0.86	0.94	0.04
Гептен	30	-35	-57	-48	0.24	0.38	0.16	0.26	24	69	17	40	0.40	0.80	0.63	0.30
Октен	-37	-32	-70	-45	0.15	0.29	0.24	0.25	60	49	98	22	0.29	0.83	0.74	0.12
Нонен	13	-43	-57	-41	0.23	0.40	0.25	0.31	21	122	15	6	0.30	0.81	0.87	0.20
Децен	2	-34	-63	-46	0.25	0.41	0.21	0.19	30	69	28	17	0.19	0.80	0.83	0.22

* Свободный объем.

положительны, а для четного – отрицательны. В случае четного числа углеродных атомов массовая доля аморфного блока ниже, чем для нечетного. Кроме того, M_n межузловых цепей псевдосетчатой структуры несколько больше при нечетном количестве углеродных атомов в сомономере. Обнаруженную нами закономерность можно отнести к эффекту четности, известному для органических соединений, входящих в углеводородный ряд [28]. Этот эффект объясняется различием в пространственной конфигурации углеводородной цепи с четным или нечетным числом углеродных атомов. В нашем случае, когда варьируется структура боковой цепочки, можно предположить, что конформационная структура боковой цепочки определяет конформацию основной цепи. В результате для четного числа углеродных атомов должна преобладать *цис*-, а для нечетного – *транс*-конформация, что и определяет соответственно степень реализации водородных связей в системе поверхность стекловолокна–аппрет–матрица. Очевидно, что она выше при четном числе углеродных атомов в боковом заместителе. При нечетном числе атомов углерода в боковой цепочке, по-видимому, преобладает *цис*-конформация, при которой полярные карбонильные группы в значительной степени экранируются неполярными углеводородными цепочками. Экранирование приводит к снижению межцепного взаимодействия и соответственно повышению молекулярной подвижности исходного тройного сополимера, о чем сви-

детельствует снижение T_c его аморфной фазы. При этом, однако, могут возрастать скорость и глубина процесса кристаллизации сополимера, в результате чего уменьшается весовая доля аморфной фазы.

При четном числе атомов углерода в боковой цепочке, вероятно, преобладает *транс*-конформация, при которой полярные группы в основной цепи становятся стерически более доступными. Это способствует усилению межмолекулярного взаимодействия между цепями самого аппрета и соответственно понижению молекулярной подвижности, о чем свидетельствует рост T_c аморфной фазы. Кроме того, это должно вызывать уменьшение скорости и глубины процесса кристаллизации и приводить к увеличению массовой доли аморфной фазы.

Таким образом, при четном числе атомов углерода варьируемой структуры сомономера наблюдается более высокая молекулярная подвижность и, следовательно, более высокая релаксационная способность сополимера, чем при нечетном числе атомов углерода. Этот результат является важным, если принять во внимание существенную роль аппрета в процессе релаксации внутренних напряжений термического характера, обычно локализуемых на границе раздела компонентов в полимерном композите [17].

Обращает на себя внимание, что при нанесении тройного сополимера на поверхность стекловолокна его структурно-релаксационные пара-

метры существенно меняются (табл. 4). Во-первых, независимо от длины боковой цепочки значения температуры стеклования практически полностью нивелируются. Во-вторых, значительно возрастает массовая доля аморфной фазы, которая также становится независимой от длины боковой углеводородной цепочки. В-третьих, заметно повышается среднечисленная молекулярная масса межузловых цепей M_n псевдосетчатой структуры. Иными словами, при небольшом количестве аппрета (≤ 0.5 мас. %) из-за сильного влияния поверхности стекловолокна реализуется преимущественно *транс*-конформация цепей сополимера, обуславливающая максимальное взаимодействие карбонильных групп аппрета с силанольными группами на поверхности стекловолокна. При этом происходит существенная аморфизация структуры и, следовательно, увеличение молекулярной подвижности поликетонных аппретов независимо от их строения.

Анализ структурно-релаксационных параметров аморфной фазы полиэтиленовой и полиамидной матриц (табл. 4) в микропластике показывает, что их значения определяются собственным строением полимерной матрицы, практически не зависящим от длины боковой цепочки в сополимерном аппрете. В случае ПЭ-матрицы отсутствуют признаки корреляции указанных параметров с прочностными и упругими показателями. Обращает на себя внимание лишь немонотонный характер изменения содержания аморфной фазы ПЭ-матрицы: ϕ_a меньше для четного числа атомов углерода боковой цепочки и больше для нечетного числа. Как уже указывалось, аналогичный характер носит изменение содержания аморфной фазы в исходном сополимере (табл. 4). Таким образом, структурно-релаксационные параметры аппрета и его конформационное состояние влияют лишь на степень кристаллизации ПЭ-матрицы, не внося существенные коррективы в ее молекулярную подвижность.

В случае ПА-матрицы также не просматривается сильного влияния структуры аппрета на поведение полимерной матрицы в объеме. Однако конформационное состояние аппрета на поверхности стекловолокна в значительной степени определяет суммарное взаимодействие карбонильных групп аппрета, силанольных групп на поверхности стекловолокна и амидных групп матрицы. Это приводит к существенному увели-

чению энергии адгезии между компонентами микропластика, усилению склейки моноволокон, росту степени кооперативности их участия в процессе разрушения и соответственно модуля упругости и разрывной прочности.

Таким образом, полученные результаты показывают чрезвычайно важную роль поверхности раздела компонентов в формировании прочностных и упругих свойств композитов на основе термопластичных матриц и возможность регулирования адгезионного взаимодействия с помощью полимерных аппретов на основе полидиенкетонных и алифатических поликетонных с разной длиной боковой цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 3 “Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов” Отделения химии и науки о материалах РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перов Б.В. Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Тростянской Е.Б. М.: Химия, 1975. С. 188.
2. Зеленецкий А.Н., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М., Пирогов О.Н., Товмасын М.А., Денисов К.А., Васильев И.А // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 775.
3. Зеленецкий А.Н., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М., Зеленский Э.С., Пирогов О.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1659.
4. Смирнов Ю.Н., Барелко В. В., Сивый Б.П., Борисов Я.А., Ракитский С.С., Данилов К.Е. // Пласт. массы. 2002. № 10. С. 22.
5. Смирнов Ю.Н., Власова Н.Н., Рудаков В.М., Ольхов Ю.А., Барелко В.В., Сивый Б.П., Борисов Я.А., Ракитский С.С., Данилов К.Е. // Пласт. массы. 2002. № 12. С. 28.
6. Биккерман Я.О. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 8. С. 1434.
7. Липатов Ю.С. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 3. С. 305.
8. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969.
9. Плюдеман Э. Композиционные материалы / Пер. с англ. под ред. Броутмана. Л. М.: Мир, 1978. Т. 6.

10. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер–волокно. М.: Химия, 1987.
11. Киселев Б.А. Стеклопластики. М.: Госхимиздат, 1961.
12. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М.: Наука, 1966. С. 13.
13. Broutman L., Aganral B. // Polym. Eng Sci. 1974. V. 14. № 8. P. 581.
14. Тростянская Е.Б., Шадчина З. М., Виноградова В.М. // Пласт. массы. 1981. № 3. С. 16.
15. Новикова О.А. // Пласт. массы. 1982. № 1. С. 24.
16. Тростянская Е.Б., Шадчина З.М. // Пласт. массы. 1993. № 3. С. 14.
17. Смирнов Ю.Н., Белов Г.П., Барелко В.В., Голодков О.Н., Новикова Е.В., Помогайло А.Д., Данилов К.Е. // Пласт. массы. 2004. № 8. С. 3.
18. Смирнов Ю.Н., Аллаяров С.Р., Белов Г.П., Новикова Е.В., Барелко В.В. // Пласт. массы. 2004. № 9. С. 8.
19. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 40. № 3. С. 503.
20. Ольхов Ю.А., Голодков О.Н., Белов Г.П. // Пласт. массы. 2001. № 11. С. 19.
21. Новикова Е.В., Карасик А.А., Хей-Хавкинс Е., Белов Г.П., // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 4. С. 280.
22. Головкин Г.С. // Пласт. массы. 1984. № 12. С. 23.
23. Разрушение / Под ред. Любовица Г. М.: Мир, 1976. Т. 7. Ч. 2. С. 7.
24. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991.
25. Olkhov Y.A., Jurkovski B. // J. Therm. Anal. and Calorim. 2005. V. 81. P. 489.
26. Jurkowski B., Olkhov Y.A., Kelar K., Olkhova O.M. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. P. 1229.
27. Ольхов Ю.А., Смирнов Ю.Н., Аллаяров С.Р., Ольхова О.М., Барелко В.В., Лесничая В.А., Сорина Т.Г. // Пласт. массы. 2006. № 2. С. 16.
28. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. М.: ГОНТИ, 1963. Т. 1. С. 741.

On the Effect of the Polyketone Structure on the Strength Properties of Thermoplastic-Matrix Fiber Glass Composites

Yu. N. Smirnov, O. N. Golodkov, Yu. A. Ol'khov, and G. P. Belov

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: usmirnov@icp.ac.ru*

Abstract—The physical, mechanical, and structural-relaxation properties of composite microplastics based on thermoplastic (polyethylene and polyamide) matrices, in which the alternating ethylene–CO, diene–CO, and ethylene–CO– α -olefin copolymers are used as a finish, were studied. An important role of the interface between the components in the formation of the strength and elastic properties of thermoplastic-matrix composites and the possibility of controlling adhesive interactions by means of polymeric finishes based on poly(diene–ketone)s and aliphatic polyketones with different side-chain lengths are shown.

УДК 541.64:547(313+258.2)

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА ДИХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ТИТАНА С ДИОКСАЛАН-ДИКАРБОНАТНЫМ И *бис*-ДИФУРИЛМЕТАНФЕНОКСИИМИННЫМ ЛИГАНДАМИ¹

© 2008 г. Л. А. Ришина*, Н. М. Галашина*, С. Ч. Гагиева**,
В. А. Тускаев**, Б. М. Булычев **, Ю. Н. Белоконов***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

***Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Исследована полимеризация пропилена, этилена и сополимеризация этих олефинов на постметаллоценовых катализаторах [(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетра(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]титан(IV) дихлорид и *бис*-{N-(3,5-ди-*трет*-бутилсалицилиден)-4-[*бис*-(5-метил-2-фурил)метил]анилин}титан(IV) дихлорид. Полимеризация пропилена и его сополимеризация с этиленом проведены в среде жидкого мономера, а полимеризация этилена – в толуоле при постоянной концентрации мономера. В качестве сокатализатора использован полиметилалюмоксан. Активность катализаторов в полимеризации пропилена и этилена при 50°C равна ~10 и ~45 кг ПП/моль Ti ч моль C₃H₆/л, 178.5 и 2700 кг ПЭ/моль Ti ч моль C₂H₄/л соответственно. Показано, что при сополимеризации пропилена с этиленом активные центры обоих катализаторов избирательно полимеризуют этилен. Полученные сополимеры имеют блочное строение ($r_1r_2 = 4.6$), в результате чего в их структуре формируется кристаллическая фаза полиэтилена. Полипропилен и сополимеры пропилена с этиленом являются эластомерными материалами. Образцы полипропилена, синтезированные на [(4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетра(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]титан(IV) дихлориде, наряду с хорошими эластичными свойствами имеют высокую температуру плавления 150–157°C. Полиэтилен представляет собой линейный полимер со степенью кристалличности 37–45% и температурой плавления 133–134°C. Изучены механические свойства полимеров и сополимеров.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наряду с изучением высокоэффективных металлоценовых (МЦ) катализаторов полимеризации олефинов успешно развиваются исследования гомогенных катализаторов нового типа, которые представляют собой комплексы переходных металлов IV и VIII групп с органическими хелатными лигандами. В отли-

чие от МЦ они получили название постметаллоценовых (ПМЦ) катализаторов [1–16]. В настоящее время наиболее подробно изучены феноксииминные (ФИ) катализаторы на основе комплексов Ti, Zr, Hf с двумя несимметричными феноксииминными лигандами. Активированные полиметилалюмоксаном (МАО) или *i*-Bu₃Al/Ph₃CB(C₆F₅)₄ катализаторы позволяют с высокой эффективностью получать ПЭ, сополимеры этилена с α -олефинами в широком диапазоне ММ, высокомолекулярные полимеры высших α -олефинов, а также осуществлять “живую” полимеризацию α -олефинов [1–9]. Сообщается также о синтезе очень важного с промышленной точки зрения эластомерного ПП, а также изотактического и синдиотактиче-

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru (Ришина Лаура Абрамовна).

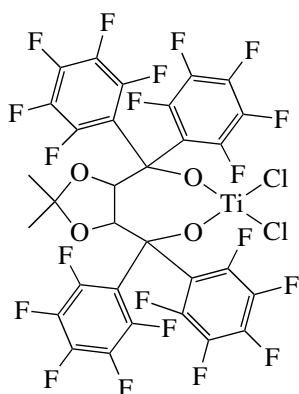
ского стереоизомеров ПП [10–15]. Однако количество публикаций, посвященных изучению полимеризации пропилена на ПМЦ, достаточно ограничено. Следует также отметить, что активность ПМЦ-катализаторов в полимеризации пропилена, как правило, уступает активности МЦ-комплексов. Поэтому задача создания активных каталитических систем с хиральными лигандами на основе ПМЦ является весьма актуальной.

Известно, что комплексы переходных металлов, особенно комплексы Ti(IV), с диоксоландикарбоксилатами являются уникальными катализаторами образования связи С–С в реакциях нуклеофильного присоединения к электрофилам и реакции Дильса–Альдера [16, 17]. Мы предположили, что подобные комплексы могут быть также эффективными катализаторами стереоспецифической полимеризации пропилена.

В настоящей работе приведены результаты исследования основных закономерностей полимеризации пропилена, этилена и сополимеризации пропилена с этиленом на двух дихлоридных комплексах титана с принципиально различными лигандами – диоксоландикарбоксилатным производным и производными FI. Изучены также свойства образующихся полимеров.

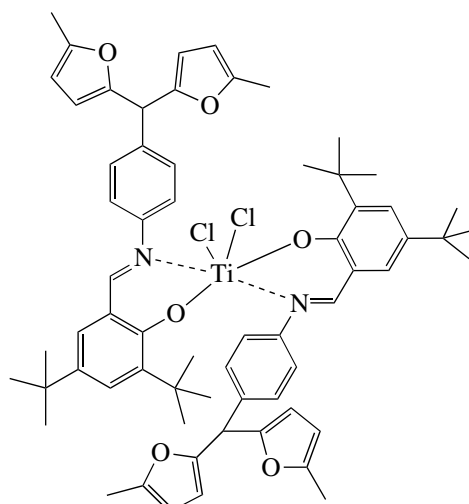
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы два ПМЦ-катализатора [(4*R*,5*R*)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетра-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол]титан(IV) дихлорид



ПМЦ-I

и бис- $\{N-(3,5\text{-ди-}i\text{трет-бутилсалицилиден})\text{-4-[бис-(5-метил-2-фурил)метил]анилин}\}$ титан(IV) дихлорид



ПМЦ-II

Все процедуры, связанные с синтезом катализаторов, проводили в атмосфере аргона с использованием техники Шленка. Тетрагидрофуран, дихлорметан, толуол, бензол, гексан и этилацетат квалификации х.ч. дополнительно очищали по стандартным методикам [18]. TiCl_4 (“Fluka”) перегоняли в атмосфере аргона. SiO_2 , 3-нитробензальдегид, 2-метилфуран, триметилхлорсилан использовали фирмы “Fluka”. Диизопропил-*L*-тарtrate и его диметилацеталь получали в соответствии с методикой, приведенной в работе [19].

Спектры ЯМР растворов лигандов в CDCl_3 записывали на приборах “Bruker WP-200” и “Bruker AMX-400”, ИК-спектры – на спектрофотометре “Magna IR-750”. Элементный анализ проводили на приборах “Carlo Erba-1106” и “Carlo Erba-1108”.

Синтез лигандов

Синтез лиганда [(4*R*,5*R*)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетра(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанола] (**L-1**) осуществляли взаимодействием диметилацетала диизопропил-*L*-тарtrate с литиевой солью перфторбензола [20].

Синтез лиганда $N-(3,5\text{-ди-}i\text{трет-бутилсалицилиден})\text{-4-[бис-(5-метил-2-фурил)метил]анилина}$ (**L-2**) проводили следующим образом. К толуольному раствору 3,5-ди-*трет*-бутилсалицилового альдегида (0.10 г, 0.85 ммоль) прибавляли 4-[бис-(5-метил-2-фурил)метил]анилин (0.23 г, 0.85 ммоль), полученный согласно методике [11], и *n*-толуолсульфокислоту (0.003 г, 0.02 ммоль). Смесь ки-

пятили при перемешивании 20 ч, фильтровали, упаривали, хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент – гексан : этилацетат = 5 : 1). В результате получили желтое кристаллическое вещество с выходом 0.26 г (85%).

Найдено, %: C 79.52; H 7.60; N 2.70.
Для $C_{32}H_{37}NO_3$
вычислено, %: C 79.47; H 7.71; N 2.90.

ЯМР 1H (δ , м.д., $CDCl_3$): 1.45 (с, 18H, CH_3), 2.14 (с, 6H, CH_3), 5.80 (м, 4H, H_{Ar}), 5.85 (с, 1H, CH), 7.1–7.6 (м, 6H, H_{Ar}), 8.4 (с, 1H, $CH=N$), 11.70 (с, 1H, OH).

Синтез комплекса ПМЦ-I

В двухгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали L-1 (0.16 г, 0.20 ммоль), 10 мл толуола, затем при $-78^\circ C$ прибавляли по каплям 0.042 мл (0.42 ммоль) 10 М раствора бутиллития в *n*-гексане. После этого температуру реакционной среды медленно доводили до комнатной, перемешивали 4 ч, охлаждали до $-78^\circ C$, прибавляли $TiCl_4$ (0.02 мл, 0.20 ммоль) и смесь отфильтровывали, органический слой упаривали, продукт перекристаллизовали из толуола. Выход ПМЦ-I – 0.16 г, 87%.

Найдено, %: C 39.29; H 0.92; Ti 4.95; Cl 7.29.
Для $C_{31}H_8O_4TiF_{20}Cl_2$
вычислено, %: C 39.48; H 0.85; Ti 5.08; Cl 7.52.

$T_{пл} = 294^\circ C$; $[\alpha]_D^{RT} = +18.40$ ($c = 0.01\%$, толуол).

ЯМР 1H (δ , м.д., толуол- d_8): 4.69 (с, 2H, CH_3); 1.43 (с, 6H, CH_3).

В реакциях полимеризации и сополимеризации этилена и пропилена комплекс ПМЦ-I в виде суспензии использовали сразу же после смешения литиевого производного лиганда L-1 с $TiCl_4$ без какой-либо дополнительной обработки.

Синтез комплекса ПМЦ-II

К раствору лиганда L-2 (0.37 г, 0.10 ммоль) в хлористом метилена (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании прибавляли $TiCl_2(O-i-Pr)_2$ (0.12 г, 0.05 ммоль). Через 20 ч выпавший осадок

красного цвета отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Выход ПМЦ-II – 0.43 г (72%).

Найдено, %: C 70.83; H 6.85; N 2.50.

Для $C_{64}H_{72}N_2O_2TiCl_2$

вычислено, %: C 70.91; H 6.69; N 2.58; Ti, 4.42; Cl 6.54.

ИК, ν , cm^{-1} : 1610 (C=N); 517 (Ti–O); 447 (Ti–N).
ЯМР 1H (δ , м.д., толуол- d_6): 1.35 (с, 36H, CH_3), 2.14 (с, 12H, CH_3), 5.80 (с, 8H, H_{Ar}), 5.85 (с, 2H, CH), 7.1–7.6 (м, 12H, H_{Ar}), 8.15 (с, 2H, $CH=N$).

Сокатализатором служил MAO фирмы “Witco” в виде 10%-ного раствора в толуоле.

Пропилен полимеризационной степени чистоты (99.9 об. %) производства Московского нефтеперерабатывающего завода использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию пропилена осуществляли в интервале $40-70^\circ C$ в стальном реакторе с мешалкой в режиме полного заполнения реактора жидким мономером при давлении, превышающем насыщенный упругость паров пропилена, соответствующую данной температуре. Перед проведением эксперимента стальной реактор (объем 200 мл) вакуумировали в течение 1 ч при температуре опыта, несколько раз промывали пропиленом, затем понижали температуру до $10^\circ C$ и заполняли жидким пропиленом. После достижения рабочей температуры включали мешалку, вводили MAO и разбивали стеклянную ампулу с катализатором, размещенную в нижней части реактора. Скорость полимеризации определяли по количеству пропилена, который вводили градуированным шприцом для поддержания постоянного давления в реакторе в ходе опыта. Активность катализатора оценивали по выходу полимера, отнесенного к молю Ti (кг/моль Ti), и по величине эффективной константы скорости полимеризации при ее максимальном значении: $k_{эф} = v_{пол}/c_{мон}c_{Ti}$ (л/моль Ti мин), где v – скорость полимеризации в моль/л мин, $c_{мон}$ и c_{Ti} – концентрации мономера и Ti (моль/л).

Сополимеризацию пропилена и этилена также проводили в режиме полного заполнения реактора жидким пропиленом. Концентрацию этилена поддерживали постоянной в ходе опыта.

Полимеризацию этилена осуществляли в толуоле при постоянной концентрации мономера 0.28 моль/л.

Микроструктуру ПП и состав сополимеров пропилена и этилена определяли методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C . ИК-спектры образцов снимали на Фурье спектрометре фирмы "Perkin-Elmer". В качестве параметров стереорегулярности использовали отношение оптической плотности полос поглощения 998, 841 и 973 cm^{-1} (D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973}), которые характеризуют наличие в полимерной цепи изотактических последовательностей звеньев пропилена длиной более 11–13 и 13–15 мономерных единиц соответственно [21, 22].

Содержание этилена в сополимерах находили с помощью соотношения оптической плотности полос поглощения D_{1170} и D_{720} в ИК-спектрах (D_{1170}/D_{720}) [23], а также из спектров ЯМР ^{13}C , согласно работам [24, 25].

Из спектров ЯМР ^{13}C полимерных образцов определяли также содержание стерических пентад и константы сополимеризации. Спектры ЯМР ^{13}C 5%-ных растворов полимеров в *o*-дихлорбензоле записывали на приборе "Bruker AVANCE-400" (частота 100.613 МГц) при 90°C.

Теплофизические характеристики (температуру плавления $T_{\text{пл}}$, теплоту плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, температуру кристаллизации $T_{\text{к}}$ и теплоту кристаллизации $\Delta H_{\text{к}}$) полимеров определяли методом ДСК на анализаторе DSC-7 "Perkin-Elmer" для образцов массой 3–8 мг при скорости сканирования 10 К/мин.

Рентгеновские спектры насцентных полимеров записывали на дифрактометре ДРОН-2 (Cu- K_{α} -излучение, Ni-фильтр, скорость сканирования 1 град (2θ)/мин). Степень кристалличности χ образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности. α -Модификацию ПП идентифицировали по рефлексу $(130)_{\alpha}$ при $2\theta = 18.6^{\circ}$ [26, 27]. Отнесение рефлексов ПЭ осуществляли согласно работе [28].

Гель-хроматограммы образцов полимеров получали на гель-хроматографе "Waters 150-C" с использованием μ -styrageI HT колонки в 1,2,4-трихлорбензоле при 130°C. Средние ММ рассчитывали по универсальной калибровочной кривой с использованием ПС-стандартов.

Образцы для испытания деформационно-прочностных свойств готовили прессованием полимеров при 190°C и давлении 10 МПа при скорости охлаждения расплава 20 К/мин. В качестве стабилизатора использовали антиоксидант "Ирганокс" в количестве 0.5 мас. %. Испытания на растяжение проводили при 20°C на машине "Instron 1122" на образцах сечением 0.75×5 мм, длина базы 35 мм. Режим испытаний: растяжение со скоростью 500 мм/мин до 100%-ной деформации, обратный ход траверсы с той же скоростью до нулевой величины растягивающего усилия, повторное растяжение образца со скоростью 500 м/мин до разрыва.

Для характеристики эластичных свойств материала использовали величину остаточного удлинения $\epsilon_{300} = (L_1 - L_0) \times 100/L_{300}$ (%), где L_1 – длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 300%, L_0 – длина исходного образца, L_{300} – деформация растяжения.

Для характеристики эластичных свойств материала использовали величину остаточного удлинения $\epsilon_{300} = (L_1 - L_0) \times 100/L_{300}$ (%), где L_1 – длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 300%, L_0 – длина исходного образца, L_{300} – деформация растяжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакции полимеризации и сополимеризации

Результаты, полученные при исследовании активности каталитических систем ПМЦ-I/MAO и ПМЦ-II/MAO в реакциях полимеризации пропилена, этилена и сополимеризации пропилена с этиленом, представлены в табл. 1. Выход ПП на системе ПМЦ-I/MAO при 50°C составил 8.3–10 кг/моль Ti ч моль C_3H_6 /л. Увеличение температуры от 40 до 70°C приводило к некоторому понижению активности ПМЦ-I из-за возможной дезактивации катализатора. Интересно, что изменение соотношения Al : Ti более чем в 10 раз (от 90 до 940) практически не влияло на выход ПП, который оставался практически одним и тем же. Активность ПМЦ-II в отличие от ПМЦ-I сильно зависела от отношения Al : Ti. Если при отношении Al : Ti = 270 на системе ПМЦ-II/MAO были получены лишь следы полимера, то при Al : Ti = 1600 выход ПП за 1 ч составил 45 кг/моль Ti моль C_3H_6 /л, т.е. в ~5 раз больше выхода ПП на системе ПМЦ-I/MAO при оптимальных условиях полимеризации.

Активность обеих каталитических систем в реакциях полимеризации этилена и сополимери-

Таблица 1. Полимеризация и сополимеризация пропилена и этилена на каталитических системах ПМЦ-I/MAO и ПМЦ-II/MAO (продолжительность полимеризации ~60 мин)

Образец, №	Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Ti × 10 ⁵ , моли	Al/Ti, моль/моль	T, °C	Выход полимера	
						г	кг/моль Ti моль C ₃ H ₆ (C ₂ H ₄)/л
ПМЦ-I/MAO							
1	C ₃ H ₆	10.89	4.1	90	50	3.7	8.3
2	C ₃ H ₆	10.89	3.5	190	50	3.8	10.0
3	C ₃ H ₆	10.89	3.3	480	50	3.1	8.3
4	C ₃ H ₆	10.89	3.4	940	50	3.7	9.2
5	C ₃ H ₆	10.89	3.9	110	70	3.2	7.6
6	C ₃ H ₆	10.89	4.4	115	40	4.5	9.4
7	C ₂ H ₄	0.28	3.2	285	50	1.6	178.5
8	C ₃ H ₆ + C ₂ H ₄ (9.8 мол. % C ₂ H ₄)	10.89 (C ₃ H ₆) 1.17 (C ₂ H ₄)	3.5	100	50	13.5	35.8*
ПМЦ-II/MAO							
9	C ₃ H ₆	10.89	0.94	270	50	Следы	–
10	C ₃ H ₆	10.89	0.98	1600	50	4.8	45.0
11	C ₃ H ₆	10.89	0.9	1590	50	4.4	44.5
12	C ₂ H ₄	0.28	1.3	460	50	10.0	2700
13	C ₃ H ₆ + C ₂ H ₄ (7.4 мол. % C ₂ H ₄)	10.89 (C ₃ H ₆) 0.84 (C ₂ H ₄)	0.96	1500	50	15.0	137.6*

* Выход полимера приведен к концентрации пропилена.

зации пропилена с этиленом была значительно выше. Так, значения выхода ПЭ при использовании ПМЦ-I и ПМЦ-II при 50°C равны соответственно 178.5 и 2700 кг/моль Ti ч моль C₂H₄/л.

Нужно отметить, что при полимеризации пропилена и сополимеризации пропилена с этиленом поглощение пропилена, как правило, не соответствовало количеству образующегося полимера. Это связано с тем, что на исследуемых каталитических системах наряду с полимерами образуются низкомолекулярные олигомеры, наличие которых в продуктах реакции полимеризации пропилена на системе ПМЦ-I/MAO было подтверждено методом хромато-масс-спектрометрии. Образование олигомеров в качестве побочных продуктов отмечали также при синтезе ПП на металлоценовых катализаторах [29].

При полимеризации этилена выход ПЭ и расход этилена практически совпадают. Кинетическая кривая полимеризации этилена на ПМЦ-II приведена на рис. 1.

Свойства полимеров и сополимеров

Молекулярно-массовые, структурные и теплофизические характеристики полимеров представлены в табл. 2.

ПП, полученный на системе ПМЦ-I/MAO при соотношении Al : Ti = 90, имеет чрезвычайно высокую молекулярную массу ($M_w = 11.8 \times 10^5$) и широкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 4.8$), свидетельствующее о неоднородности активных центров катализатора в полимеризации пропилена (рис. 2). Увеличение Al : Ti до 940 приводило к резкому уменьшению M_w (до 4.9×10^5) и расширению ММР (до 7.2). Влияние

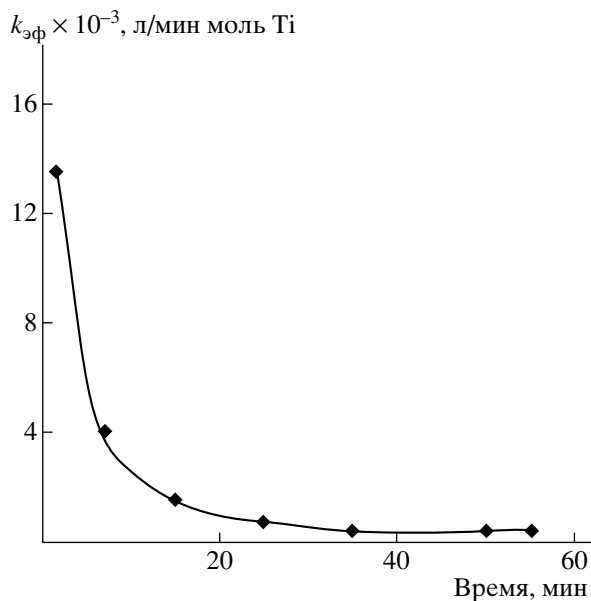


Рис. 1. Зависимость константы скорости полимеризации этилена на каталитической системе ПМЦ-II/MAO от времени (табл. 1, образец 12).

MAO на молекулярную массу ПП можно объяснить тем, что в растворе MAO в виде примеси всегда присутствует $AlMe_3$, который при определенных условиях является эффективным агентом ограничения растущей полимерной цепи [30]. ПП

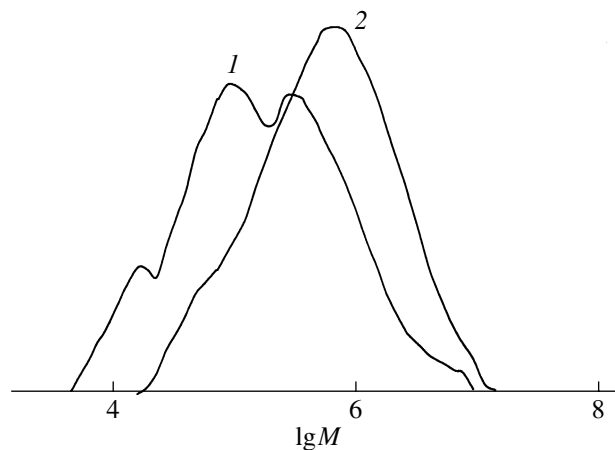


Рис. 2. Гель-хроматограммы образцов ПП, полученных на системе ПМЦ-I/MAO при $Al : Ti = 90$ (1) и 940 (2).

имеет невысокие значения параметров макростереорегулярности D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} , рассчитанные из ИК-спектров. Так, для образца 1 значения D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} составляют 0.45 и 0.35. Отметим, что в случае высокоизотактического и региорегулярного ПП D_{998}/D_{973} и D_{841}/D_{973} соответственно равны 1 и 0.96 [21, 22]. Степень кристалличности χ образцов ПП, по данным

Таблица 2. Молекулярно-массовые, структурные и теплофизические характеристики полимеров

Образец*, №	Полимер	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n	D_{998}/D_{973}	D_{841}/D_{973}	$T_{пл}^{**}, ^\circ C$	$\Delta H_{пл}, Дж/г$	$T_c, ^\circ C$	$\Delta H_c, Дж/г$	$\chi, \%$
ПМЦ-I/MAO										
1	ПП	11.8	4.8	0.45	0.35	150	22	101	21	17
2	»	—	—	0.49	0.46	150	38	101	24.0	23
3	»	—	—	0.42	0.35	151	30	102	31	20
4	»	4.9	7.2	0.44	0.33	157	33	104	28	17
5	»	—	—	0.51	0.40	154	28	104	21	17
6	»	—	—	0.50	0.40	154	21	102	26	17
7	ПЭ	—	—	—	—	134	171	112	171	45
8	Сополимер (75 мол. % этилена)	5.6	2.8	0.14	—	109	2	88	2.3	8
ПМЦ-II/MAO										
11	ПП	1.4	3.1	—	—	—	—	—	—	Аморфный
12	ПЭ	3.0	2.5	—	—	133	163	115	165	37
13	Сополимер (85 мол. % этилена)	2.5	2.3	—	—	101	66	82	67	26

* Здесь и в табл. 3 и 4 номера опытов те же, что и в табл. 1.

** $T_{пл}$ определяли по второму плавлению.

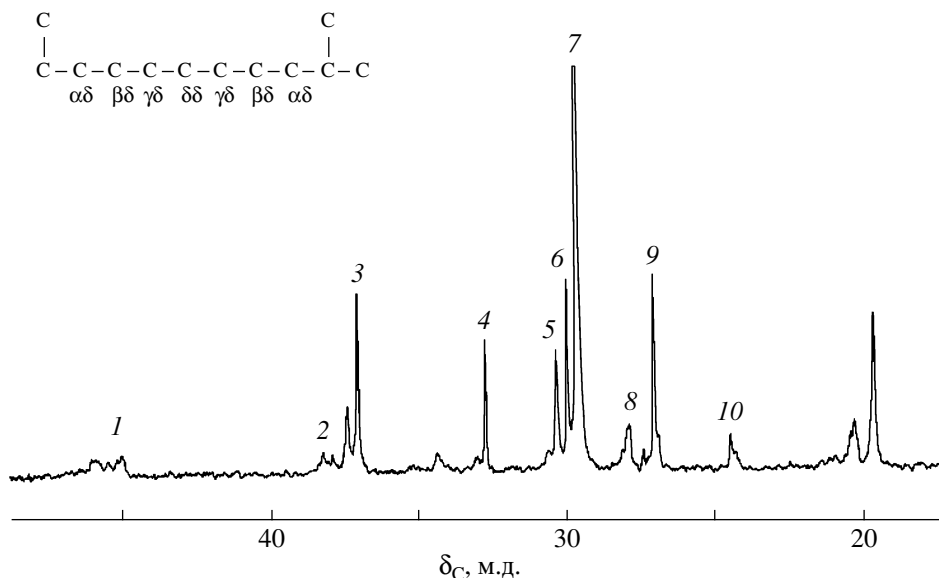


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C сополимера пропилена с этиленом (табл. 1, образец 13). Отнесение сигналов: 1 – PP, 2 – 2PEP, 3 – PPE_n ($n \geq 1$), 4 – EPE, 5 – EPP, 6 – PEEE_n ($n \geq 1$), 7 – EEE, 8 – PPP, 9 – PEE_n ($n \geq 1$), 10 – PPP.

дифрактометрии, находится в диапазоне 17–23%, а $T_{\text{пл}}$ достигает 150–157°C.

В отличие от рассмотренных выше образцов ПП, синтезированный на системе ПМЦ-II/MAO, является сравнительно низкомолекулярным аморфным полимером ($M_w = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 3.1$).

Образцы ПЭ, полученные на исследуемых системах, имеют небольшую степень кристалличности $\chi = 37\text{--}45\%$ и высокую $T_{\text{пл}}$, равную 133–134°C. В ИК-спектрах образцов отсутствуют полосы поглощения деформационных колебаний метильных групп разветвлений (1378 см^{-1}), что свидетельствует о линейном характере полиэтиленовой цепи [31].

Молекулярные массы полимеров, синтезированных на ПМЦ-I и ПМЦ-II, сильно отличаются. Молекулярная масса ПЭ, полученного в присутствии ПМЦ-I, по-видимому, чрезвычайно высока, поскольку при стандартных условиях измерения методом ГПХ этот образец не удалось растворить в 1,2,4-трихлорбензоле. В то же время M_w ПЭ, синтезированного с использованием ПМЦ-II, равна только 3×10^5 . Из этого следует, что константа скорости роста полимерной цепи на активных центрах системы ПМЦ-I/MAO как в случае пропилена, так и в случае этилена значительно превышает константы скорости ограничения растущей цепи.

При сополимеризации пропилена с этиленом активные центры обоих катализаторов избирательно полимеризуют этилен. Даже при соотношении $[\text{C}_3\text{H}_8] : [\text{C}_2\text{H}_4] > 10$ в мономерной смеси образующиеся сополимеры содержат 75–85 мол. % звеньев этилена (табл. 1 и 2). Однако влияние этилена на свойства сополимеров, полученных на ПМЦ-I и ПМЦ-II, различно. При использовании ПМЦ-I введение в полимерную цепь звеньев этилена приводит к уменьшению ММ, степени кристалличности χ и $T_{\text{пл}}$ полимера. Так, образец 7, содержащий 75 мол. % этилена, имеет $M_w = 5.6 \times 10^5$ и $T_{\text{пл}} = 109^\circ\text{C}$, в то время как M_w и $T_{\text{пл}}$ ПП, полученного в аналогичных условиях, соответственно равны 11.8×10^5 и 150°C . При использовании ПМЦ-II наличие этилена в цепи вызывает увеличение ММ и формирование кристаллической фазы ($M_w = 2.5 \times 10^5$, $T_{\text{пл}} = 105^\circ\text{C}$). Интересно отметить, что в этом случае ПЭ и сополимер пропилена с этиленом (образцы 12 и 13) по сравнению с ПП (образец 11) имеют достаточно узкое ММР, близкое к двум, что указывает на однородность центров каталитической системы ПМЦ-II/MAO в полимеризации этилена.

На рис. 3 приведен спектр ЯМР ^{13}C сополимера, синтезированного в присутствии ПМЦ-II, и отнесение сигналов (образец 13). Из спектра были определены содержание этилена в сополимере, константы сополимеризации r_1 , r_2 , а также произведение констант $r_1 r_2$ [24].

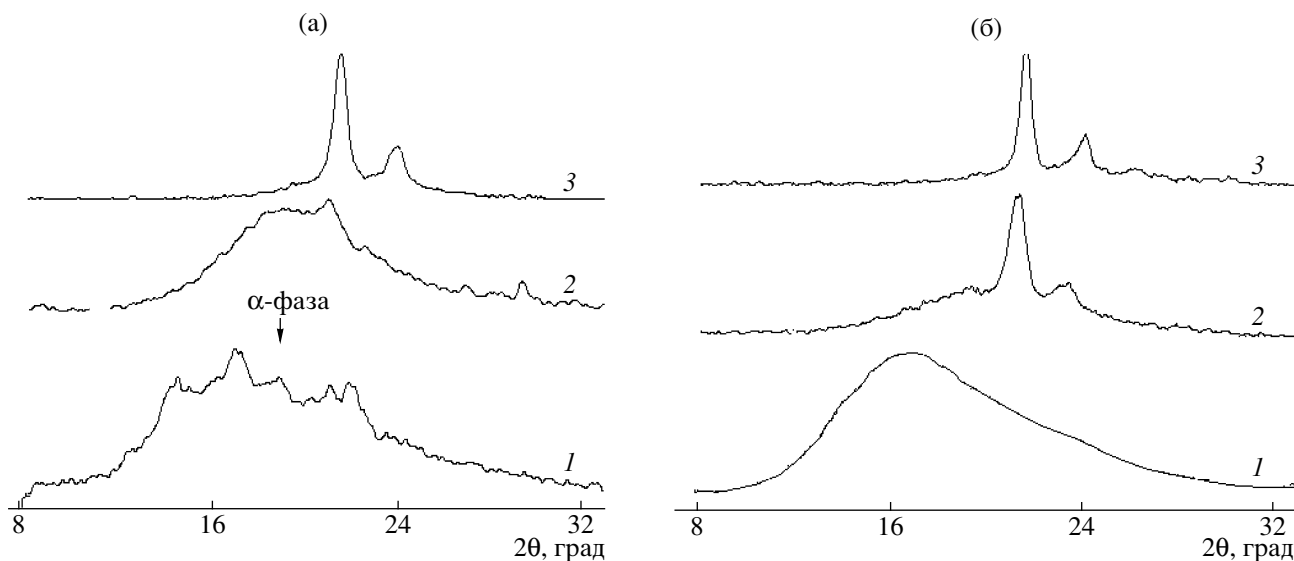


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы ПП, ПЭ и сополимеров пропилена и этилена, синтезированных на системах ПМЦ-I/МАО (а) и ПМЦ-II/МАО (б). Дифрактограммы 1–3 соответствуют образцам 1, 7, 8 (а) и 11, 12, 13 (б).

Состав сополимера рассчитан по уравнениям $P = PP + 1/2PE$ и $E = EE + 1/2PE$, где PP, EE и PE – содержание соответствующих диад пропилена и этилена в сополимере. Содержание диад определяли согласно [25] с помощью выражений

$$PP = S\alpha\alpha(45.07 - 45.95 \text{ м.д.})$$

$$EP = S\alpha\gamma + S\alpha\delta(37.04 - 38.24 \text{ м.д.})$$

$$EE = 1/2(S\beta\delta + S\delta\delta) + 1/4S\gamma\delta(29.56 - 30.63 \text{ м.д.})$$

Значения r_1 , r_2 находили по уравнениям $r_1 = 2(EE)/(PE)X$ и $r_2 = 2(PP)X/(PE)$, где X – отношение мольных концентраций этилена и пропилена в мономерной смеси.

Величины r_1 , r_2 оказались равными 55.14 и 0.08 соответственно, т.е. реакционная способность этилена и пропилена отличается в ~700 раз. Следствием этого является блочный характер образующегося сополимера: $r_1 r_2 = 4.6$. Наличие в полимерных цепях длинных этиленовых последовательностей приводит к формированию кристаллической фазы на основе ПЭ (рис. 4).

В табл. 3 представлены данные ЯМР ^{13}C для двух образцов ПП, синтезированных на исследуемых каталитических системах. Видно, что содержание изотактических пентад в этих образцах отличается более чем в 3 раза (25.5 и 7.45%). Это свидетельствует о большей стереорегулирующей

способности катализатора ПМЦ-I и является причиной различной морфологии образующихся полимеров. Обе полимерные цепи содержат изотактические и синдиотактические последовательности, разделенные атактическими блоками, что характерно для эластомерного ПП [11]. Значения средней длины изотактических последовательностей n_{iso} , рассчитанные по уравнению $n_{iso} = 4 + 2 \text{ mmmm/mmmr}$ [32], для образцов 1 и 10 равны 10 и 6 соответственно. Большая длина изотактических последовательностей делает возможным образование в образце 1 кристаллической фазы, которая представляет собой α -модификацию ПП (рис. 4).

Изменение структурных параметров находит свое отражение в деформационно-прочностных характеристиках полимеров и сополимеров (табл. 4, рис. 5). Образцы ПП 1 и 11, полученные как на ПМЦ-I, так и на ПМЦ-II, являются эластомерными материалами ($\epsilon_{от} = 27$ и 20% соответственно). Однако механизм их деформирования различен. Как видно из рис. 5, диаграмма растяжения образца 1 имеет S-образный характер. С увеличением удлинения ϵ напряжение σ растет, и при деформации $\epsilon_p = 600\%$ материал разрушается. Отметим, что ПП, синтезированный на каталитической системе ПМЦ-I/МАО, наряду с хорошими эластичными свойствами имеет достаточно высокую $T_{пл}$ (150–157°C). Сочетание эластичных свойств и высокой $T_{пл}$ придает этому материалу особую ценность.

Таблица 3. Распределение стерических пентад и длины изотактических последовательностей n_{iso} в образцах ПП, полученных в присутствии ПМЦ-I и ПМЦ-II

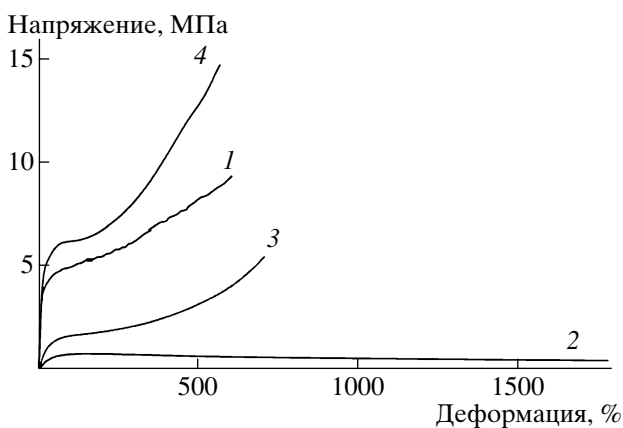
Образец, №	Содержание стерических пентад, %									n_{iso}
	mmmm	mmmr	rmmr	mmrr	mrmm + rmrr	rrmm	rrrr	rrrm	mrmm	
1	25.5	8.9	3.4	9.6	14.2	5.0	14.4	9.7	9.2	10
10	7.45	8.94	5.35	11.50	22.2	12.5	7.15	14.3	10.6	6

Таблица 4. Деформационно-прочностные характеристики полимеров

Образец, №	Полимер	χ , %	E , МПа	σ_T , МПа	ϵ_T , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$\epsilon_{ост}$, %
ПМЦ-I/МАО								
1	ПП	17	50	5.0	10	10	600	27
7	ПЭ	45	520			29	10	–
8	Сополимер (75 мол. % этилена)	8	6	1.3	46	5.5	730	26
ПМЦ-II/МАО								
11	ПП	Аморфный	2	0.7	144	<0.3	>1800	20
12	ПЭ		36	435	26.4	28	240	–
13	Сополимер (85 мол. % этилена)		26	55	5.4	27	19.5	700

Примечание. E – модуль упругости; σ_T и σ_p – напряжение при пределе текучести и разрушении; ϵ_T и ϵ_p – деформация при пределе текучести и разрушении; $\epsilon_{ост}$ – остаточная деформация после растяжения образца на 300% (отнесена к деформации растяжения).

В случае образца 11 с увеличением ϵ значение σ сначала растет до 0.7 МПа, после чего постепенно уменьшается. Разрушения образца не происходит даже при удлинении на 1800%. Все прочностные характеристики образца 11 значительно ниже, чем образца 1. Так, например, значения E и σ_T для образца 11 ниже соответствующих значений, найденных для образца 1, в 25 и 7 раз. По сво-

**Рис. 5.** Диаграммы растяжения образцов ПП и сополимеров пропилена и этилена. Кривые 1–4 соответствуют образцам 1, 11, 8, 13 (табл. 1).

им механическим характеристикам этот материал близок к каучукам.

ПЭ, полученный на ПМЦ-I, хрупко разрушается до начала пластического течения, в то время как ПЭ, синтезированный в присутствии ПМЦ-II, имеет предел текучести ($\sigma_T = 26.4$ МПа) и разрушается только при $\sigma_p = 240$.

Сополимеры пропилена и этилена (образцы 8 и 13), как и гомополимеры пропилена, являются эластомерами ($\epsilon_{ост} = 26$ и 70% соответственно). Однако влияние этилена на деформационное поведение сополимеров различно. При использовании ПМЦ-I введение в цепь ПП звеньев этилена приводит к понижению степени кристалличности χ и, как следствие, к уменьшению модуля упругости E образца 8 (от 50 до 6 МПа). Также уменьшаются значения σ_T (от 5 до 1.3 МПа) и σ_p (от 10 до 5.5 МПа).

При использовании катализатора ПМЦ-II образующийся сополимер 13 в отличие от аморфного гомополимера 11 является полукристаллическим продуктом ($\chi = 26$). Изменение морфологии полимера находит отражение в увеличении модуля упругости ($E = 55$ МПа). При этом значения σ_T и σ_p достигают 5.4 и 19.5 МПа соответственно. По

своим прочностным характеристикам этот сополимер приближается к ПП, полученному на ПМЦ-I, однако его эластичные свойства хуже, чем у образца 1 ($\epsilon_{\text{ост}} = 70\%$), а $T_{\text{пл}}$ значительно ниже (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированные нами новые дихлоридные комплексы титана ПМЦ-I и ПМЦ-II являются катализаторами гомо- и сополимеризации пропилена и этилена. По своей активности ПМЦ-II сопоставим с известными FI-катализаторами [10, 12, 13]. Активность ПМЦ-I в несколько раз ниже активности ПМЦ-II, однако этот катализатор обладает большей стереорегулирующей способностью. В то время как образец ПП, полученный в присутствии ПМЦ-II, – сравнительно низкомолекулярный аморфный полимер, образец, синтезированный с использованием ПМЦ-I, является высокомолекулярным полукристаллическим продуктом с $T_{\text{пл}} = 150\text{--}157^\circ\text{C}$. Такие результаты оказались неожиданными, поскольку не согласуются с известными представлениями о строении активных центров и механизме полимеризации α -олефинов на МЦ-катализаторах [33], а также о влиянии геометрического окружения атома металла на стереоспецифичность этой реакции. Как было показано в работах [12, 34], атом металла в ПМЦ-I имеет тетраэдрическое, а в ПМЦ-II – октаэдрическое окружение. Из этого следует, что стерически менее нагруженные активные центры ПМЦ-I должны быть менее стереоспецифическими. Полученные данные указывают на принципиальные различия в строении активных центров МЦ- и ПМЦ-катализаторов и механизме полимеризации олефинов с использованием каталитических систем на их основе. Исследования в этом направлении будут продолжены.

Авторы благодарны К.П. Брылякову за анализ образцов методом спектроскопии ЯМР ^{13}C , А.Н. Щеголихину – за исследования полимеров методами ИК-спектроскопии и ДСК, Д.П. Шашкину – за съемку рентгеновских дифрактограмм, А.О. Баранову и В.А. Оптову – за исследование деформационно-прочностных свойств полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-81036-Бел_а, 06-03-33038-а и 06-03-08172-офи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beyond-Metallocenes: Next Generation Polymerization Catalysts / Ed. by Patil O.F., Hlatky G.G. Washington D.C.: Am. Chem. Soc., 2003.
2. Fujita T., Tohi Y., Mitani M., Saito J., Nitabaru M., Sugi K., Makio H., Tsutsui T. Eur. pat. 874005. 1998.
3. Mitani M., Yoshida Y., Mohri J., Tsuru K., Ihii S., Kojima S., Matsugi T., Saito J., Matsukawa N., Matsui S., Tanaka H., Kashiwa N., Fujita T. WO pat. 55231 A1. 2001.
4. Gibson V.C., Spitzmesser S.K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 1. P. 283.
5. Makio H., Kashiwa N., Fujita T. // Adv. Synth. Catal. 2002. V. 344. № 9. P. 447.
6. Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart M. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1169.
7. Mitani M., Saito J., Ishii S.-I., Nakayama Y., Makio H., Fujita T. // The Chemical Record. 2004. V. 4. № 3. P. 137.
8. Nakayama Y., Hideki H., Sonobe Y., Fujita T. // J. Molec. Catal. A. 2004. V. 213. P. 141.
9. Иванчев С.С., Трунов В.А., Рыбаков В.Б., Альбов Д.В., Рогозин Д.Г. // Докл. РАН. 2005. Т. 404. № 1. С. 57.
10. Yada K., Tsuji M., Johoji H., Hosoda S. // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis / Ed. by Terano M., Shiono T. Tokio: Technology and Education Publ., 2002. С. 327.
11. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 57.
12. Гагиева С.Ч., Сухова Т.А., Савинов Д.В., Оптов В.А., Бравая Н.М., Белоконов Ю.Н., Бульчев Б.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. V. 52. № 5. С. 1605.
13. Гагиева С.Ч., Сухова Т.А., Савинов Д.В., Тускаев В.А., Бравая Н.М., Белоконов Ю.Н., Бульчев Б.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. Т. 54. № 10. С. 2605.
14. Mason A.F., Coates G. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 50. P. 16326.
15. Mitani M., Furuyama R., Mohri J.I., Saito J., Ishii S., Terao H., Kashiwa N., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 27. P. 7888.
16. Gottwald K., Seebach D. // Tetrahedron. 1999. V. 55. № 3. P. 723.
17. Moharram S.M., Hirai G., Koyama K., Oguri H., Hirata M. // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. № 11. P. 6669.

18. Органикум. М.: Мир, 1992. Т. 2.
19. *Skar Merete L., Svendsen John S.* // *Tetrahedron*. 1997. V. 53. № 51. P. 17425.
20. *Lygo B.* // *Tetrahedron Lett.* 1999. V. 40. № 4. P. 1389.
21. *Rishina L.A., Kissin Y.V., Dyachkovsky F.S.* // *Eur. Polym. J.* 1976. V. 12. № 10. P. 727.
22. *Kissin Yu.V.* *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*. New York: Springer, 1985.
23. *Kissin Yu.V.* // *Advances in Polym. Sci.* 1974. V. 15. P. 92.
24. *Soga K., Shiono T., Doi Yo.* // *Polym. Bul.* 1983. № 10. P. 168.
25. *Kakugo M., Naito Yu., Mizunumo K., Miyatake T.* // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 4. P. 1150.
26. *Turner-Jones A., Aizewood J.M., Beckert D.R.* // *Makromol. Chem.* 1964. B. 75. № 1. S. 134.
27. *Turner-Jones A.* // *Polymer*. 1971. V. 12. № 8. P. 487.
28. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* *Рентгенография полимеров*. Л.: Химия, 1972.
29. *Цветкова В.И., Недорезова П.М., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Дубникова И.Л., Оптов В. А.* // *Высокомолек. соед. А*. 1997. Т. 39. № 3. С. 389.
30. *Quevedo-Sanchez B., Nimmons J.F., Coughlin E.B., Henson M.A.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 13. P. 4306.
31. *Тарутина А.И., Позднякова Ф.О.* *Спектральный анализ полимеров*. Л.: Химия, 1986.
32. *Corrigan J.F., Collins S.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
33. *Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. P. 1143.
34. *Seebach D., Beck A.K., Imwinkelried R., Roggo S., Wonnacott A.* // *Helv. Chim. Acta*. 1987. V. 70. P. 954.

Homo- and Copolymerization of Propylene and Ethylene in the Presence of Titanium Dichloride Complexes with Dioxolane Dicarboxylate and Bis(difurylmethanephenoxyimine) Ligands

**L. A. Rishina^a, N. M. Galashina^a, S. Ch. Gagieva^b, V. A. Tuskaev^b,
B. M. Bulychev^b, and Yu. N. Belokon^c**

^a *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b *Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

^c *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru*

Abstract—The polymerization of propylene and ethylene and the copolymerization of these olefins with post-metallocene catalysts [(4*R*,5*R*)-2,2-dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(perfluorophenyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol]titanium(IV) dichloride and bis{N-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-4-[bis(5-methyl-2-furyl)methyl]aniline}titanium(IV) dichloride) have been studied. The polymerization of propylene and its copolymerization with ethylene have been carried out in a liquid monomer, while the polymerization of ethylene has been performed in toluene at the constant concentration of the monomer. Polymethylaluminumoxane has been used as a cocatalyst. The activity of the catalysts in the polymerization of propylene and ethylene at 50°C is ~10 and ~45 kg PP/mol Ti h mol C₃H₆/l and 178.5 and 2700 kg PE/mol Ti h mol C₂H₄/l, respectively. It has been established that, in the copolymerization of propylene with ethylene, the active sites of both catalysts selectively polymerize ethylene. The resulting copolymers have the block structure ($r_1r_2 = 4.6$); as a result, the crystalline phase of polyethylene is formed in them. Polypropylene and propylene-ethylene copolymers are elastomeric materials. Polypropylene samples synthesized with [(4*R*,5*R*)-2,2-dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(perfluorophenyl)-1,3-dioxolane-4,5-dimethanol]titanium(IV) dichloride demonstrate a high melting point (150–157°C) in combination with good elastic properties. Polyethylene is a linear polymer with the degree of crystallinity varying from 37 to 45% and a melting point of 133–134°C. The mechanical properties of the polymers and copolymers have been investigated.

УДК 541.64:535.5

ЭФФЕКТЫ МАКСВЕЛЛА И КЕРРА В РАСТВОРАХ ЛИНЕЙНЫХ ДЕНДРИТНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

© 2008 г. Н. В. Цветков*, Л. Н. Андреева**, С. В. Бушин**,
Н. В. Гирбасова***, А. Ю. Билибин***

*Санкт-Петербургский государственный университет.
Физический факультет

198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***Санкт-Петербургский государственный университет.
Химический факультет

198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Методами двойного лучепреломления в потоке, а также равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления исследованы образцы линейных дендритных полимеров первой и второй генераций. Боковые дендроны присоединены к основной полимерной цепи бензамидными группировками и содержат длинные гексилосикарбонильные концевые фрагменты. Проведен детальный анализ оптических, динамических и дипольно-конформационных характеристик исследованных макромолекул. Установлено, что макромолекулы дендритных полимеров с дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты обладают постоянным дипольным моментом и переориентируются во внешних электрических и гидродинамических полях по механизму крупномасштабного вращения. Введение жестких бензамидных фрагментов существенно увеличивает равновесную жесткость, оптическую анизотропию и дипольный момент мономерных звеньев дендритных макромолекул. Детально проанализирована роль эффектов микро- и макроформы в формировании оптических характеристик изученных макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к исследованию дендритных макромолекул обусловлен необходимостью развития общих фундаментальных представлений о свойствах гиперразветвленных полимерных структур, а также возможностями дальнейшей модификации их поверхности различными функциональными группами, что дела-

ет эти объекты перспективными с точки зрения их практического применения. Результаты исследований линейных дендронизованных полимеров показали, что свойства их макромолекул существенно зависят от номера генерации боковых дендритных заместителей [1–3], однако роль структуры самих дендронов в формировании характеристик дендритных макромолекул изучена явно недостаточно. Нами выполнены систематические исследования линейных полиакрилатов с боковыми дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты [4–9]. Отличительная особенность

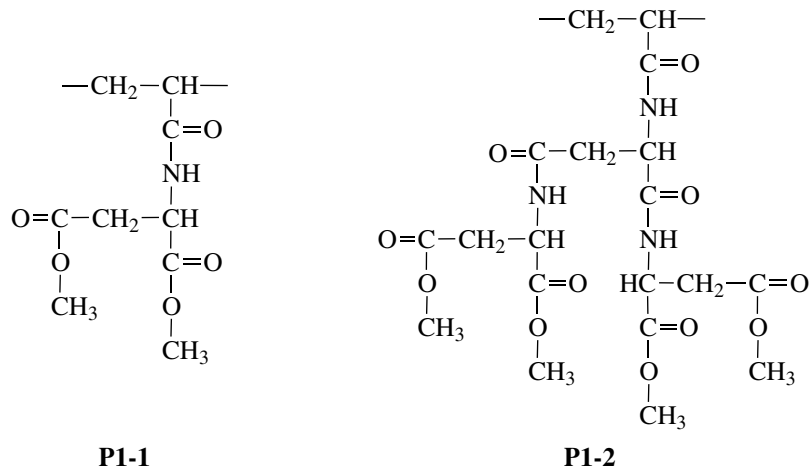
¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: ntsvet@mail.wplus.net (Цветков Николай Викторович).

этих дендритных полимеров – значительное количество водородных связей между боковыми заместителями, что обуславливает необычное сочетание сравнительно невысокой равновесной

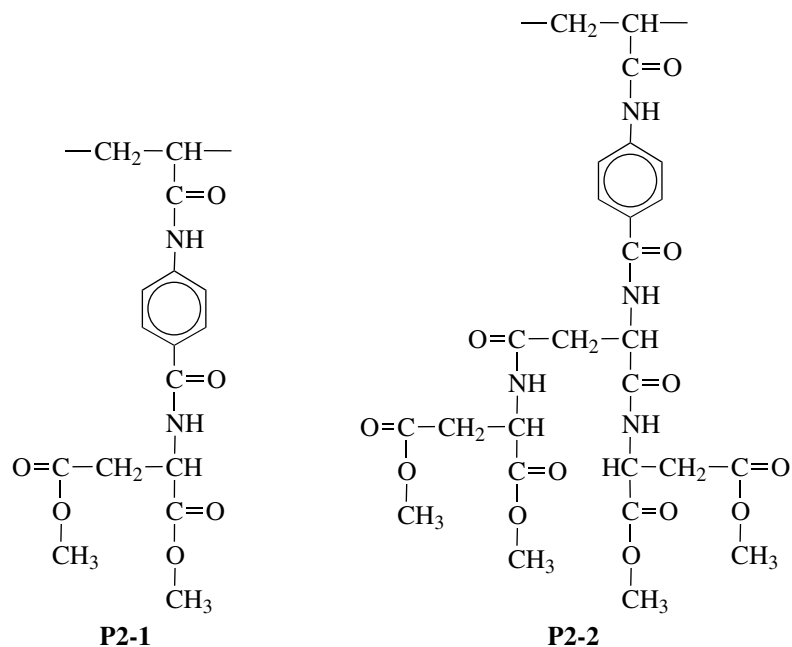
жесткости их макромолекул со значительной кинетической жесткостью.

Ранее [4, 5] были изучены дендритные полимеры серии P1 первой и второй генераций



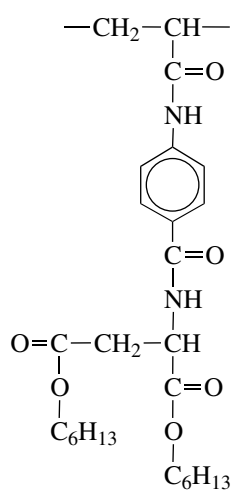
Затем [6] исследовали полимеры серии P2 первой и второй генерации, отличающиеся от P1 вве-

дением жестких бензамидных фрагментов в боковые заместители.

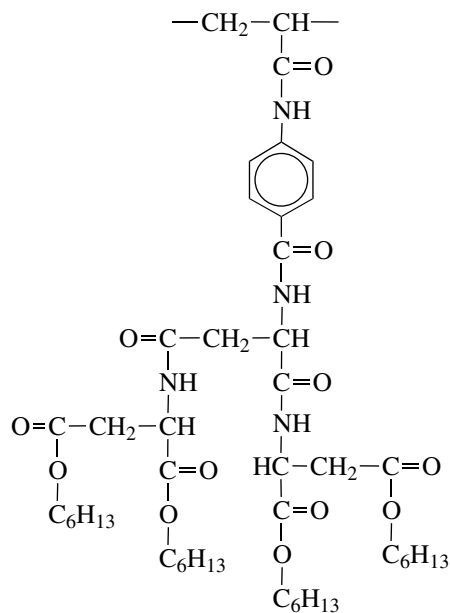


В работе [9] нами исследованы гидродинамические свойства полимеров серии P3, содержащих

в боковых дендритных заместителях длинные концевые алифатические группы C₆H₁₃.



P3-1



P3-2

Введение гексилосикарбонильных групп не только увеличило разветвленность макромолекул, но и существенно улучшило растворимость полимеров. Это позволило изучить полимеры серии P3 первой и второй генераций (P3-1 и P3-2) не только в дихлоруксусной кислоте (ДХУК) + 0.3 M LiCl, но и в бромформе.

В настоящей работе полимеры серии P3 исследованы методами динамического двойного лучепреломления (эффект Максвелла) и равновесного и неравновесного электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра). Подчеркнем, что перечисленные методики являются уникальными, а анализ с их помощью оптических, конформационных и дипольных параметров полимерных молекул осуществляется лишь в ряде отечественных лабораторий. Вместе с тем в сочетании с методами молекулярной гидродинамики они позволяют более детально охарактеризовать свойства индивидуальных макромолекул в растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Динамическое двойное лучепреломление в потоке (эффект Максвелла) изучали в динамометре с внутренним ротором диаметром 3 и высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повыше-

ния чувствительности [10] и He-Ne-лазером в качестве светового источника (длина волны $\lambda = 6328$ нм). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$. Динамическое ДЛП изучали при 24°C, применяя принудительное водяное термостатирование прибора; равновесное и неравновесное ЭДЛ исследовали в прямоугольно-импульсных [11] и синусоидально-импульсных [12] электрических полях. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [10, 13]. Источником света служил He-Ne-лазер (длина световой волны $\lambda = 632.8$ нм). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двойное лучепреломление в потоке

Анизотропия цепной молекулы определяется [10] оптической поляризуемостью сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и степенью ее свернутости h/L

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_i = (3/5)(\alpha_1 - \alpha_2)(h^2/AL)/[1 - (2/5)h^2/L^2], \quad (1)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – разность поляризуемостей сегмента, h – расстояние между концами цепи, A – длина

Таблица 1. Показатели преломления и инкременты для исследованных систем

Полимер	Растворитель	n_s	dn/dc
P3-1	Бромформ	1.586	-0.054
	ДХУК + 0.3 М LiCl	1.468	0.064
P3-2	Бромформ	1.586	-0.079
	ДХУК + 0.3 М LiCl	1.468	0.039

статистического сегмента, L – контурная длина цепи. Сегментная анизотропия макромолекулы ($\alpha_1 - \alpha_2$) определяется разностью поляризуемостей мономерного звена ($a_{\perp} - a_{\parallel}$) в параллельном и перпендикулярном направлениях цепи и числом мономерных звеньев S в сегменте Куна ($\alpha_1 - \alpha_2$) = $(a_{\perp} - a_{\parallel})S$, $S = A/\lambda$ (λ – длина мономерного звена).

Если показатель преломления растворителя n_s отличается от показателя преломления растворенного в нем полимера n_k , необходимо учитывать дополнительные анизотропии, обусловленные оптическим взаимодействием отдельных участков макромолекулы.

Анизотропия макроформы цепной молекулы определяется формулой

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = [(n_k^2 - n_s^2)/(4\pi n_s \rho N_A)^2](M^2/V)(L_2 - L_1) \quad (2)$$

(ρ – плотность сухого полимера, M – его молекулярная масса, V – объем, занимаемый макромолекулой в растворе, $(L_2 - L_1)$ – параметр, зависящий от асимметрии формы макромолекулы).

кулой в растворе, $(L_2 - L_1)$ – параметр, зависящий от асимметрии формы макромолекулы).

Анизотропия микроформы имеет вид

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_{fs} = 3/5[(n_k^2 - n_s^2)/(4\pi n_s)^2] \times (M_A/\rho N_A)(h^2/AL)(L_2 - L_1)_s \quad (3)$$

Здесь M_A – молекулярная масса сегмента, $(L_2 - L_1)_s$ – параметр, зависящий от асимметрии сегмента.

Динамическое ДЛП изучали для P3-1 и P3-2 в бромформе и в ДХУК с добавлением LiCl. Необходимо отметить следующие обстоятельства. Во-первых, исследования проводили в растворителях, в которых показатели преломления n_s и n_k различаются. В табл. 1 приведены показатели преломления n_s и значения (средние по образцам) инкремента показателя преломления dn/dc для P3-1 и P3-2. Во-вторых, для изученных образцов характерны весьма большие ММ и массы статистических сегментов [9]. Эти обстоятельства не позволяют пренебречь вкладом эффектов макро- и микроформы в оптическую анизотропию цепной молекулы.

На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены экспериментальные зависимости двойного лучепреломления в потоке Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$, где g – градиент скорости потока, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя для ряда растворов P3. Тот факт, что в области малых сдвиговых напряжений эти зависимости являются линейными и проходят через начало координат, свидетельствует о молекулярной дисперсности исследованных растворов. Оптические коэффициенты сдвига $\Delta n/\Delta\tau$, полученные из наклонов прямых на рис. 1, отрицательны и велики по абсолютной величине. В табл. 2 приведены значения оптического коэффициента сдвига $\frac{[n]}{[\eta]} = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n/\Delta\tau)$ для образцов P3-1 и P3-2 в бромформе и ДХУК + 0.3 М LiCl.

Для систем, в которых показатели преломления n_k и n_s различаются, оптический коэффициент сдвига $[n]/[\eta]$ представляется в виде суммы трех членов [10]

$$[n]/[\eta] = [n]_i/[\eta] + [n]_{fs}/[\eta] + [n]_f/[\eta] \quad (4)$$

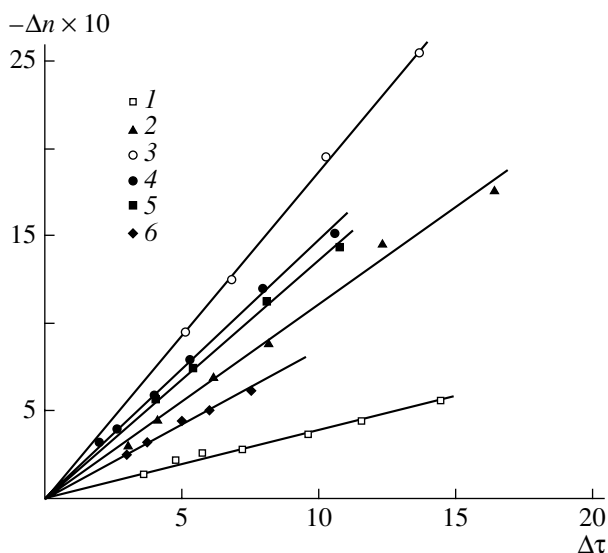


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для P3-2-1 в бромформе (1), а также P3-1-6 (2), P3-2-4 (3–5) и P3-2-6 (6) в ДХУК + 0.3 М LiCl. $c \times 10^2 = 0.94$ (1), 0.32 (2), 1.0 (3), 0.75 (4), 0.38 (5) и 0.25 г/см³ (6).

Таблица 2. Молекулярные динамо- и электрооптические характеристики P3-1 и P3-2 в бромформе и ДХУК + 0.3 М LiCl

Образец, №	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	Z	$[n]/[\eta] \times 10^{10}, \text{ см}^2/\text{Г}$		$\tau \times 10^6, \text{ с}$	F	$K \times 10^{10}, \text{ Г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$	
			бромформ	ДХУК + 0.3 М LiCl			бромформ	
Полимер P3-1								
1*	3893	8445	-36		80	1.38		-50
2	1099	2384	-46.6	-100	63	0.39		-145
3	937	2033	-40		76	0.24		-146
4	597.1	1295	-46.2	-100	48	0.19		-91
5	585.4	1270	-40		25	0.35		-100
6	390	846	-	-111	36	0.12		-87
7	129.7	281	-21		6.3	0.10		-23
Полимер P3-2								
1	1056	1229	-35.2	-120	32	0.21		-57
2	763.8	889	-16.6		22.5	0.18		-53
3	733.1	853	-34		28	0.13		-53
4	544.9	634	-26	-117				
5	510.8	595	-43.3		16	0.16		-51
6	89.4	104		-86	9.2	0.03		-28
7	30.5	36						-3.6

* Растворитель диоксан.

Таблица 3. Асимметрия и масса сегментов P3-1 и P3-2 [9]

Полимер	Растворитель	$A \times 10^8, \text{ см}$	$d \times 10^8, \text{ см}$	A/d	$A \times 10^8, \text{ см}$	$d \times 10^8, \text{ см}$	A/d	$M_A \times 10^{-3}$	
		ЧМ			ОМ			ЧМ	ОМ
P3-1	Бромформ	100	23	4.35				18.96	
	ДХУК + 0.3 М LiCl	180	36	5				34.1	
P3-2	Бромформ	70	50	1.4	104	74	1.4	24.4	58.0
	ДХУК + 0.3 М LiCl	140	70	2	250	75	3.3	48.8	139.5

Примечание. ЧМ – червеобразная модель, ОМ – обобщенная модель.

Первое слагаемое – вклад, обусловленный собственной оптической анизотропией молекул $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$, второй и третий члены характеризуют вклады, вносимые анизотропиями микро- и макроформы соответственно.

Если цепь достаточно свернута ($h \ll L$) и не деформирована, то множитель $h^2/AL = \langle h^2 \rangle / AL$ в уравнениях (1) и (3) равен единице. Первое и второе слагаемые в формуле (4) могут быть представлены в виде [10]

$$\frac{[n]_i}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s}(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5)$$

(T – температура, k – постоянная Больцмана), и

$$\frac{[n]_{fs}}{[\eta]} = \frac{(n_s^2 + 2)^2 (n_k^2 - n_s^2)}{180\pi RT n_s^3 \rho} M_A (L_2 - L_1)_s, \quad (6)$$

Значения M_A получены в работе [9]. Для определения параметра асимметрии сегмента $(L_2 - L_1)_s$

Таблица 4. Вклады эффектов макро- и микроформы в наблюдаемое ДДЛП

Полимер	Растворитель	[η], дл/г	[n]/[η] $\times 10^{10}$, см ² /г (эксперимент)	[n] _f /[η] $\times 10^{10}$, см ² /г	[n] _{fs} /[η] $\times 10^{10}$, см ² /г		[n]/[η] _i $\times 10^{10}$, см ² /г	
					ЧМ	ОМ	ЧМ	ОМ
P3-1-2	Бромформ	0.59	-46.6	7.35	18.0		-72.0	
P3-1-3	»	0.51	-40	7.3	18.0		-65.3	
P3-1-4	»	0.41	-46.2	5.7	18.0		-70.0	
P3-1-2	ДХУК + 0.3 M LiCl	1.3	-100	4.3	32.8		-137.1	
P3-1-4	То же	0.60	-100	3.6	32.8		-136.4	
P3-1-6	»	0.78	-111	1.8	32.8		-145.6	
P3-2-1	Бромформ	0.17	-35.2	38.0	11.8	28.5	-85	-101.7
P3-2-2	»	0.14	-16.6	33.0	11.8	28.5	-61.4	-78.1
P3-2-3	»	0.13	-34	32.9	11.8	28.5	-78.7	-95.4
P3-2-4	»	0.14	-26	23.5	11.8	28.5	-61.3	-78
P3-2-5	»	0.13	-43.3	23.8	11.8	28.5	-78.9	-95.6
P3-2-1	ДХУК + 0.3 M LiCl	0.49	-120	4.2	10.0	42.5	-134.2	-167
P3-2-4	То же	0.43	-117	1.8	10.0	42.5	-128.8	-161.3

мы воспользовались формулой (5.24) из работы [10] и результатами конформационных исследований [9], которые приведены в табл. 3. Как следует из анализа гидродинамических данных в рамках червеобразной и обобщенной [14] моделей, осевое отношение сегмента A/d для P3-2 существенно меньше, чем для P3-1, и в бромформе, и в кислотном растворителе.

Третье слагаемое в уравнении (7) – величина эффекта макроформы – представляется соотношением

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{0.058\Phi(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2 M}{\pi r^2 N_A R T n_s^3 [\eta]} \quad (7)$$

Характерной особенностью эффекта макроформы является зависимость от ММ полимера. Значение коэффициента Флори Φ , входящего в формулу (7), равное 1.5×10^{23} , было определено из молекулярных характеристик наиболее высокомолекулярных фракций, исследованных в работе [9].

Соотношения (5)–(7) применимы, как указывалось выше, для свернутых цепей, подчиняющихся гауссовой статистике.

В табл. 4 приведен вклад эффектов макро- и микроформы для наиболее высокомолекуляр-

ных фракций образцов, вычисленный по соотношениям (6) и (7). Для P3-2, гидродинамические данные которого обсуждались в работе [9] с использованием червеобразной и обобщенной моделей, вклад $[n]_{fs}/[\eta]$ вычислен для этих двух моделей. Как следует из табл. 4, вклад $[n]_f/[\eta]$ и $[n]_{fs}/[\eta]$ достаточно велик (особенно это касается $[n]_{fs}/[\eta]$) и соизмерим с общим эффектом. Это объясняется прежде всего значительной массой статистического сегмента M_A .

В табл. 5 приведены оптические характеристики полимеров P3-1 и P3-2 (средние для наиболее высокомолекулярных образцов), которые получены с учетом оптического дальнего- и ближнего действия. Здесь же для сравнения представлены аналогичные данные, полученные ранее для P1-1, P1-2, P2-1 и P2-2 (структура этих полимеров показана выше). Из таблицы следует, что введение жестких бензамидных фрагментов в P2 и в P3 между основной цепью и боковым дендромом приводит к резкому (в десятки раз) изменению оптических характеристик макромолекулы по сравнению с P1. Равновесная жесткость при этом увеличивается, но не столь значительно.

Сопоставление результатов, полученных для P2 и P3, показывает, что удлинение концевых групп в P3 приводит к увеличению $[n]_i/[\eta]$ и, следовательно, анизотропии статистического сег-

Таблица 5. Оптические свойства P3-1, P3-2, P2-1 и P2-2 в различных растворителях

Полимер	Растворитель	$[n]/[\eta]_i \times 10^{10}$, см ² /г	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см ³	S	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times 10^{25}$, см ³
P3-1	Бромформ	-64	-790	40	-19.8
	ДХУК + 0.3 М LiCl	-140	-1730	72	-24.0
P3-2	Бромформ	-73	-860	28	-30.7
		-90*	-1060*	67*	-15.8*
P3-2	ДХУК + 0.3 М LiCl	-132	-1620	56	-28.9
		-164*	-2025*	160*	-12.6*
P2-1	<i>o</i> -Толуидин	-28	-320		
P2-2	»	-60	-690		
P1-1	Диоксан	-2.0	-25	12.5	-2
P1-2	»	-2.5	-30	18	-2.5

* При вычислении использованы результаты интерпретации гидродинамических исследований [9] с применением обобщенной модели [14].

мента. Для ответа на вопрос, чем это обусловлено, повышением равновесной жесткости или увеличением анизотропии мономерного звена, необходима прежде всего независимая количественная оценка параметров равновесной жесткости. К сожалению, для серии P2 такие данные нам получить не удалось [6].

При переходе от первой генерации дендрона (P3-1) ко второй (P3-2) оптическая анизотропия мономерного звена $(a_{\perp} - a_{\parallel}) = (\alpha_1 - \alpha_2)/S$ для червеобразной модели становится более отрицательной как в бромформе, так и в кислотном растворителе.

Применение обобщенной модели для оценок равновесной жесткости (параметра S) из гидродинамических данных для P3-2 привело к двукратному уменьшению абсолютных значений $(a_{\perp} - a_{\parallel})$ в обоих растворителях по сравнению с $(a_{\perp} - a_{\parallel})$ для червеобразной модели. Вклад бокового дендрона в оптическую анизотропию цепи определяется углом между оптической осью дендрона и направлением роста основной цепи. Обобщенная модель предполагает нарушение плоского строения основной цепи, что может приводить к спирализации максимально вытянутой конформации цепи и соответственно к иному углу ориентации оптической оси дендрона относительно направления основной цепи по сравнению с плоской *транс*-цепью.

Неравновесное электрическое двойное лучепреломление

Исследование неравновесного ЭДЛ проведено для P3-1 и P3-2 в бромформе и для образца полимера P3-1-1 в неполярном растворителе – диоксане. Результаты, полученные методом неравновесного эффекта Керра, иллюстрирует рис. 2, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности синусоидально импульс-

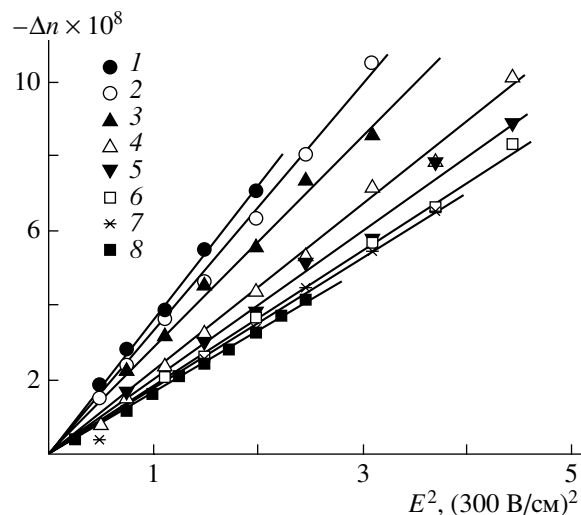


Рис. 2. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности синусоидально-импульсного поля E^2 для образца 7 полимера P3-1 в бромформе при частоте $\nu = 8$ (1), 13 (2), 21 (3), 50 (4), 100 (5), 200 (6), 600 кГц (7) и растворителя на тех же частотах (8). Концентрация раствора $c = 1.29 \times 10^{-2}$ г/см³.

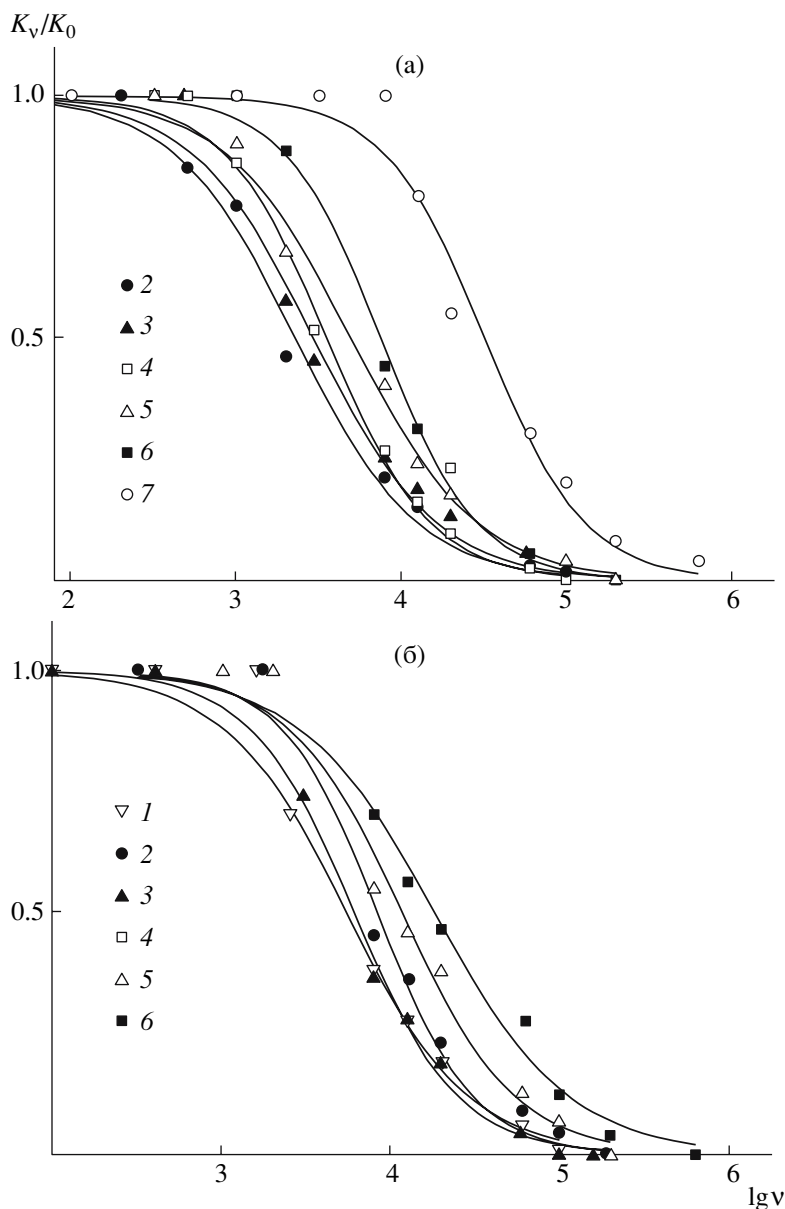


Рис. 3. Дисперсионные зависимости ЭДЛ для P3-1 (а) и P3-2 (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

ного поля E^2 для образца 7 полимера P3-1. Как видно, зависимости носят линейный характер, что указывает на выполнение закона Керра. Наклон экспериментальных зависимостей уменьшается с ростом частоты синусоидально-импульсного поля, приближаясь к таковому для растворителя, что указывает на дисперсию ЭДЛ в растворах полимера в радиочастотном диапазоне. Аналогичные зависимости наблюдались нами и для всех других изученных полимеров. Это позволяет определить удельную постоянную Керра K_v поли-

мера при фиксированной частоте синусоидально-го поля ν по соотношению

$$K_v = \frac{\Delta n_\nu}{cE^2} \quad (8)$$

Здесь Δn_ν – ЭДЛ, вносимое полимером на частоте ν , c – концентрация раствора, E – напряженность электрического поля.

На рис. 3 представлены дисперсионные зависимости для полимеров P3-1 и P3-2. Видно, что

дисперсионные зависимости спадают практически до нуля с ростом частоты электрического поля и смещаются в область низких частот при увеличении ММ полимеров. Такие особенности дисперсионных зависимостей характерны для полимеров, макромолекулы которых ориентируются в электрических полях в основном по механизму крупномасштабного вращения.

По полученным дисперсионным зависимостям были определены времена релаксации τ , которые представлены в табл. 2. Для количественного анализа времена релаксации сопоставлены с молекулярной массой полимеров M , их характеристической вязкостью $[\eta]$ и вязкостью растворителя η_0 с использованием соотношения [10, 13]

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT, \quad (9)$$

где $D_r = 1/2\tau$ – коэффициент вращательной диффузии макромолекул. Это позволило вычислить значения модельного коэффициента F , характеризующего конформацию макромолекул. Значения F также представлены в табл. 2. Для большинства образцов они лежат в пределах, предсказываемых теорией для кинетически жестких молекул или частиц, ориентирующихся в электрическом поле по крупномасштабному механизму.

Следует отметить, что изученные дендритные макромолекулы содержат полярные группировки лишь в боковых разветвленных заместителях. При этом возникает вопрос: имеет ли макромолекула постоянный (в отсутствие электрического поля) дипольный момент или он возникает лишь в присутствии электрического поля за счет локальной переориентации полярных группировок в макромолекуле. Для ответа на данный вопрос для образца 1 полимера РЗ-1 в неполярном диоксане мы исследовали не только дисперсию ЭДЛ, но и спад двулучепреломления при выключении электрического поля, что позволило определить время свободной релаксации макромолекул. Это время ($\tau_0 = (32 \pm 10) \times 10^{-6}$ с) оказалось в 2.5 раза меньше времени дисперсионной релаксации τ , что хорошо согласуется с теоретическим значением, равным трем для жестких полярных молекул. Тот факт, что отношение времен релаксации оказалось несколько меньше теоретического, по-видимому, связан с проявлением кинетической гибкости макромолекул при столь высоких сте-

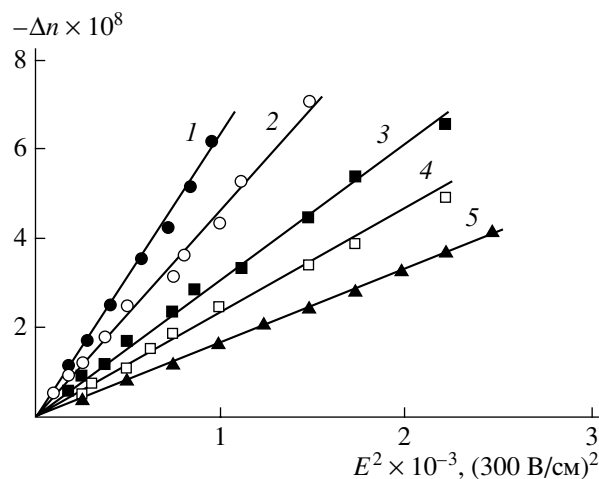


Рис. 4. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для образца 5 полимера РЗ-2 в бромформе при концентрации раствора $c \times 10^2 = 0.89$ (1), 0.6 (2), 0.34 (3) и 0.17 г/см³ (4); 5 – зависимость для бромформе.

пенях полимеризации, на что указывает также большая величина модельного коэффициента F . Вместе с тем следует подчеркнуть, что приведенный выше результат однозначно свидетельствует о наличии у разветвленных макромолекул с дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты постоянного дипольного момента.

Равновесное электрическое двойное лучепреломление

Результаты, полученные методом равновесного эффекта Керра, иллюстрирует рис. 4, на котором представлены зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для образца 5 полимера РЗ-2 при различных концентрациях с раствора. Как видно, зависимости носят линейный характер, что указывает на выполнение закона Керра и позволяет определить удельные постоянные Керра K_c полимеров в растворах по формуле

$$K_c = (\Delta n_{\text{раствор}} - \Delta n_{\text{растворитель}})/cE^2, \quad (10)$$

где $\Delta n_{\text{раствор}}$ и $\Delta n_{\text{растворитель}}$ – ЭДЛ раствора и растворителя соответственно. Для всех изученных образцов удельные постоянные Керра не проявляли монотонной концентрационной зависимости, поэтому характеристические значения константы Керра $K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c$ получены усреднением

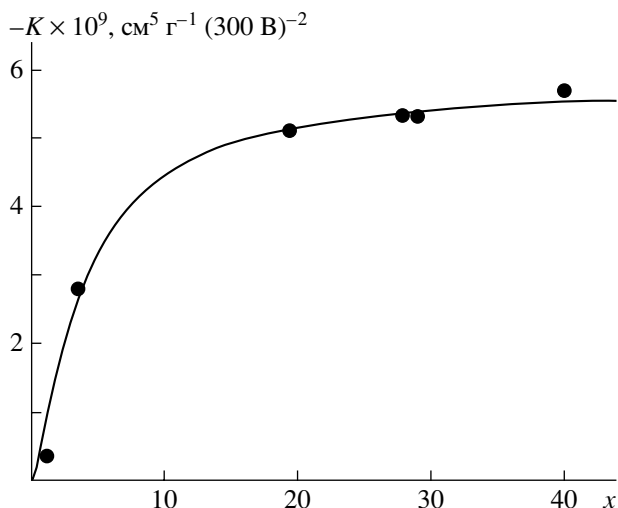


Рис. 5. Зависимость постоянной Керра K от приведенной длины цепи x для полимера P3-2. Точки – экспериментальные данные, кривая – теоретическая зависимость, рассчитанная по соотношению (11).

величин K_c при различных c . Значения K для изученных полимеров также представлены в табл. 2.

Константы Керра полимеров возрастают при увеличении ММ, что типично для кинетически жестких макромолекул. Экспериментальная зависимость константы Керра K от ММ для P3-2 представлена на рис. 5. Эту зависимость следует сопоставить с теоретической кривой для кинетически жестких червеобразных молекул, задаваемой соотношением [10, 13]

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3f_1^2(x)}{5f_2(x)} \left[1 - 0.6 \text{tg}^2 \vartheta \frac{f_1(x)}{f_2(x)} \right] \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} \quad (11)$$

Здесь ϑ – угол между дипольным моментом мономерного звена μ_0 и направлением роста модельной цепи; $\langle h^4 \rangle$ и $\langle h^2 \rangle$ – четвертый и второй моменты функции распределения по длине векторов h , соединяющих концы персистентной цепи, K_∞ – предельное значение константы Керра в гауссовой области, определяемое выражением

$$K_\infty = (PQ)^2 2\pi N_A (n^2 + 2)^2 S^2 \Delta a \frac{\mu_{0\parallel}^2}{135n(kT)^2 M_0}, \quad (12)$$

где P и Q – множители внутреннего поля по Онзагеру, n – показатель преломления раствора, S – число мономерных звеньев в сегменте Куна, Δa и

M_0 – оптическая анизотропия и ММ мономерного звена полимера.

Теоретическая кривая наилучшим образом описывает экспериментальные данные при следующих значениях параметров: $K_\infty = -59 \times 10^{-10} \text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{В})^{-2}$, $\vartheta = 0$ и $\lambda/a = 0.033$. Как уже указывалось выше, при описании конформационных и гидродинамических свойств макромолекул полимера P3-2 в растворах предпочтительной является модель обобщенной червеобразной цепи [14]. Подставляя величину проекции мономерного звена в направлении роста цепи $\lambda = 1.56 \times 10^{-8} \text{см}$, найденную ранее [9] для этого полимера в рамках указанной модели, получим персистентную длину $a = 47 \times 10^{-8} \text{см}$. Эта величина хорошо соответствует значению $a = 53 \times 10^{-8} \text{см}$, полученному методами молекулярной гидродинамики, и является дополнительным аргументом в пользу использования модели обобщенной червеобразной цепи при описании молекулярных характеристик полимера P3-2.

Тот факт, что для наиболее высокомолекулярного образца полимера P3-1 исследования ЭДЛ и ДЛП проведены в неполярном растворителе диоксане, позволил вычислить продольную составляющую дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ в направлении роста цепи. Она оказалась равной $\mu_{0\parallel} = 2.3 \text{Д}$, что существенно превышает значение $\mu_{0\parallel} = 0.8 \text{Д}$, полученное ранее [7] для полимера P1-1. Таким образом, введение жестких бензамидных фрагментов в боковые дендритные заместители существенно увеличивает не только равновесную жесткость, но и дипольный момент дендритных макромолекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя результаты настоящей работы и выполненных ранее исследований, можно сделать ряд обобщающих выводов. Структура боковых дендронов наряду с номером их генерации определяет конформационные, гидродинамические, оптические и дипольные характеристики гиперразветвленных макромолекул. Введение жестких бензамидных фрагментов в боковые дендритные заместители существенно увеличивает равновесную жесткость, анизотропию оптической поляризуемости и дипольный момент дендритных макромолекул. Конформация основной цепи полимера P3-2 в состоянии наибольшей вы-

тянутости макромолекул не является плоской и наилучшим образом может быть описана с использованием модели обобщенной червеобразной цепи. Исследованные полимеры проявляют во внешних полях значительную кинетическую жесткость в растворителях, не нарушающих внутримолекулярные водородные связи. Дендритные макромолекулы с дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты обладают постоянным дипольным моментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32601, 06-03-32296).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neubert I., Amoulong-Kirstein E., Schlutter A.D., Dautzenberg H. // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1996. V. 17. P. 517.
2. Лезов А.В., Мельников А.Б., Филиппов С.К., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Михайлова М.Е., Рюмцев Е.И. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 3. С. 508.
3. Ouali N., Mery St., Skoulios A., Noirez L. // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 16. P. 6185.
4. Бушин С.В., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 6. С. 1008.
5. Бушин С.В., Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Иванова В.О., Безрукова М.А., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 2. С. 315.
6. Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Билибин А.Ю., Цветков Н.В. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 8. С. 1516.
7. Цветков Н. В., Иванова В.О., Ксенофонтов И. В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 2. С. 253.
8. Билибин А.Ю., Гирбасова Н.В., Мацук А.В., Мизунова И.И., Мухина И.В., Егорова Г.Г., Алябьева В.П., Андреева Л.Н., Бушин С.В. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 4. С. 581.
9. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Безрукова М.А., Алябьева В.П., Цветков Н.В., Билибин А.Ю. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 7. С. 1257.
10. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
11. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 25. № 6. С. 1327.
12. Лезов А.В., Цветков Н.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
13. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
14. Yamakawa H., Fujii M. // *Macromolecules.* 1973. V. 6. № 3. P. 407.

Maxwell and Kerr Effects in Solutions of Linear Dendritic Macromolecules

N. V. Tsvetkov^a, L. N. Andreeva^b, S. V. Bushin^b, N. V. Girbasova^c, and A. Yu. Bilibin^c

^a Faculty of Physics, St. Petersburg State University (Petrodvorets Branch),
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^c Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198904 Russia

e-mail: ntsvet@mail.wplus.ru

Abstract—The linear dendritic polymers of the first and second generations have been investigated by the methods of flow birefringence and equilibrium and nonequilibrium electric birefringence. The side dendrons are attached to the polymer backbone through benzamide groups and contain long terminal hexyloxycarbonyl fragments. Optical, dynamic, dipolar, and conformational characteristics of the macromolecules in question have been analyzed in detail. It has been found that the macromolecules of dendritic polymers with dendrons based on *L*-aspartic acid possess permanent dipole moments and reorient in external electric and hydrodynamic fields according to the large-scale rotation mechanism. The introduction of rigid benzamide fragments substantially increases the equilibrium rigidity, optical anisotropy, and dipole moment of monomer units of dendritic macromolecules. The role of macro- and microform effects in the formation of optical features of the molecules under study is considered in detail.

УДК 541(64+515):547.462.8

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2008 г. А. И. Воробьева*, Д. Р. Сагитова**, С. И. Кузнецов*,
Р. В. Кунакова**, Ю. Б. Монаков*, **

*Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Уфимская государственная академия экономики и сервиса
450078 Уфа, ул. Чернышевского, 145

Радикальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой в растворе ДМСО протекает с образованием статистических сополимеров. При проведении реакции в растворе метанола в широком диапазоне соотношений мономеров в исходной смеси образуются сополимеры постоянного состава с соотношением звеньев N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид : малеиновая кислота, равным 2 : 1. Образование чередующихся сополимеров в этом случае обусловлено формированием в растворе метанола донорно-акцепторных комплексов между сомономерами, что было установлено методом УФ-спектрофотометрии. Исследованы кинетические закономерности процесса, определена относительная активность мономеров. Методом ЯМР ¹³С установлено, что независимо от природы растворителя в реакцию сополимеризации N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид вступает с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиниевых структур.

Синтетические полиэлектролиты играют важную роль в науке, технике, медицине. Они широко используются в качестве флокулянтов, ионообменных сорбентов, разделительных мембран, структураторов почв, пролонгаторов лекарственных средств и т.п. [1]. Разнообразные сферы применения синтетических полиэлектролитов стимулируют интерес к проблеме синтеза новых представителей этого класса полимеров. Важной задачей химии высокомолекулярных соединений является управление процессами синтеза, получение полиэлектролитов контролируемого состава и строения, выяснение факторов, влияющих на реакционную активность ионогенных мономеров.

Известно, что при радикальной полимеризации полярных мономеров сильно влияет природа

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

реакционной среды [2–5]. Даже относительно слабое взаимодействие функциональных групп мономеров или радикалов со средой при сополимеризации может оказывать значительное влияние на состав и распределение сомономерных звеньев в макроцепи.

В связи со сказанным выше заслуживает внимания сополимеризация малеиновой кислоты (МК) с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом (АМАХ), сополимеры на основе которого обладают выраженной бактерицидной и каталитической активностью, а также стимулируют рост растений многих сельскохозяйственных культур [6–8].

Ранее было проведено исследование сополимеризации АМАХ с МК в водной среде [9]. Было обнаружено, что полученные сополимеры проявляют себя как высокоэффективные дубящие агенты при производстве кож [10].

Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации АМАХ с МК в растворе мета-

нола и ДМСО с целью поиска возможности регулирования состава и структуры сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АМАХ получали из диметиламина и аллилхлорида по описанной методике [11]. Его чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и с помощью ЯМР ^{13}C . Малеиновую кислоту квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из ацетона, сушили в вакууме до постоянной массы.

Инициатор – ДАК квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме.

Метиловый спирт, ДМСО и ацетон очищали общепринятыми методами. Все используемые в работе реактивы после очистки по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Кинетику сополимеризации изучали в метаноле и ДМСО в вакууме в присутствии ДАК до невысоких степеней превращения гравиметрическим методом. При достижении определенной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в ацетон. Очистку сополимеров проводили четырехкратным переосаждением из раствора метанола в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 50°C . Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа и определения количества карбоксильных групп. Эффективные константы сополимеризации рассчитывали методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша. Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов сополимеров измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббеллоде, 0.5–1 N водный раствор NaCl, $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$).

УФ-спектрофотометрические исследования выполняли на спектрометре “Shimadzu UV-VIS-NIR 3100”. Образование комплексов изучали по отклонению от аддитивности разности оптической плотности раствора смеси мономеров и сумм оптических плотностей растворов каждого из сомономеров при тех же концентрациях. Состав комплекса определяли методом изомольных серий [12].

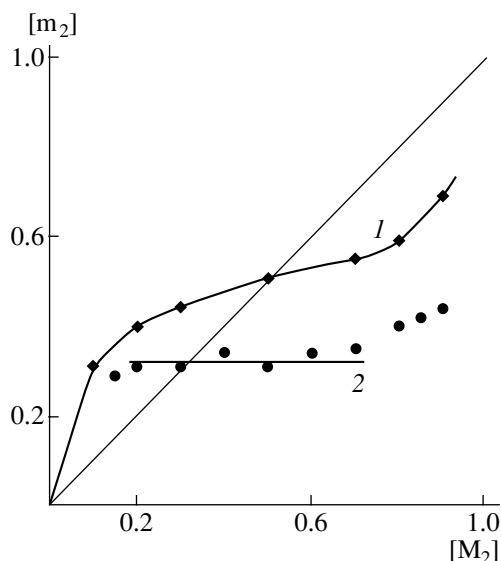


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АМАХ с МК от состава исходной смеси мономеров. M_2 и m_2 – мольные доли МК в исходной смеси и в сополимере соответственно. $T = 90^\circ\text{C}$; 1 – ДМСО, $[M_1 + M_2] = 2.8$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 2.05 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – метанол, $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 1.20 \times 10^{-2}$ моль/л.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” с рабочей частотой 75.5 МГц с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителей использовали CD_3OD ; внутренний стандарт тетраметилсилан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [9] было показано, что АМАХ с МК в водной среде в присутствии в качестве инициатора персульфата калия образуют статистические сополимеры. Обнаружено, что при проведении реакции в растворе ДМСО в присутствии ДАК получающиеся сополимеры также имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макроцепи (рис. 1, кривая 1). Однако значения относительной активности мономеров АМАХ и МК существенно зависят от природы растворителя.

Растворитель	Вода	ДМСО
r_1	0.44 ± 0.01	0.14 ± 0.02
r_2	0.09 ± 0.01	0.13 ± 0.01

Из этих данных видно, что если реакцию проводили в водной среде, то активность МК мно-

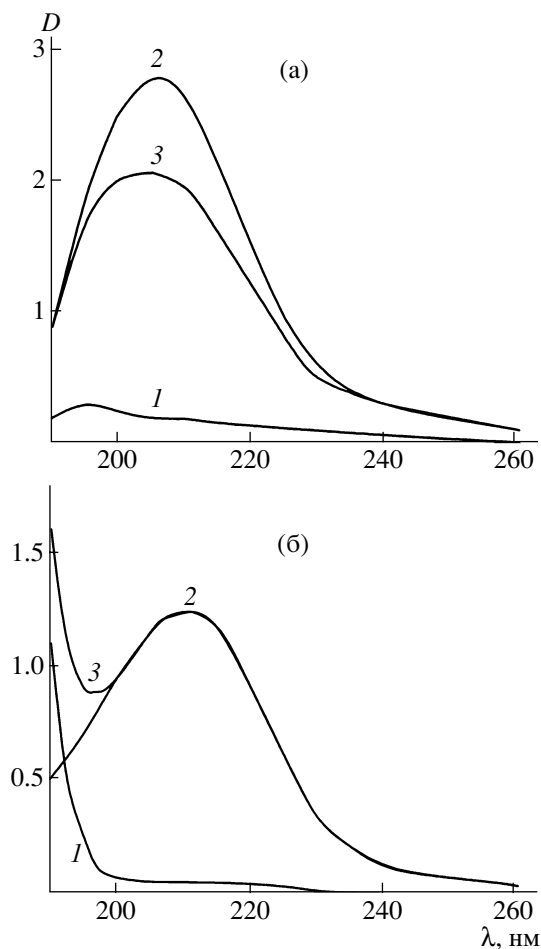


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов АМАХ, МК и их смеси в метаноле (а) и воде (б). 1 – [АМАХ] = 2×10^{-4} моль/л; 2 – [МК] = 1×10^{-4} моль/л; 3 – смесь АМАХ (2×10^{-4} моль/л) и МК (1×10^{-4} моль/л).

го ниже активности АМАХ ($r_1/r_2 = 4.89$), то в растворе ДМСО значения активности мономеров сближаются ($r_1/r_2 = 1.08$). Поскольку МК в исследуемых условиях не способна вступать в реакцию гомополимеризации, к растущему радикалу, оканчивающемуся звеном МК, может присоединиться только молекула АМАХ. В результате образующиеся сополимеры независимо от природы растворителя (ДМСО, вода) имеют высокую тенденцию сомономерных звеньев к чередованию, что особенно проявляется при проведении реакции в ДМСО. В этом случае произведение $r_1 r_2$ имеет низкое значение (0.018).

При исследовании сополимеризации АМАХ с МК в растворе метанола в присутствии ДАК было обнаружено, что в широком диапазоне соотно-

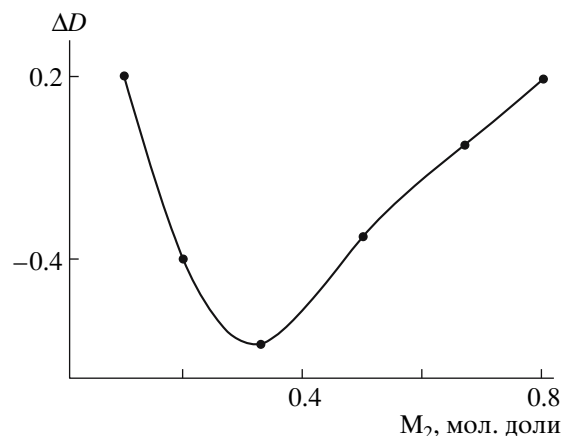


Рис. 3. Зависимость разности оптических плотностей растворов смесей АМАХ с МК (M_2) и суммы оптических плотностей индивидуальных растворов АМАХ и МК в метаноле от их мольного соотношения при $\lambda = 206$ нм.

шений мономеров в исходной смеси (АМАХ : МК = (0.85 : 0.15)–(0.25 : 0.75)) образуются сополимеры постоянного состава с соотношением звеньев АМАХ : МК, равным 2 : 1 (рис. 1, кривая 2). Полученные данные позволяют предположить, что в этом случае сополимеризация протекает через комплексообразование.

Образование комплекса между мономерами в растворе метанола было подтверждено УФ-спектроскопией. Электронные спектры поглощения АМАХ, МК и их смеси в метаноле обнаруживают значительное отклонение от аддитивности – сумма значений оптической плотности индивидуальных растворов АМАХ и МК значительно отличается от измеренных величин оптической плотности смеси той же концентрации (рис. 2а). В воде (в условиях образования статистических сополимеров) оптическая плотность раствора смеси АМАХ с МК является аддитивной величиной оптической плотности их индивидуальных растворов (рис. 2б).

Значение отклонения оптической плотности от аддитивности в растворе метанола зависит от соотношения АМАХ : МК в мономерной смеси, однако положение максимума отклонения остается постоянным – при соотношении АМАХ : МК, равном 2 : 1 (рис. 3). Полученные данные позволяют утверждать, что в среде метилового спирта между АМАХ и МК существует донорно-акцепторное взаимодействие и что образующийся комплекс имеет состав 2 : 1.

Такое различие во взаимодействии АМАХ и МК в растворе метанола, ДМСО и водной среде и, в конечном счете, в протекании процесса их сополимеризации в большой степени связано с разной сольватирующей способностью растворителей. Вода обладает высокой сольватирующей активностью, в результате чего комплексообразование ионизирующихся мономеров (каковыми являются АМАХ и МК) затруднено. В водных растворах вероятность образования стабильных ионных пар невелика, в то время как в органическом растворителе значительная часть ионогенных мономеров существует в виде ионных пар. Поэтому мономеры, двойные связи которых существенно отличаются по электронной плотности, способны в органических средах образовывать комплексы донорно-акцепторного типа. Для данной системы донорно-акцепторные взаимодействия между мономерами в большей мере проявляются в растворе метанола, однако и в ДМСО они также имеют место, о чем свидетельствует низкое значение произведения констант сополимеризации ($r_1 r_2$ близко к нулю). К сожалению, в среде ДМСО УФ-спектральные исследования в интересующей области (190–250 нм) провести невозможно ввиду сильного собственного поглощения растворителя. Несомненно, что существенный вклад в формирование макроцепи в исследуемой системе вносит наличие водородных связей МК с растворителями.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АМАХ с МК в области малых конверсий показало, что с увеличением содержания МК в исходной смеси скорость реакции снижается как в водной среде, так и в среде органических растворителей. Видно, что во всем интервале исходных соотношений мономеров скорость реакции в воде выше, чем в органической среде (рис. 4), что согласуется с известными данными [2] об ускорении полимеризации водорастворимых мономеров в водных средах.

В результате кинетических исследований установлено, что независимо от природы растворителя соблюдается обычный для радикальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей. Обнаружено, что порядок реакции по суммарной концентрации мономеров (при эквимольном их соотношении) имеет необычно высокие значения: 3.7 в растворе

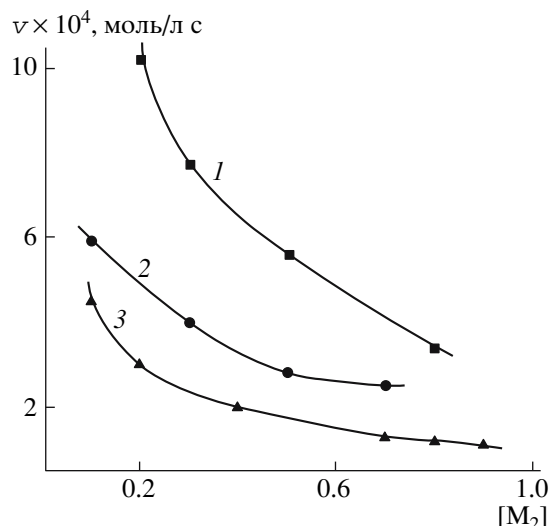


Рис. 4. Зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с МК (M_2) от состава исходной смеси сомономеров в воде (1), метаноле (2) и ДМСО (3). $T = 90^\circ\text{C}$; 1 – вода, $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $[\text{персульфат калия}] = 1.20 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – метанол, $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 1.20 \times 10^{-2}$ моль/л; 3 – ДМСО, $[M_1 + M_2] = 2.8$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 2.05 \times 10^{-2}$ моль/л.

ДМСО ($[M_1 + M_2] = 2.00\text{--}3.61$ моль/л, $T = 90^\circ\text{C}$) и 4.8 в метаноле ($[M_1 + M_2] = 2.00\text{--}3.40$ моль/л, $T = 90^\circ\text{C}$). Такой же высокий порядок по мономеру (4.7) был обнаружен в работе [13] при полимеризации гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата, а также рядом других авторов [14, 15] при полимеризации ионогенных мономеров.

Необычные кинетические закономерности сополимеризации АМАХ с МК в сильнополярных средах, вероятно, связаны с выраженным комплексообразованием между разнополярными сомономерами, наличием водородных связей с растворителями, электростатическими взаимодействиями реагирующих частиц и высокой вязкостью поликомпонентной полярной системы.

Значения общей энергии активации сополимеризации, рассчитанные из аррениусовской зависимости, составляют 53 ± 2 кДж/моль при проведении реакции в ДМСО и 63 ± 2 кДж/моль – в водной среде. Более низкое значение энергии активации реакции в ДМСО объясняется, видимо, более благоприятным пространственным расположением реагирующих частиц – растущих ра-

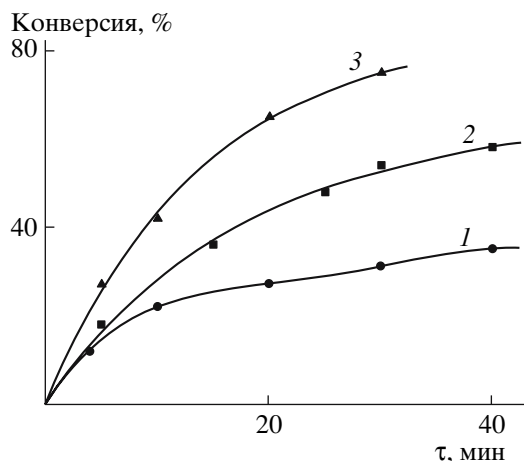


Рис. 5. Кинетические кривые сополимеризации АМАХ (M_1) с МК (M_2) в водных растворах. $[M_1] : [M_2] = 0.8 : 0.2$; [персульфат калия] = 1.20×10^{-2} моль/л; $T = 90^\circ\text{C}$; $[M_1 + M_2] = 3.2$ (1), 5.3 (2) и 5.7 моль/л (3).

дикалов и мономеров в указанных условиях протекания реакции.

Учитывая полученные в работе [9] кинетические закономерности сополимеризации в водной

среде (возрастание порядка реакции по мономеру с повышением концентрации) на начальных степенях превращения, были проведены исследования при более высоких концентрациях мономеров и на глубоких степенях превращения.

Действительно, как и предполагалось, увеличение суммарной концентрации мономеров с 3.2 до 5.7 моль/л позволяет осуществлять реакцию с высокой скоростью до глубоких степеней превращения без изменения остальных условий проведения процесса (концентрации инициатора, температуры) (рис. 5).

Структуру синтезированных сополимеров исследовали методом ЯМР ^{13}C . Анализ значений химических сдвигов и их мультиплетности свидетельствует о том, что независимо от условий реакции (природы инициатора, растворителя, температуры) АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с МК (как и при его гомо- и сополимеризации с другими мономерами) с образованием пятичленных пирролидиниевых структур (таблица).

Значения химических сдвигов в спектре ЯМР ^{13}C и мультиплетность сигналов сополимеров АМАХ с МК, полученных в различных растворителях

Структура	Растворитель	Значения хим. сдвига атомов δ , м.д.					
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5, C_6	C_7, C_8
	Вода [9]	72.52	37.23	28.28	56.93	44.50	176.77
		72.88	39.99	30.70	57.07	48.97	
			40.77				
	ДМСО	71.63	40.13	28.03	53.77	36.06	176.33
		73.40	44.61	32.24	55.46	38.07	177.64
	Метанол	71.74	38.91	28.09	53.65	48.36	177.20
			40.08		55.54		
					56.83		

Примечание. т – триплет, д – дублет, к – квартет, с – синглет.

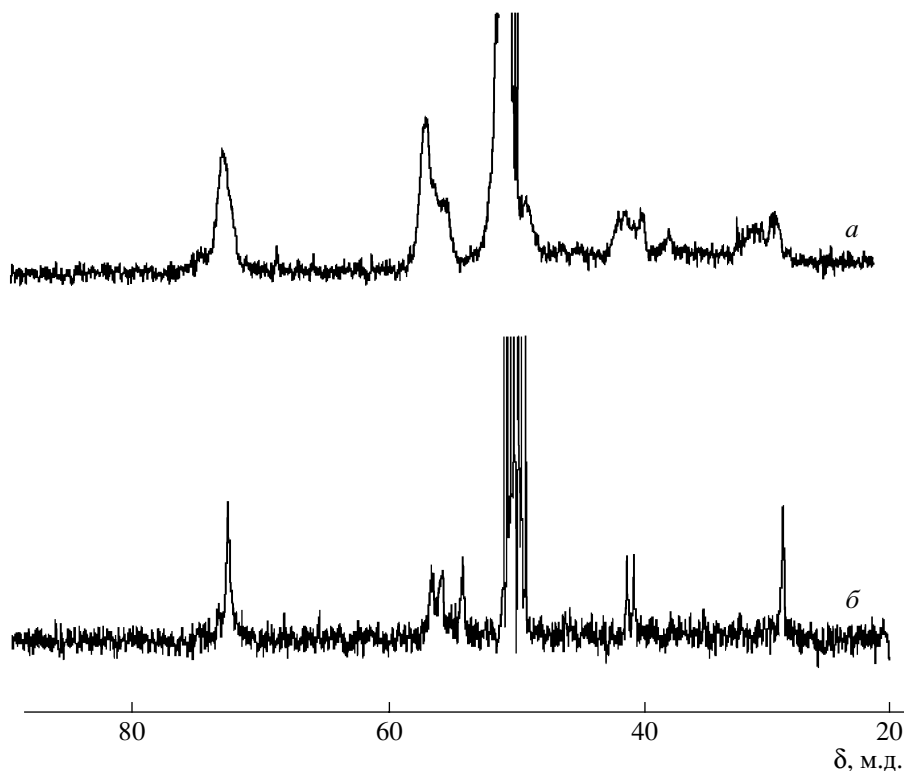
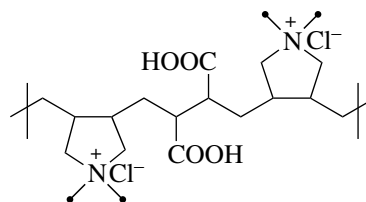


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров АМАХ с МК, полученных в воде (а) и метаноле (б). Растворитель CD_3OD .

Однако если в спектрах сополимеров, полученных в растворе метанола, сигналы соответствующих атомов углерода представляют собой хорошо разрешенные узкие пики (рис. 6), что указывает на высокую структурную и стереохимическую однородность сополимера, то в спектрах образцов, образующихся в водной среде, наблюдаются широкие сигналы атомов углерода, что свидетельствует о структурном и конфигурационном разнообразии сочетаний звеньев АМАХ и МК. По данным ЯМР ^{13}C , сополимер, полученный в ДМСО, имеет более регулярную структуру (по распределению звеньев АМАХ и МК), чем сополимер, образующийся при проведении реакции в воде, но он менее регулярен, чем в метаноле. На это указывает ширина сигнала атомов C_3 – двух стыковых метиленовых групп со звеньями МК.

Анализ данных позволяет утверждать, что при сополимеризации АМАХ с МК в растворе метанола реализуется следующая структура цепи:



Сополимеры АМАХ с МК представляют собой белые гигроскопичные вещества, растворимые в воде, метаноле, на низких степенях превращения – в ДМСО и не растворимые в ТГФ, ДМФА, ацетоне, хлорсодержащих углеводородах, бензоле, этилацетате и т.д.

Водные растворы сополимеров обладают полиэлектролитным эффектом, поэтому вязкость растворов определяли в 0.5–1.0 N водном растворе NaCl. Значение характеристической вязкости сополимеров АМАХ с МК, полученных в метаноле, равно 0.60–0.63 дл/г, а в воде и ДМСО $[\eta]$ зависит от соотношения мономеров и лежит в пределах 0.20–0.10 дл/г.

Таким образом, на активность АМАХ и МК при их радикальной сополимеризации существен-

но влияет природа растворителя. При переходе от водной среды к органической значительно снижаются степень ионизации мономеров и сольватация реагирующих частиц (растущих радикалов и мономеров) молекулами растворителя. В результате усиливается донорно-акцепторное взаимодействие между разнополярными сомономерами, что приводит к образованию чередующихся сополимеров. Следовательно, варьируя природу растворителя, можно управлять процессом радикальной сополимеризации АМАХ с МК и композиционной однородностью сополимеров.

Авторы благодарят Р.Р. Муслухова (ИОХ УНЦ РАН) за проведение спектральных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
3. Сивцов Е.В., Лавров Н.А., Николаев А.Ф. // Пласт. массы. 2001. № 10. С. 32.
4. Воробьева А.И., Онина С.А., Колесов С.В., Паршина Л.Н., Опарина Л.А., Трофимов Б.А., Мошков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1239.
5. Куренков В.Ф., Шелконогова Е.С., Куренков А.В., Хартан Х.-Г., Лобанов Ф.И. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 6. С. 224.
6. Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. Пат. 2151193 Россия. 2000.
7. Леплянин Г.В., Толстикова Г.А., Воробьева А.И., Шурупов Е.В., Абдрашитов Ю.М., Бикбаева Г.Г., Сатаева Ф.А., Козлов В.Г. А.с. 1530631 СССР // Б.И. 1989. № 47. С. 122.
8. Гилязетдинов Ш.Я., Балахонцев Е.Н., Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Исхаков Ф.Ф., Радцева О.В. А.с. 1744797 СССР // Б.И. 1992. № 24. С. 205.
9. Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
10. Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. Пат. 2145978 Россия. 2000.
11. Harada S., Arai K. // Makromol. Chem. 1967. В. 107. S. 64.
12. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
13. Логинова Н.Н., Гавурина Р.К., Александрова М.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 643.
14. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. // Acta Polymerica. 1981. В. 32. № 4. S. 197.
15. Reinisch G., Jaeger W., Hahn M., Wandrey Ch. // Int. Union Pure and Appl. Chem 28 Macromol. Symp. Amherst. 1982. Suppl. 1. P. 83; РЖХим. 1983. 4С326.

Effect of Solvent Nature on Free-Radical Copolymerization of N,N-Diallyl-N,N-Dimethylammonium Chloride and Maleic Acid

A. I. Vorob'eva^a, D. R. Sagitova^b, S. I. Kuznetsov^a, R. V. Kunakova^b, and Yu. B. Monakov^a

^a Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

^b Ufa State Academy of Economics and Service, ul. Chernyshevskogo 145, Ufa, 450078 Bashkortostan Russia
e-mail: monakov@anrb.ru

Abstract—The free-radical copolymerization of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride with maleic acid in DMSO proceeds to yield statistical copolymers. When the reaction is carried out in methanol, the copolymers of constant compositions (N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride : maleic acid = 2 : 1) are formed over a wide range of comonomer ratios in the starting mixture. The formation of alternating copolymers in this case may be attributed to formation of donor–acceptor complexes between the comonomers in the methanol solution, as evidenced by UV spectrophotometry. The kinetic features of the process have been investigated, and the relative activities of the monomers have been assessed. ¹³C NMR studies have demonstrated that, regardless of the solvent nature, both double bonds of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride are involved in copolymerization via intermolecular cyclization accompanied by formation of pyrrolidinium structures.

УДК 541.64:539.3:536.7

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ¹

© 2008 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Изучены фазовые ЖК-переходы и структура смесей цианэтилцеллюлозы с ДМАА, ДМФА, поли- γ -бензил-*L*-глутамата с ДМФА, гидроксипропилцеллюлозы с этанолом, уксусной кислотой, ДМАА, ДМФА и водой в статических условиях и в механическом поле. С уменьшением ММ полимера пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, смещаются в область более высоких концентраций и более низких температур, что согласуется с теорией Флори. Деформирование растворов приводит к смене типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, образованию доменов в растворах и к изменению температурно-концентрационных границ ЖК-фаз. С увеличением ММ полимера способность его макромолекул к ориентации в сдвиговом поле снижается.

Жидкие кристаллы играют огромную роль в науке и технике [1–10]. Высокая способность этих соединений к самоорганизации представляет значительный интерес для создания новых материалов. Первым на способность полимеров к образованию мезофаз указал В.А. Каргин, который в 1941 г. писал, что "...взаимодействия между большими молекулами будут достаточно велики даже при весьма слабом взаимодействии отдельных звеньев. Следствием этого... может явиться ориентировка таких больших молекул в некотором общем направлении..." (цитируется по работе [5]). ЖК-состояние в растворах и расплавах ряда производных целлюлозы было обнаружено и изучено в 60–80-е годы XX века [1]. Молекулы целлюлозы и ее производных имеют жесткую спиральную конформацию и, следовательно, способны упорядочиваться и образовывать в концентрированных растворах жидкие кристаллы холестерического типа [1]. Исследование ЖК-состояния растворов производных целлюлозы имеет большое практическое значение, поскольку благодаря своей способности легко ориентироваться

во внешних полях такие растворы используются при получении высокомолекулярных волокон. Для регулирования этих процессов необходимо знание фазовых диаграмм перерабатываемых систем. Сведения о фазовых диаграммах растворов гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) и цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) приводятся в обзоре [1]. Однако данные о фазовых диаграммах указанных систем в механическом поле отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение фазовых переходов и структуры систем ЦЭЦ–ДМАА, ЦЭЦ–ДМФА, ГПЦ–этанол, ГПЦ–уксусная кислота, ГПЦ–ДМАА, ГПЦ–ДМФА, ГПЦ–вода и поли- γ -бензил-*L*-глутамат (ПБГ)–ДМФА в статических условиях и в механическом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ЦЭЦ со степенью замещения 2,6, $M_w = 1.9 \times 10^5$, образцы ГПЦ марки Klucel-JF фирмы "Hercules" со степенью замещения 3,4, $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1), 1.4×10^5 (ГПЦ-2) и 1.15×10^6 (ГПЦ-3). Методом РСА было показано, что степень кристалличности образцов ГПЦ не превышает 15%. Степень кристалличности ЦЭЦ ~40%. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-13, $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение. Образец ПБГ с $M_n = 2.4 \times 10^5$ синтезирован С.В. Буровым в лаборатории Института высокомолекулярных соединений РАН.

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, "Наука о полимерах 21-му веку".

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

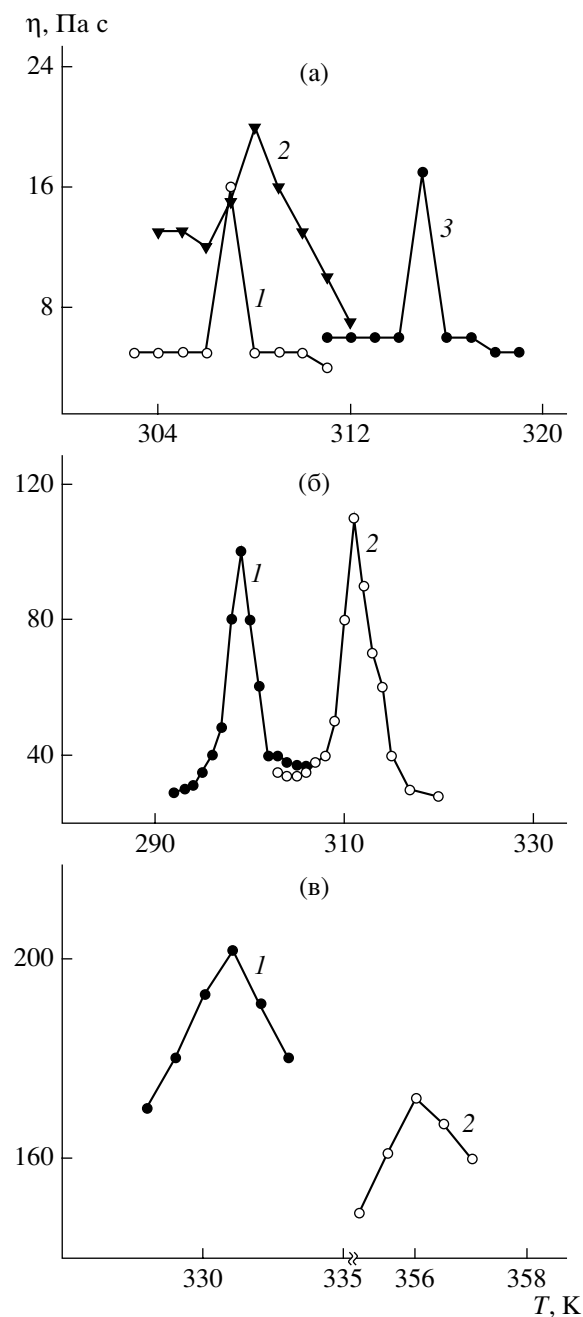


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости растворов. а: ГПЦ-3-ДМАА (1, 3) и ПБГ-ДМФА (2); $c = 42.9$ (1), 19.4 (2) и 44.5% (3); б: ГПЦ-3-этанол; $c = 36$ (1) и 42.1 % (2); в: ГПЦ-1-ДМФА; $c = 50$ (1) и 54.9 % (2). Скорость сдвига $\dot{\gamma} = 8 \text{ c}^{-1}$.

В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, этанол, ДМАА, ДМФА, уксусную кислоту квалификации х.ч. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [11, 12]. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при

298 К (в воде), 370 К (в этаноле, ДМФА и ДМАА) и 390 К (в уксусной кислоте).

Температуру фазового перехода T_f находили методом точек помутнения [13]. Скорость изменения температуры растворов 12 К/ч. Фазовое состояние растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа “Olympus VX 51”.

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку [14]. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижали (повышали) с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~ 5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света равна нулю. При помутнении системы, вызванном изменением температуры или повышением концентрации раствора, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотосопротивления. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

Для определения температур фазового перехода в динамических условиях с использованием модифицированного ротационного пластовискозиметра ПВР-2 применяли две методики [13].

1. В зазор ~ 0.3 мм между стеклянным ротором и статором помещали прозрачный раствор полимера. Задавали постоянную скорость сдвига и охлаждали (или нагревали) рабочий узел со скоростью 12 К/ч с помощью термостатирующей рубашки. За температуру фазового перехода принимали температуру начала появления опалесценции раствора. Наблюдаемое явление помутнения было обратимым.

2. В металлический рабочий узел пластовискозиметра помещали раствор, измеряли температурную зависимость напряжения сдвига τ и рассчитывали вязкость η . За T_f принимали температуру резкого изменения хода кривой $\eta-T$. Измерения проводили при скорости сдвига 2.4, 8, 12 и 60 c^{-1} .

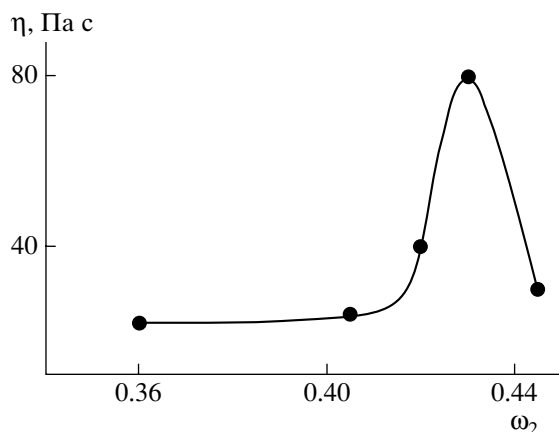


Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости системы ГПЦ-3–этанол. $T = 313 \text{ K}$, $\dot{\gamma} = 8 \text{ c}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены температурные и концентрационная зависимости вязкости изученных растворов. Они описываются кривыми с резкими максимумами, что типично для растворов с ЖК-переходами [1, 3]. Согласно данным работы [15], такой вид температурной зависимости вязкости соответствует фазовому переходу изотропная жидкость–нематический жидкий кристалл. Таким образом, при охлаждении растворов ГПЦ, ЦЭЦ и ПБГ в условиях деформирования холестерические жидкие кристаллы не образуются, т.е. в динамических условиях меняется тип жидкого кристалла с холестерического на нематический. Аналогичное явление было зафиксировано методом РСА для растворов ЦЭЦ после их сдвигового деформирования [16]. При изучении деформированных растворов методом поляризационной микроскопии было обнаружено появление “полосатых” текстур, свидетельствующих об образовании доменной надмолекулярной структуры [3]. Поскольку жидкие кристаллы нематического типа существуют при более высоких температурах, чем холестерические, температурно-концентрационная область существования анизотропных растворов в механическом поле должна изменяться.

Растворы цианэтилцеллюлозы

На рис. 3 приведены пограничные кривые, отвечающие началу возникновения ЖК-фазы в растворах ЦЭЦ в ДМФА и ДМАА, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле. Ди-

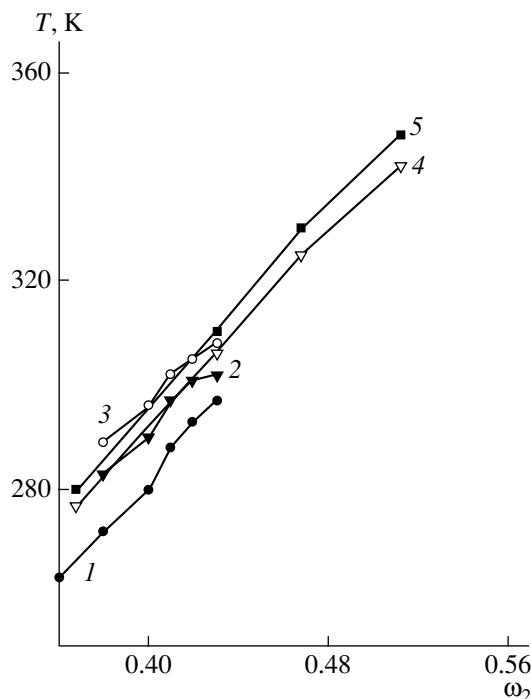


Рис. 3. Пограничные кривые растворов ЦЭЦ в ДМФА (1–3) и ДМАА (4, 5): $\dot{\gamma} = 0$ (1, 4), 60 (2), 12 (3) и 2.4 c^{-1} (5).

польные моменты молекул растворителей составляют [17] 3.86 Д (ДМФА) и 3.81 Д (ДМАА). Следовательно, растворители обладают одинаковой полярностью и в равной мере разрушают межмолекулярные связи между макромолекулами ЦЭЦ. Поэтому положение пограничных кривых данных систем в статических условиях отличается незначительно (на 5–7 К). Механическое воздействие приводит к расширению температурно-концентрационной области существования анизотропных растворов ЦЭЦ, что обусловлено сменой типа жидких кристаллов, как это было описано выше.

Растворы ГПЦ и ПБГ в органических растворителях

Результаты исследования фазовых переходов в системе ГПЦ–ДМАА представлены на рис. 4. Определенные в статических условиях пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, удовлетворительно согласуются с фазовой диаграммой этой системы, описанной в работе [1]. С повышением ММ полимера пограничная кривая, отвечающая возникновению анизотропной ЖК-фазы в растворах, смеща-

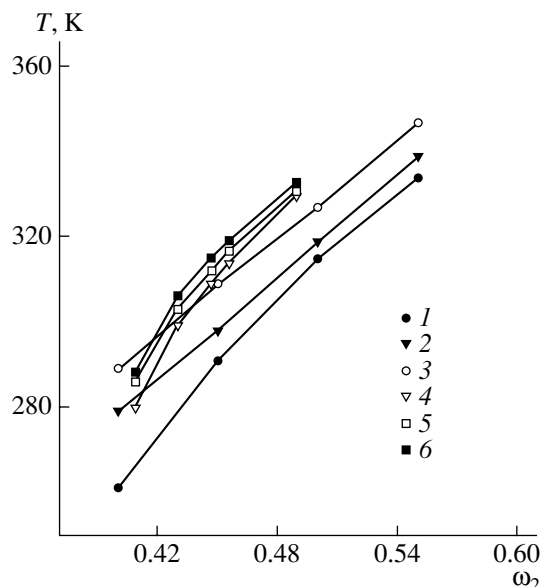


Рис. 4. Пограничные кривые системы ГПЦ-1–ДМАА (1–3), ГПЦ-3–ДМАА (4–6), определенные при $\dot{\gamma} = 0$ (1, 4), 60 (2, 5) и 12 с^{-1} (3, 6).

ется в область меньших концентраций. Это соответствует существующим теоретическим положениям [3, 18]. Так, по Флори [18], критическая концентрация полимера ϕ_2^* , выше которой наблюдается возникновение ЖК-порядка, связана с асимметрией макромолекул x (отношение длины молекулы к ее диаметру) следующим соотношением: $\phi_2^* = \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x}\right)$. С увеличением ММ полимера степень анизотрии макромолекул возрастает, что приводит к уменьшению ϕ_2^* . Механическое воздействие способствует расширению области ЖК-фазы, что связано с описанными выше причинами.

Полученные в статических и динамических условиях пограничные кривые систем ГПЦ–этанол, ГПЦ–уксусная кислота и ПБГ–ДМФА приведены на рис. 5. Статические пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, удовлетворительно согласуются с литературными данными [1]. С увеличением молекулярной массы ГПЦ пограничная кривая, отвечающая возникновению анизотропной ЖК-фазы в растворах, смещается в область меньших концентраций, что согласуется с теорией Флори [18]. Для данных систем обнаружено понижение температуры образования ЖК-фазы при дефор-

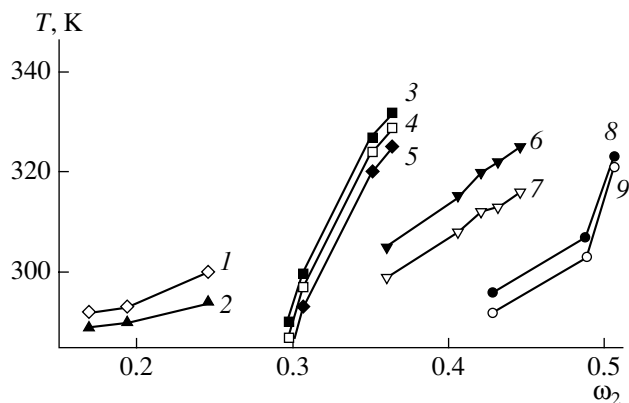


Рис. 5. Пограничные кривые систем ПБГ–ДМФА (1, 2), ГПЦ-2–уксусная кислота (3–5), ГПЦ-3–этанол (6, 7) и ГПЦ-1–этанол (8, 9). $\dot{\gamma} = 0$ (1, 3, 6, 8), 60 (5), 12 (4, 9), 8 (7) и 6 с^{-1} (2).

мировании, что может быть вызвано разрушением механическим полем существующих в растворах надмолекулярных структур. Аналогичное явление известно для полимерных систем с кристаллическим и аморфным разделением фаз [13].

Водные растворы ГПЦ

Водные растворы ГПЦ относятся к системам с сильными электроно-донорными связями. Молекула воды может выступать и как донор, и как акцептор электронов и участвовать в образовании четырех водородных связей с энергией 20 кДж/моль. Благодаря этому формируется рыхлая ажурная структура воды с большим свободным объемом. Доля неспецифического взаимодействия в воде составляет только 7% [19]. Межмолекулярные взаимодействия ГПЦ с водой определяются как гидрофильной гидратацией с образованием водородных связей между полимером и растворителем, так и явлением “гидрофобной гидратации” самой воды [19], заключающейся в уплотнении структуры воды при проникновении в ее ажурные пустоты неполярных метильных и метиленовых групп ГПЦ.

Исследованию фазового равновесия системы ГПЦ–вода в статических условиях посвящено достаточно много работ [20–33], в ряде которых приводятся значения НКТР. В работе [25] одной из причин, вызывающей фазовое разделение си-

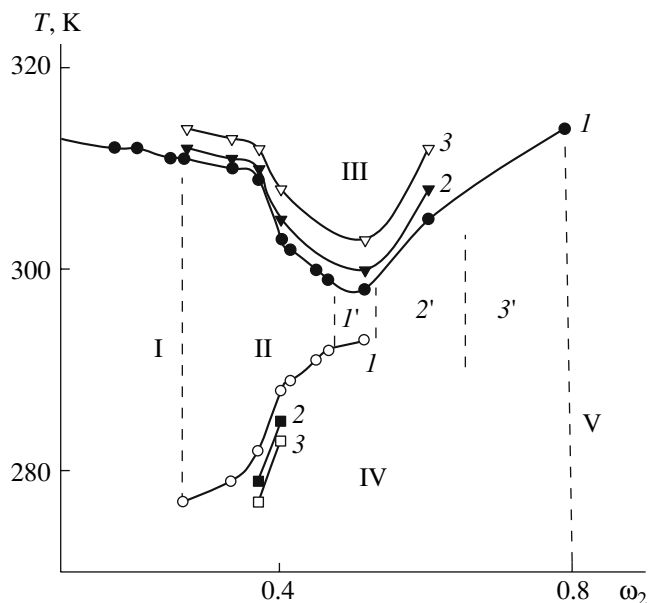


Рис. 6. Пограничные кривые системы ГПЦ-2–вода, определенные при $\dot{\gamma} = 0$ (1), 12 (2) и 60 c^{-1} (3). Цвет растворов: 1' – красный, 2' – зеленый, 3' – фиолетовый. Пояснения в тексте.

системы ГПЦ–вода при нагревании, называется плавление уплотненной структуры воды вокруг гидрофобных фрагментов полимера.

На рис. 6 и 7 приведены фазовые диаграммы систем ГПЦ-2–вода и ГПЦ-3–вода. Диаграмма системы ГПЦ-2–вода удовлетворительно соответствует литературным данным [1, 20–33]. На диаграмме можно выделить пять областей: I – область изотропных прозрачных растворов, II – область анизотропных прозрачных растворов, III – область расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета, IV – область анизотропных, опалесцирующих по всему объему растворов. Согласно литературным данным [20], при концентрации ГПЦ $\omega_2 \sim 0.8$ в растворах образуются кристаллосольваты (область V). Пограничная кривая, характеризующая фазовый переход при нагревании, имеет форму бинодали. По-видимому, в результате уменьшения степени гидрофильной и гидрофобной гидратации при нагревании вначале происходит аморфное расслаивание растворов с образованием двух сосуществующих разбавленной и концентрированной фаз (НКТР равна 298 К). Одновременно с этим в концентрированной фазе образуются анизотропные кристаллосольваты, выпадающие в осадок. Обнаружено изменение

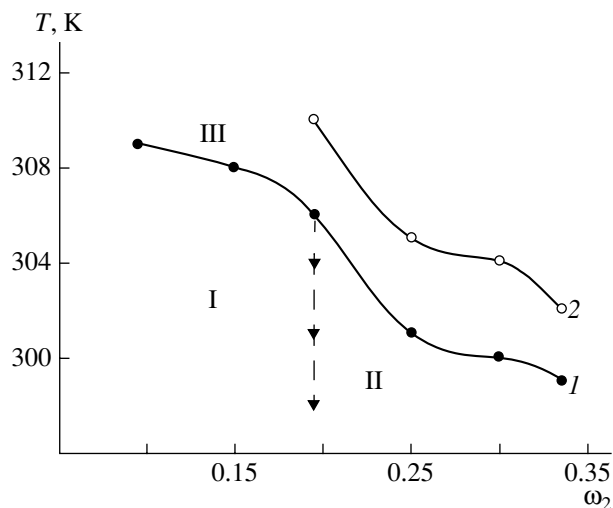


Рис. 7. Пограничные кривые системы ГПЦ-3–вода, определенные при $\dot{\gamma} = 0$ (1) и 12 c^{-1} (2). Пояснения в тексте.

цветности растворов с массовой долей полимера $\omega_2 > 0.45$. Наблюдаемый переход цветов красный \rightarrow зеленый \rightarrow фиолетовый свидетельствует об уменьшении длины волны рассеиваемого растворами света и может быть связан с уменьшением шага холестерической спирали при увеличении концентрации полимера в растворе.

В связи с тем, что молекулярная масса ГПЦ-3 почти на порядок больше молекулярной массы ГПЦ-2, нам не удалось приготовить растворы ГПЦ-3 в широком диапазоне концентраций из-за ее плохой растворимости. На фазовой диаграмме (рис. 7) можно выделить три области. Из сопоставления фазовых диаграмм, приведенных на рис. 6 и 7, следует, что при увеличении ММ полимера пограничная кривая, отвечающая образованию анизотропных ЖК-растворов, смещается в область меньших концентраций, что согласуется с теорией Флори [18].

Для обеих систем деформирование способствует повышению температур расслаивания при нагревании и понижению температур перехода из области II в область III. Это может быть обусловлено разрушением зародышей новых фаз механическим полем, как было обнаружено для ряда систем полимер–растворитель с аморфным и кристаллическим разделением фаз [13].

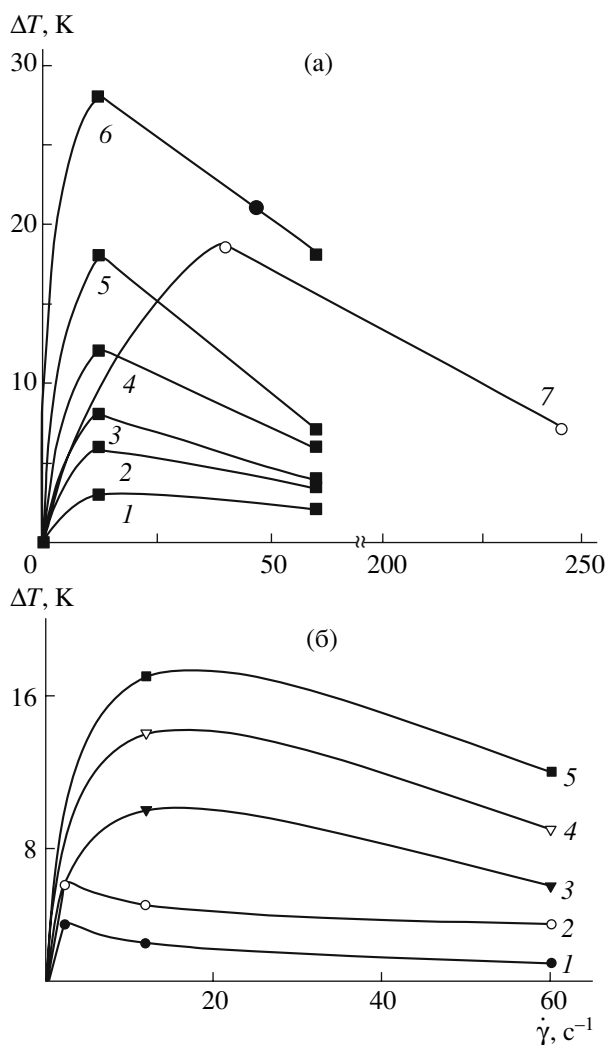


Рис. 8. Зависимость ΔT от скорости сдвига растворов. а : ГПЦ-2 (1–3) и ГПЦ-1 (4–6) в ДМАА и ПЭ ($M = 2.3 \times 10^5$) в *n*-ксилоле (7); $c = 48.9$ (1), 44.6 (2), 40.8 (3), 50.0 (4), 45.0 (5), 40.0 (6) и 40.0% (7); б: ЦЭЦ в ДМАА (1, 2) и ДМФА (3–5); $c = 42.9$ (1), 51.2 (2), 43.0 (3), 41.0 (4) и 38.0% (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Деформирование анизотропных ЖК-растворов ГПЦ, ЦЭЦ и ПБГ приводит к смене типа жидкого кристалла с холестерического на нематический. В деформируемых растворах образуются крупные надмолекулярные образования – домены. Смена типа жидкого кристалла в механическом поле вызывает изменение температурно-концентрационных границ существования анизотропных растворов. Ширина области ЖК-растворов может как увеличиваться, если преобладают ориентационные процессы, так и уменьшаться,

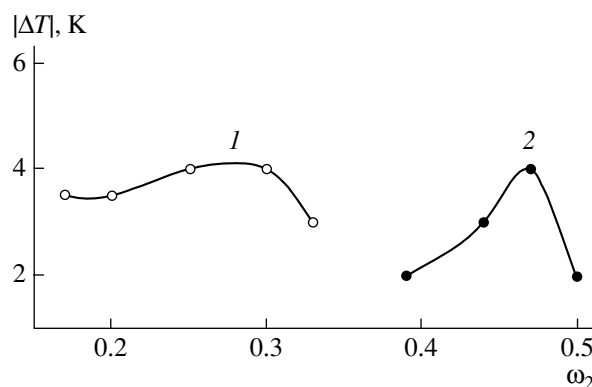


Рис. 9. Концентрационная зависимость $|\Delta T|$ для систем ГПЦ-3–вода (1) и ГПЦ-1–этанол (2), $\dot{\gamma} = 12$ (1) и 8 c^{-1} (2).

если преобладают процессы разрушения механическим полем надмолекулярных ЖК-образований в растворах.

Зависимость ΔT (ΔT – разность температур фазового перехода в динамических и статических условиях) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ описывается кривыми с максимумом (рис. 8). Аналогичное явление обнаружено для ряда систем полимер–растворитель, полимер–полимер с кристаллическим разделением фаз [13]. Такой характер зависимости связывают [13] с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: ориентацией макромолекул по направлению течения, что способствует фазовому переходу, и разрушением механическим полем зародышей новой фазы, что препятствует возникновению ЖК-фазы. На рис. 8 для сравнения приведены данные для системы с кристаллическим разделением фаз ПЭ–*n*-ксилол [34]. Видно, что ориентационные процессы (увеличение ΔT) для ЖК-перехода наблюдаются при более низкой скорости сдвига (на ~ 1 порядок).

Увеличение молекулярной массы ЖК-полимера уменьшает величину ΔT . Это еще одно отличие в поведении ЖК-систем в сдвиговом поле от систем с аморфным и кристаллическим разделением фаз. Обнаруженное явление обусловлено тем, что большим по размерам молекулам труднее ориентироваться по направлению течения, чем малым. Аналогичное явление при ориентации

макромолекул в магнитном поле было обнаружено в работе [35].

Из рис. 8а следует также, что с увеличением концентрации полимера в растворах наблюдается уменьшение величины ΔT . Это связано, по-видимому, с возрастанием вязкости и плотности флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов в системе. В целом концентрационная зависимость ΔT должна описываться кривыми с максимумом (рис. 9). Повышение ΔT с увеличением концентрации полимеров обусловлено началом образования флуктуационной сетки зацеплений, которая еще не препятствует протеканию ориентационных процессов в системе. В этом случае вязкость растворов велика, и гидродинамическое поле существенно влияет на T_{ϕ} и ΔT . При последующем росте концентрации увеличение частоты сетки ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы, приводя к уменьшению величины ΔT .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
- Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
- Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Капустин А.П. Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
- Блюмштейн А. Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Медицина, 1985.
- Жидкие кристаллы / Под ред. Жданова С.И. М.: Химия, 1979.
- Платэ Н.А., Шibaев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
- Филиппов А.П. Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 3. С. 527.
- Вайсбергер М., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
- Вишивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
- Русинова Е.В., Вишивков С.А., Алексеева М.С. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 354.
- Gray G.W. // Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. New York; London: Acad. Press, 1962. P. 92.
- Волкова Л.А., Куценко Л.И., Кулакова О.М., Мельцер Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 27.
- Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.
- Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. (London). A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
- Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
- Fischer H., Murray M., Keller A., Odell J.A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4623.
- Kagemoto A., Tada K, Baba Y., Fujishiro R. // Rep. Progr. Polym. Phys. Japan. 1970. V. 13. P. 43.
- Nystrom B., Bergman R. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 431.
- Werbosy R.S., Gray D.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
- Nishio Y., Chiba R., Miyashita Y., Oshima K., Miyajima T., Kimura N., Suzuki H. // Polym. J. 2002. V. 34. № 3. P. 149.
- Fortin S., Charlet G. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2286.
- Werbosy R.S., Gray D.G. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1976. V. 34. № 4. P. 97.
- Ryotarou C., Yoshiyuki N. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1706.
- Guido S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4530.
- Furusawa K., Tagawa T. // Colloid and Polym. Sci. 1985. V. 263. № 5. P. 353.

30. *Suto S., Nishibory W., Kudo K., Karasawa M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37. № 3. P. 737.
31. *Werbowsky R.S., Gray D.G.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1979. V. 20. № 1. P. 102.
32. *Lu X., Hu Z., Schwartz J.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 24. P. 9164.
33. *Bergman R., Sundelof Z.O.* // *Eur. Polym. J.* 1977. V. 13. P. 881.
34. *Вшивков С.А., Русина Е.В., Зарудко И.В.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
35. *Кольцов А.И., Капралова В.М., Ром Х., Хачатуров А.С., Шабсельс Б.М.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37. № 10. С. 1765.

Phase and Structural Transformations of Liquid-Crystalline Systems in the Mechanical Field

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru*

Abstract—Phase LC transitions and the structure of blends based on cyanoethyl cellulose with DMA and DMF, poly-(γ -benzyl-L-glutamate) with DMFA, and hydroxypropyl cellulose with ethanol, acetic acid, DMA, DMF, and water have been studied under static conditions and in the mechanical field. With decreasing the molecular mass of the polymer, the boundary curves separating isotropic from anisotropic solutions are shifted to higher concentrations and lower temperatures, in agreement with the Flory theory. When solutions are deformed, the cholesteric type of liquid crystals is transformed into the nematic type; this process is accompanied by the formation of domains in solutions, and the corresponding temperature–concentration boundaries of the LC phases are changed. As the molecular mass of the polymer increases, the capability of macromolecules for orientation under the shear field decreases.

УДК 541.64: 539.199

НОВЫЕ ПОЛИАРИЛАТЫ С НЕЛИНЕЙНЫМ Т-ОБРАЗНЫМ МЕЗОГЕННЫМ ФРАГМЕНТОМ И ВАРЬИРУЕМЫМ ШАРНИРНЫМ ГЕТЕРОАТОМОМ¹

© 2008 г. М. Н. Большаков*, Л. И. Рудая**, Н. В. Климова**, Л. Н. Андреева*, С. В. Бушин*, В. В. Шаманин*, С. С. Скороходов*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Поступила в редакцию 16.12.2006 г.

Принята в печать 25.09.2007 г.

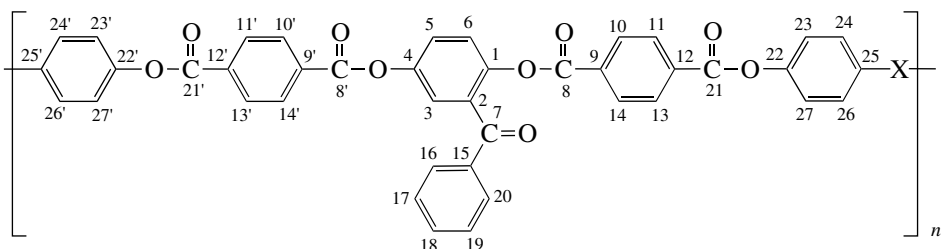
Осуществлен синтез и проведено сравнительное исследование мезоморфных свойств ароматических сложных полиэфиров с нелинейной мезогенной последовательностью Т-образного типа на основе 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола и шарнирными гетероатомами – кислородом (полиэфир I) или серой (полиэфир II). Жидкокристаллические свойства у полиэфира II отсутствуют в отличие от кислородсодержащего аналога I, обладающего мезоморфизмом, причем для образцов II наблюдается большой разброс динамооптических характеристик, определенных в разбавленных растворах в N-метилпирролидоне. Такое поведение полиэфира II, по-видимому, обусловлено ограничением внутримолекулярной подвижности из-за взаимодействия валентных оболочек атомов серы между собой с образованием мостиковых связей S...S.

Исследования последних лет показали, что термотропным мезоморфизмом могут обладать не только жестко-гибкие системы с линейными мезогенами, но и полимеры с явно выраженной асимметрией мезогенных звеньев [1–6].

Ранее нами была получена и исследована серия полиэфиров с нелинейной Т-образной мезогенной последовательностью и алифатическими развязками или шарнирным атомом кислорода в качестве спейсера [7]. Боковая бензоильная группа в жестком фрагменте, нарушающая стержне-

образность мезогена, не приводит к исчезновению ЖК-свойств как у поли[2-бензоил-1,4-бис-(n-карбоксо-гександиоло)бензоил]бензола [8], так и у полиэфира с шарнирным атомом кислорода [9].

Цель настоящего исследования – выявить влияние химической природы шарнирного гетероатома на процесс самоорганизации идентичных по строению полиарилатов с нелинейной Т-образной мезогенной последовательностью, включающей 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензол и терефталевую кислоту:



где X = O (полиэфир I) или S (полиэфир II).

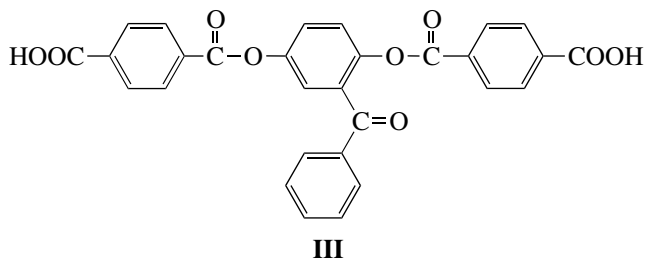
¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32951а) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: andreeva@imc.macro.ru (Андреева Лариса Николаевна).

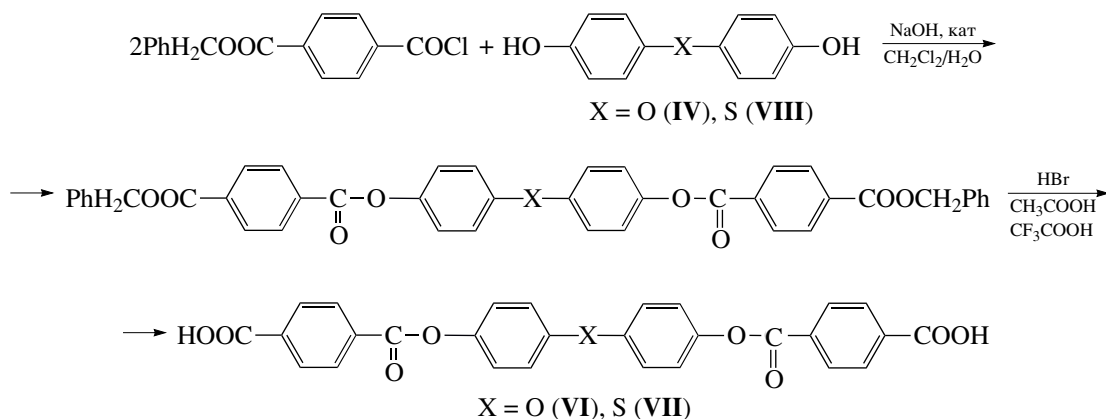
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полимера I осуществляли двумя способами, когда в качестве исходных соединений были использованы мезогенная дикислота III и 4,4'-дигидрокси-дифенилоксид IV а также 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензол V и синтон VI, включающий шарнирный гетероатом – кислород.

Соединение



получали этерификацией 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола V хлорангидридом монобензилового эфира терефталевой кислоты в водно-органической среде в условиях реакции межфазного катализа (CH_2Cl_2 , 2%-ный водный раствор NaOH, катализаторы межфазного переноса $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Br}$ и $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$). Последующее дебензилирование дибензилового эфира до соединения III в растворе HBr, CH_3COOH , CF_3COOH осуществляли по методикам, приведенным в работе [7]. Синтоны VI, VII получали по схеме



Высокотемпературная поликонденсация соединений III и IV в трихлорбензоле при 200°C сопровождалась выделением большого количества побочных продуктов и не приводила к образованию высокомолекулярного полимера I.

При сравнении образцов этого же полимера, полученных методом межфазной поликонденсации в водно-органической среде с использованием мезогенной последовательности III и диола IV, синтона VI и 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола V, следует отметить, что в первом случае получается полиэфир с большей ММ. Возможно, это связано с низкой растворимостью дихлорангидрида синтона VI в CH_2Cl_2 и значительным разбавлением реакционного раствора.

Учитывая это обстоятельство, при синтезе полиэфира II была использована только межфазная поликонденсация. Дихлорангидрид синтона VII

по сравнению с VI обладает более высокой растворимостью, поэтому в межфазную поликонденсацию вводили как мономер III, так и синтон VII.

Для получения образцов полиэфира II с различной ММ варьировали как способы его получения (с использованием мезогенной последовательности III и диола IV, а также синтона VI и 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола V), так и природу осадителя (изопропанол, хлороформ, хлористый метилен), последовательность отмывок с применением различных растворителей (трифторуксусная кислота + хлороформ, N-метилпирролидон, ацетон).

Полиэфир II растворялся в дихлоруксусной кислоте, в трифторуксусной кислоте, а также в смесях трифторуксусной кислоты с хлористым

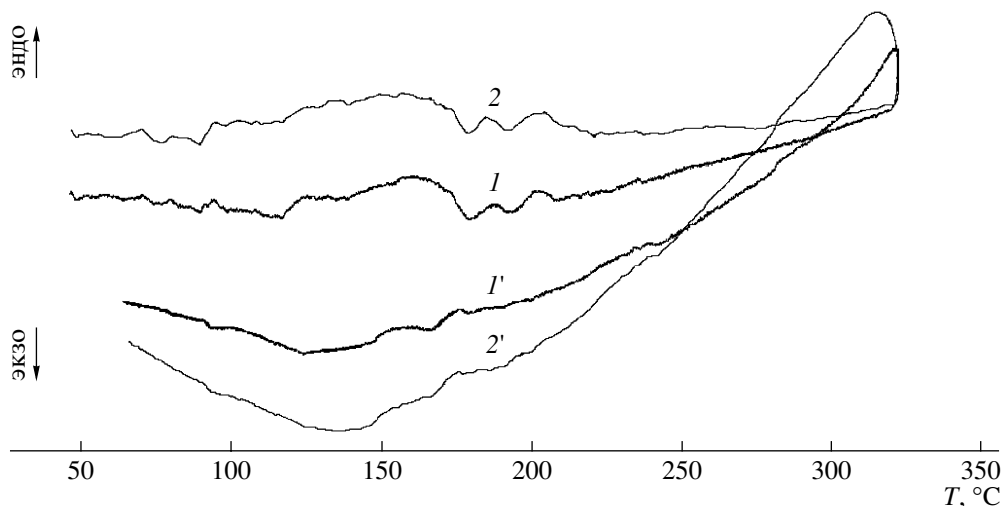


Рис. 1. ДСК-термограммы полиэфиров I (1, 1') и II (2, 2') при нагревании (1, 2) и охлаждении (1', 2'). Потеря массы полиэфира I при нагревании составляет 0.3% при 150°C, 1.1% при 230°C и 1.5% при 330°C, полиэфира II – 0.16% при 135°C, 0.4% при 147°C, 5.3% при 230°C и 7.93% при 330°C.

метиленом или хлороформом и в отличие от полимера I – в N-метилпирролидоне.

При сравнении способности к мезоморфным превращениям у полимеров I и II, по данным поляризационной оптической микроскопии, следует отметить, что в отличие от кислородсодержащего аналога, обладающего мезоморфизмом в широком температурном интервале [7], введение в цепь полимера II в качестве шарнира атома серы привело к “исчезновению” у этого полиэфира ЖК-свойств. На ДСК-термограммах полиэфиров I и II (рис. 1) можно отметить переход в стеклообразное состояние при 121 и 92.5°C соответственно. При дальнейшем нагревании наблюдаются эндотермические процессы с малыми значениями ΔH . Пик изотропизации у полимера I на кривой ДСК выделить не удалось, так как его начало находится в области температур деструкции. Можно предположить, что отсутствие ЖК-состояния у полимера с S-шарниром обусловлено ограничением внутримолекулярной подвижности из-за взаимодействия валентных оболочек атомов серы между собой с образованием мостиковых связей S...S.

По аналогии с работой [9] эти образцы были исследованы методами молекулярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах в N-метилпирролидоне при концентрации 0.5–1.5 г/дл. Экспериментальные методики определения коэффициентов поступательной диффузии D , ха-

рактеристической вязкости $[\eta]$, величин приведенного двойного лучепреломления в потоке $[n]/[\eta]$, ММ, вычисленных с использованием коэффициентов поступательной диффузии и характеристической вязкости, описаны в работах [8, 9]. В таблице представлены экспериментальные данные для полиэфира II в N-метилпирролидоне.

На рис. 2 показаны зависимости величин приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от ММ для исследованных образцов полимера I и II [9]. Экспериментальная зависимость $[n]/[\eta]$ –ММ для образцов полимера I в дихлоруксусной кислоте является типичной для жесткоцепных макромолекул в негауссовой области длины основной

Результаты гидродинамических и динамооптических исследований полиэфира II в N-метилпирролидоне

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	$D\eta_0 \times 10^9$, см с ⁻² г	$M \times 10^{-3}$	$[n]/[\eta] \times 10^{10}$, см с ² /г
1	0.099	18.7	1.0	–
2	0.23	9.55	2.7	–127
3	0.24	13.9	2.0	0
4	0.29	10.2	4.2	39
5	0.32	7.4	4.6	78
6	0.33	12.4	2.9	30
8	0.36	9.98	3.9	54
9	0.36	7.09	5.3	105
10	0.38	8.1	5.0	32
11	0.475	5.6	7.6	42.5

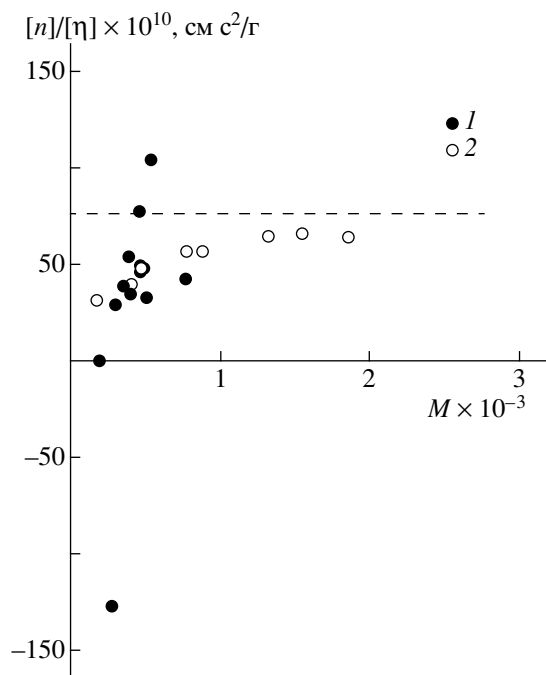


Рис. 2. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ от ММ растворов полиэфира II в N-метилпирролидоне (1) и раствора полиэфира I в дихлоруксусной кислоте (2) [9].

цепи. Эта зависимость была использована для определения равновесной жесткости (длины статистического сегмента Куна A) из динамооптических данных.

Совершенно иная ситуация наблюдается для образцов полимера II. Как видно из таблицы и рис. 2, при $M \sim 2000\text{--}5000$ величины $[n]/[\eta]$ резко меняются не только по абсолютной величине, но и по знаку.

Если исследованные образцы полимера II составляют полимергомологический ряд, то $\sim 85\%$ оптически анизотропных фениленовых циклов, входящих в макромолекулу, находятся в основной цепи в *para*-положении. Средняя разность значений поляризуемости Δb_B , вносимая одним бензольным кольцом в двух главных направлениях в молекуле (в направлении вытянутой цепи и нормальном к нему), оценивается соотношением [10–12]

$$\overline{\Delta b_B} = \Delta b_B [(3 \cos^2 \varphi - 1)/2] [(3 \cos^2 \psi - 1)/2] \quad (3)$$

Здесь $\Delta b_B = -60 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ – оптическая анизотропия бензольного кольца; $\varphi = \pi/2$ – угол, образуемый осью (нормалью) кольца с виртуальной свя-

зью, в которую входит цикл и которая лежит в его плоскости; $\psi \cong 0^\circ$ – угол между виртуальной связью и направлением вытянутой цепи (в направлении λ). Для предполагаемой структуры мономерного звена, представленной выше, подстановка этих величин дает для вклада одного *para*-ароматического цикла в анизотропию мономерного звена: $\overline{\Delta b_B} = 30 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Учет вклада сложноэфирных групп и серы в разность поляризуемостей мономерного звена ($a_\perp - a_\parallel$) лишь увеличит ее положительное значение. Если угол ψ (угол между *para*-ароматической осью и направлением цепи) находится в интервале $55^\circ\text{--}90^\circ$, то фениленовый цикл вносит отрицательный вклад в $a_\perp - a_\parallel$.

Большой разброс экспериментальных значений приведенного двойного лучепреломления $[n]/[\eta]$ (от $+105$ до $-127 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$) в области весьма близких ММ свидетельствует, вероятнее всего, о том, что образцы полимера II не являются полимергомологическим рядом: в исследованных образцах количество анизотропных фениленовых циклов, вносящих либо положительный ($\psi < 55^\circ$ в уравнении (3)), либо отрицательный ($\psi > 55^\circ$) вклад относительно направления основной цепи, различно в зависимости от степени разветвленности макромолекул. Разветвленность макромолекул может быть обусловлена наличием, как отмечено выше, внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий вакантных *d*-орбиталей атомов серы с *n*- или π -электронодонорами, и в первую очередь взаимодействием валентных оболочек атомов серы между собой с образованием мостиковых связей $S \dots S$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители очищали по известным методикам [13–15]. ИК-спектры записывали на приборе FTIR-8400S SHIMADZU. Спектры ЯМР ^1H получали в ДМСО- d_6 на спектрометре “Bruker WM-400”. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AC-200” (рабочая частота 125 МГц для ^{13}C). Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе “Perkin-Elmer”. Температуру плавления исходных и конечных веществ находили с помощью плавильного столика с поляризационным микроскопом типа “Voetius”. ДСК-термограммы полу-

чали на приборе NETZSCH STA 449С, скорость нагревания 10 К/мин. Характеристическую вязкость измеряли с использованием вискозиметра Оствальда. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинах Silufol UV-254. Предварительную оценку мезоморфных свойств полученных полиэфиров осуществляли с помощью оптической поляризационной микроскопии.

Поликонденсацию хлорангидрида соединения III с 4,4'-дигидроксидифенилсульфидом VIII проводили аналогично реакции III с 4,4'-дигидроксидифенилоксидом IV [7]. К перемешиваемому со скоростью 120–180 об/мин раствору 1.680 г (3.07 ммоль) дихлорида соединения III в 51 мл CH_2Cl_2 прикапывали в течение 20 мин раствор 0.730 г (3.34 ммоль) 4,4'-дигидроксидифенилсульфида, 0.09 г триметилгексадециламмоний бромида, 0.08 г гидросульфита натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) в 41 мл 1%-ного водного раствора едкого натра. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. При проведении реакции постоянно контролировали величину pH водной фазы ($\text{pH} \geq 10$). Полиэфир II выпадал из реакционной смеси на границе фаз. По окончании выдержки к реакционной массе добавляли 100 мл воды, осадок полимера отфильтровывали, промывали (дважды по 120 мл воды) и 100 мл изопропанола. Дальнейшую очистку осуществляли экстракцией измельченного осадка полимера горячим изопропанолом в экстракторе Сокслета. Полимер практически не растворялся в хлороформе, метиленхлориде, диоксане, ДМФА, пиридине при комнатной температуре. Выход 61%.

Найдено, %: C 71.08; H 3.49.
Для $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$
вычислено, %: C 71.09; H 3.49.

ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3060 (C–H), 1740 (ArCOOAr), 1667 (ArCOAr), 1595, 1486, 1408 (C–C Ar), 1258, 1241, 1200, 1182, 1164, 1070 (C–O–C “эфирные полосы”).

Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$), δ_{H} , м.д.: 8.394, 8.245, 8.227, 8.020, 8.006, 7.877, 7.858, 7.652, 7.624, 7.564, 7.545, 7.476, 7.256, 7.231, 7.210.

Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$), 125 МГц, 20°C, δ_{C} , м.д.: 197.5 (широкая C_7), группа полос 166.4–165.0 (C_8 , C_8' , C_{21} , C_{21}'), группа полос 149.1–121.9 (C_{22} , $22'$ по C_{27} , $27'$).

При синтезе 4,4'-бис-[дибензилового эфира (*n*-карбоксибензоил-дигидрокси)]дифенилоксида к раствору 4.7 г (23 ммоль) 4,4'-дигидрокси-дифенилоксида в 71 мл 3%-ного раствора едкого натра добавляли 0.5 г триметилгексадециламмоний бромида ($\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$), несколько кристаллов гидросульфита натрия и 3 мл CH_2Cl_2 . Смесь перемешивали в течение 10 мин, затем приливали раствор 13.85 г (5 ммоль) хлорангидрида монобензилового эфира терефталевой кислоты в 65 мл сухого хлористого метилена. После перемешивания в течение 1 ч слои разделяли. Органический слой промывали несколько раз водой, сушили над CaCl_2 , а затем концентрировали. Выпавший осадок перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 85%, $T_{\text{пл}} = 147^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 74.39, 74.48; H 4.45, 4.49.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_9$
вычислено, %: C 74.32; H 4.46; O 21.22.

В аналогичных условиях получали 4,4'-бис-[дибензиловый эфир (*n*-карбоксибензоил-дигидрокси)]дифенилсульфид. Выход 95%, $T_{\text{пл}} = 139$ – 141°C .

Найдено, %: C 72.78; H 4.55.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{S}$
вычислено, %: C 72.61; H 4.36.

Для синтеза 4,4'-бис-(*n*-карбоксибензоил-дигидрокси)дифенилоксида VI в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружали 15.03 ммоль 4,4'-бис-[дибензилового эфира (*n*-карбоксибензоил-дигидрокси)]дифенилоксида и 103 мл трифторуксусной кислоты. Смесь перемешивали при комнатной температуре 15 мин до полного растворения эфира и добавляли 15.3 мл уксусной кислоты, содержащей 37.6 мас. % HBr , после чего оставляли при комнатной температуре на 1 сутки без перемешивания. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом, а затем ацетоном до исчезновения характерного запаха бромистого бензила. Осадок сушили на воздухе, а затем в термостате. Выход 7.3 г (97%), $T_{\text{пл}} > 320^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 67.46; H 3.65.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_9$
вычислено, %: C 67.53; H 3.67.

Фактор замедления $R_f = 0.66$ (элюент бензол : этилацетат = 4 : 1, растворитель ДМФА). Аналогичным путем с выходом 98% был получен синтон VII с $T_{пл} > 320^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 65.31, 65.41; H 3.55, 3.48.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{S}$
вычислено, %: C 65.36; H 3.53.

$R_f = 0.7$ (элюент бензол : этилацетат = 4 : 1, растворитель ДМФА).

Дихлорангидриды синтонов VI, VII получали по стандартным методикам [13], затем без дополнительной очистки вводили в реакцию межфазной поликонденсации с 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензолом в присутствии катализатора межфазного переноса с получением полиэфиров I, II. Так, при синтезе полиэфира II к перемешиваемому раствору 0.930 г (1.69 ммоль) дихлорангидрида VII в 23 мл CH_2Cl_2 прикапывали в течение 20 мин раствор 0.394 г (1.84 ммоль) 1,4-дигидрокси-2-бензоилбензола, 0.05 г триметилгексадециламмоний бромида, 0.05 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в 15 мл 1.2%-ного водного раствора едкого натра. Смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. При проведении реакции величину рН водной фазы поддерживали постоянной (рН ≥ 10). Полимер II выпадал из реакционного раствора на границе фаз.

По окончании выдержки к реакционной массе добавляли 70 мл воды, осадок полимера отфильтровывали, промывали (70 \times 2) мл воды и 50 мл изопропанола. Полиэфир II очищали переосаждением из смеси $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ изопропанолом. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили 24 ч на воздухе, затем в термостате при постепенном подъеме температуры до 120°C . Выход 52%.

Найдено, %: C 71.17; H 3.62.
Для $\text{C}_{41}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{S}$
вычислено, %: C 71.09; H 3.49.

ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3060 (C–H), 1740 (ArCOOAr), 1667 (ArCOAr), 1595, 1486, 1408 (C–C Ar), 1258, 1241, 1200, 1182, 1164, 1070 (C–O–C “эфирные полосы”).

Спектр ЯМР ^1H ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$), δ_{H} , м.д.: 8.394, 8.245, 8.227, 8.020, 8.006, 7.877, 7.858, 7.652, 7.624, 7.564, 7.545, 7.476, 7.256, 7.231, 7.210.

Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$), 125 МГц, 20°C ; δ_{C} , м.д.: 197.5 (широкая C_7), группа полос 166.4–165.0 (C_8 , C_8' , C_{21} , C_{21}'), группа полос 149.1–121.9 ($\text{C}_{22, 22}'$ по $\text{C}_{27, 27}'$).

Авторы статьи выражают благодарность В.Л. Уголкову (Институт химии силикатов РАН) за проведение ДСК-исследований полимеров и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jeong K.-U., Knapp B.S., Ge J.J., Jin Sh., Graham M.J., Xiong H., Harris F.W., Cheng S.Z.D. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 20. P. 8333.
2. Hwang I.H., Lee S.J., Chang J.Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 13. P. 1881.
3. Roos G.H.P., Al-Fadhil F.A.H., Carboni C. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2002. V. 6. № 3. P. 491.
4. Schroeder M.W., Diele S., Pelzl G., Dunemann U., Kresse H., Weissflog W. // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. № 8. P. 1877.
5. Achard M.F., Bedel J.Ph., Marcerou J.P., Nguyen H.T., Rouillon J.C. // *J. Eur. Phys. E.* 2003. V. 10. № 2. P. 129.
6. Rao N.V.S., Paul M.Kr. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003. V. 393. P. 57.
7. Дильдина Е.В., Большаков М.Н., Рудая Л.И., Климова Н.В., Юрре Т.А., Рамш С.М., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 3. С. 220.
8. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Большаков М.Н., Климова Н.В., Рудая Л.И., Юрре Т.А., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 3. С. 510.
9. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Большаков М.Н., Рудая Л.И., Шаманин В.В., Скороходов С.С. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 12. С. 2172.
10. Tsvetkov V.N. *Rigid-Chain Polymers*. New York: Plenum Press, 1986.
11. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V. // *Polymer Handbook VII/I* / Ed. by Grulke E., Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1998.
12. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Лавренко П.Н., Окатова О.В., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Ско-

- роходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1263.
13. Тутце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир, 1999.
14. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
15. Гордон А.Д., Форд Р.А. Спутник химика. М.: Мир, 1976.

New Polyarylates with Nonlinear T-Shaped Mesogenic Groups and Variable Hinge Heteroatoms

M. N. Bol'shakov^a, L. I. Rudaya^b, N. V. Klimova^b, L. N. Andreeva^a,
S. V. Bushin^a, V. V. Shamanin^a, and S. S. Skorokhodov^a

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^b St. Petersburg Technological Institute (Technical University),
Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

e-mail: andreeva@imc.macro.ru

Abstract—The synthesis and comparative study of mesomorphic properties of aromatic polyesters containing the nonlinear T-shaped mesogenic sequences based on 1,4-dihydroxy-2-benzoylbenzene and hinge heteroatoms—oxygen (polyester I) or sulfur (polyester II)—have been performed. Polyester II lacks liquid-crystalline properties, in contrast to the oxygen-containing analog II demonstrating the mesomorphic behavior. In the case of polyester II samples, there is a large scatter in dynamooptical characteristics estimated in dilute N-methylpyrrolidone solutions. This behavior of polyester II is apparently associated with restriction of intramolecular mobility because of interaction between valence shells of sulfur atoms giving rise to bridge S...S bonds.

УДК 541.64:546.284:547.745

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИОСИЛИФИКАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ¹

© 2008 г. В. В. Анненков, Е. Н. Даниловцева, И. Н. Котельников

*Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3*

Поступила в редакцию 09.01.2007 г.

Принята в печать 30.07.2007 г.

Реакцией чередующегося сополимера малеинового ангидрида и 1-винил-2-пирролидона с 1,2-диаминоэтаном, 1,4-диаминобутаном и 1,6-диаминогексаном получены полиамфолиты, содержащие аминогруппы на различном удалении от основной цепи. Исследованы кислотные свойства новых полимеров и их активность в реакции с кремниевой кислотой, моделирующая процессы биосилификации под действием природных полиамфолитов. Установлено, что в слабокислой области (рН 5.5–6) синтетические полимеры не катализируют конденсацию кремниевой кислоты, но реагируют с первичными кремнеземными частицами. Эффективность этого взаимодействия повышается при приближении аминогруппы к основной цепи из-за большей вероятности образования тройного комплекса с участием карбоксильной, аминной и силанольной групп.

Кремний является необходимым элементом для существования практически всех живых организмов [1]. В последние годы внимание исследователей, даже весьма далеких от биологии, привлекают растения и животные, использующие оксид кремния для построения элементов своих скелетов: диатомовые и хризодитовые водоросли, губки, рис, хвощ. Особый интерес проявляют специалисты из областей нанотехнологий и микроэлектроники, поскольку биосилифицирующие организмы способны создавать в обычных условиях упорядоченные на микро- и наноуровне сложные конструкции из достаточно сухого кремнезема, фактически из кварцевого стекла [2–4], имеющего температуру плавления выше 1700°C.

Контролируемое формирование кремнеземных структур в живых объектах предполагает наличие определенных веществ, способных ускорять или замедлять конденсацию кремниевой кислоты и олигосиликатов. Поиск подобных органических агентов биосилификации привел к открытию силаффинов – особых белков с пост-

трансляционными вставками из боковых полиаминных цепей и фосфорилированных гидроксильных групп звеньев серина [5, 6]. Силаффины находятся в кремнистых створках или сильно ассоциированы с ними, что существенно осложняет их выделение в нативной форме, поскольку разрушение кремнезема возможно лишь в агрессивных средах, например в кислых фторидных растворах. Количество выделяемых силаффинов измеряется в микрограммах, что, очевидно, недостаточно для серьезного изучения их физико-химических свойств и влияния на конденсацию кремниевой кислоты. Кроме того, природные агенты силификации рассматриваются в качестве прототипов сложных самоорганизующихся систем для получения нанокompозитных материалов [7, 8]. В этой связи целью работы являлось получение синтетических аналогов силаффинов и исследование их силифицирующей активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные мономеры, диамины и растворители очищали перегонкой. Полиаллиламин использовали в виде гидрохлорида (“Aldrich”). ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr записывали на Фурье-спектрометре “Infracum FT-801” (Россия), элементный анализ проводили на С,Н,Н-анализаторе “Flash EA-1112” (США). рН растворов

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта а-06-03-32931), а также Сибирского отделения Российской академии наук и фонда INTAS (совместный грант 06-1000013-8569).

E-mail: annenkov@lin.irk.ru (Анненков Вадим Владимирович).

контролировали с помощью иономера “Мульти-тест ИПЛ-113” (Россия). Содержание свободной кремниевой кислоты в растворах измеряли молибдатным методом в виде молибденовой сини [9, ч. 1, с. 139]. Для определения содержания кремния в твердых кремнистых композитах их растворяли в 0.3 М NaOH и находили концентрацию кремния в полученном растворе молибдатным методом.

Синтез сополимеров малеинового ангидрида (МА) с 1-винилпирролидоном (ВП) [10, 11]

8 г (0.082 моля) МА смешивали с 9.1 г (0.082 моля) ВП, добавляли 0.17 г ДАК, смесь продули аргоном и полимеризовали в ампуле при 65°C в течение 24 ч. Полученную вязкую массу растворяли в ДМФА, высаждали в диэтиловый эфир, очищали переосаждением из ДМФА и сушили в вакууме. Выход 7.5 г (44%).

Найдено, %:	C 56.8;	H 5.5;	N 6.6.
Для C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄			
вычислено, %:	C 57.4;	H 5.3;	N 6.7.

МА : ВП = 1 : 1. ИК-спектр (таблетка с KBr, см⁻¹): 2937, 1465 (CH₂), 1780, 930 (ангидрид), 1670 (Амид).

Взаимодействие сополимера МА–ВП с диаминами

Раствор 1 г сополимера в 20 мл ДМФА прикарывали при перемешивании в течение 3 ч в раствор амина (30%-ный мольный избыток) в 25 мл ДМФА. Продукт высаждали в бензол, сушили в вакууме, затем очищали с помощью диализа через целлофановую мембрану и сушили лиофильно. Выход ПА-2 составляет 0.564 г (43%) (цифра в обозначении полимера соответствует значению *m* в формуле диамина H₂N(CH₂)_{*m*}NH₂).

Найдено, %:	C 54.2;	H 7.3;	N 15.4.
Для C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O ₄			
вычислено, %:	C 53.5;	H 7.1;	N 15.6.
ПА-4: выход 0.458 г (31%).			
Найдено, %:	C 56.2;	H 7.5;	N 13.8.
Для C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₄			
вычислено, %:	C 56.6;	H 7.8;	N 14.1.
ПА-6: выход 0.635 г (41%).			
Найдено, %:	C 60.3;	H 7.9;	N 13.0.
Для C ₁₆ H ₂₇ N ₃ O ₄			
вычислено, %:	C 59.1;	H 8.4;	N 12.9.

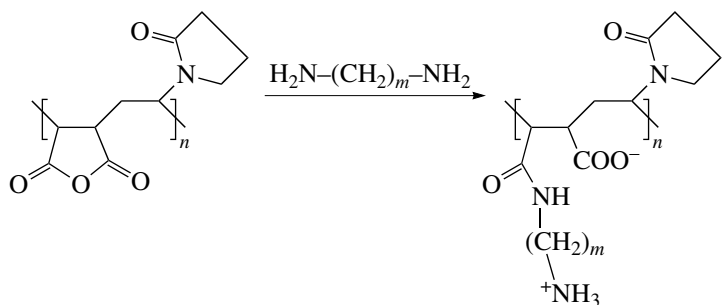
В ИК-спектрах полимеров ПА-2, ПА-4 и ПА-6 наблюдаются широкая полоса поглощения при 2350–3200 см⁻¹ (–NH₃⁺), полосы при 1655 см⁻¹ (Амид), 1555 и 1385 см⁻¹ (–COO⁻), 2931 см⁻¹ (метиленовые группы, интенсивность растет при переходе от ПА-2 к ПА-6).

Конденсация кремниевой кислоты в присутствии органических полимеров

Исследуемые полимеры растворяли в буферном растворе, при необходимости регулируя pH 1 М растворами NaOH или HCl. Использовали фосфатные (KH₂PO₄ и Na₂HPO₄) и ацетатно-карбонатные (NaHCO₃ и уксусная кислота) буферные растворы при конечной концентрации анионов 0.02 моль/л. H₄SiO₄ получали в соответствии с работой [12] гидролизом тетраметоксисилана при концентрации 1 моль/л в 0.001 М HCl в течение 15 мин. Далее раствор кремниевой кислоты добавляли к буферному раствору, содержащему органический полимер. Время начала выделения осадка определяли визуально. Наблюдения продолжали в течение 4 суток. Осадки отделяли от растворов через 24 ч центрифугированием, промывали водой и сушили в вакууме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С химической точки зрения силлаффины являются полиамфолитами, имеющими отрицательные заряды вблизи основной цепи и положительные на боковых полиаминных цепях. В настоящей работе нами синтезированы аминокарбоксильные полиамфолиты с боковыми аминными цепями на основе сополимеров МА с ВП. Радикальная сополимеризация мономеров протекает с образованием продукта с регулярным чередованием звеньев [10, 11]. Взаимодействие этих сополимеров с диаминами приводит к целевым полиамфолитам. В работе синтезированы полиамфолиты с боковыми аминными группами, присоединенными к основной цепи спейсерами различной длины:



где $m = 2, 4, 6$ (ПА-2, ПА-4, ПА-6).

Разработанная методика позволяет получать полиамфолиты с выходом растворимых продуктов 50–60%. Структура полученных соединений подтверждена элементным анализом и ИК-спектроскопией.

С помощью потенциометрического титрования определены изоэлектрические точки (ИЭТ) полиамфолитов по методу [13]. Они составляют 6.9, 7.2 и 7.1 для ПА-2, ПА-4 и ПА-6 соответственно. Близость ИЭТ к нейтральному значению рН связана с равным содержанием в сополимерах карбоксильных и аминных групп. Сополимеры растворимы в области ИЭТ, что обусловлено присутствием гидрофильных звеньев ВП. В то же время образец ПА-6 выпадает в осадок при рН 4.0–5.4, что достаточно неожиданно, учитывая удаленность этой области от ИЭТ.

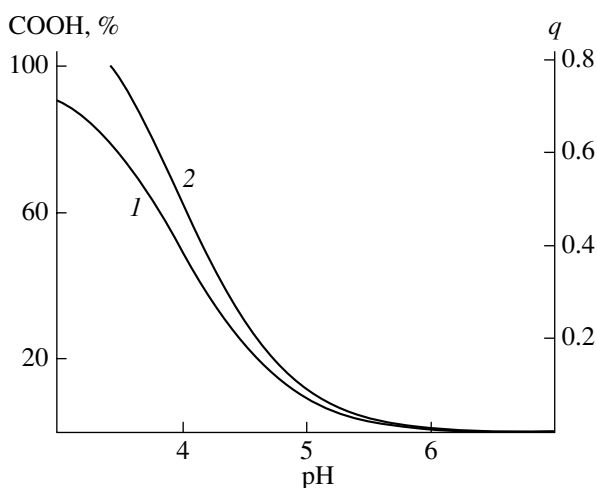
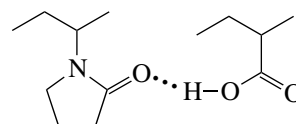


Рис. 1. Зависимость содержания недиссоциированных карбоксильных групп (1) и среднего заряда в расчете на звено q (2) для сополимера ПА-6. Вычислено в соответствии с работой [13]. рК групп $\sim\text{COOH}$ и $\sim\text{NH}_3^+$ принимали равными 4 и 10 соответственно.

Объяснить это явление можно, учитывая известный факт нерастворимости при низких рН сополимеров, содержащих звенья ВП и карбоксильные группы [14]. При этом образуются внутри- и межмолекулярные водородные связи между кислотным протоном и кислородом амидной группы:



В исследуемых сополимерах недиссоциированные карбоксильные группы появляются в существенных количествах как раз при рН ниже 5.5 (рис. 1). Растворение осадка при рН < 4 связано с накоплением общего положительного заряда на цепи. Отсутствие области нерастворимости для сополимеров ПА-2 и ПА-4 можно объяснить меньшей длиной спейсера и соответственно меньшей удаленностью аминных групп от карбоксильных. В данном случае аминогруппы, заряженные положительно в исследуемой области рН, препятствуют сближению и сшивке водородными связями различных цепей или их фрагментов. Дополнительным фактором, обуславливающим осаждение именно ПА-6, может служить также большая длина гидрофобных последовательностей метиленовых групп в фрагментах диаминогексана.

Для изучения силифицирующей активности природных силаффинов обычно используют растворы кремниевой кислоты, получаемые гидролизом тетраметоксисилана в присутствии 0.001 М НСl, препятствующей конденсации H_4SiO_4 [12]. Эксперименты проводятся в кислых буферных средах (рН 5.5–6.5), поскольку есть сведения о накоплении кремниевой кислоты и ее олигомеров в кислых клеточных везикулах [15]. Нами выполнены исследования в аналогичных условиях (табл. 1) для новых полиамфолитов и полиаллил-

Таблица 1. Время начала появления осадка при конденсации кремниевой кислоты в присутствии органических полимеров ($H_4SiO_4 = 0.04$ моль/л, [полимер] – 0.032 моль/л)

Условия реакции	рН	Время начала появления осадка для полимеров			
		ПА-2	ПА-4	ПА-6	полиаллиламин
Фосфатный буфер	5.5	–*	–*	–*	215 мин
Фосфатный буфер	6.2	63 мин (6)	3 суток (7)	Нет осадка	–*
Фосфатный буфер	7.0	19 мин (8)	Нет осадка	Нет осадка	–*
Ацетатно-карбонатный буфер	5.5	60 мин (9)	73 мин	100 мин (10)	Нет осадка
Ацетатно-карбонатный буфер	6.2	24 мин	10 ч	Нет осадка	Нет осадка

Примечание. В скобках указан номер ИК-спектра осадка на рис. 3.

* Органический полимер не растворим в данных условиях.

амин. Ранее влияние полиаллиламина на конденсацию H_4SiO_4 изучали при рН 5.5–7 в присутствии различных буферов [8, 12, 16]. В случае фосфатного буфера (рН 5.5) через несколько минут после смешения наблюдали осаждение кремнистого осадка [12]. Нами при попытке повторения этого опыта начало выпадения осадка отмечено лишь через 215 мин. К сожалению, в работе [12] отсутствует детальное описание методики эксперимента, в частности не упоминается, контролировали ли значение рН после добавления раствора полиаллиламина (в виде гидрохлорида) к буферному раствору. По нашим данным, при этом происходит понижение рН до 3.6, в связи с чем все последующие эксперименты включали измерение рН после смешения растворов буферов и полимеров и, при необходимости, коррекцию значения рН 1 М растворами NaOH или HCl.

Результаты, представленные в табл. 1, указывают на понижение активности полиамфолитов в формировании кремнистых осадков с повышением длины спейсера при аминогруппе. Уменьшение рН ускоряет осаждение в случае ПА-4 и ПА-6 и замедляет в системе с ПА-2. Замена фосфатного буферного раствора на ацетатно-карбонатный снижает активность полиаллиламина, но облегчает образование осадка в случае ПА-2 и ПА-4. Исследование состава полученных осадков (табл. 2) свидетельствует о преобладании в них кремнезема, причем осаждается не более 21% исходной кремниевой кислоты.

При обсуждении осаждающего действия силлафинов и полимерных аминов на кремниевую кислоту обычно полагают [8, 12, 16], что эти органические вещества катализируют конденсацию H_4SiO_4 . В то же время известно, что кремниевая кислота способна полимеризоваться в слабо кислой среде, причем скорость такой реакции сильно зависит от рН и концентрации [9]. Для выяснения влияния исследуемых полимеров на конденсацию H_4SiO_4 измеряли концентрацию “свободной” кремниевой кислоты молибдатным методом [9]. Найденные величины относятся к суммарному содержанию мономера и димера. Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют о достаточно быстрой конденсации H_4SiO_4 без добавления органических полимеров, причем конечная концентрация кремниевой кислоты ниже, чем в системах, для которых характерно образование осад-

Таблица 2. Состав и выход композитных осадков, полученных в ацетатно-карбонатном буфере

рН	Полимер	Время начала осаждения, мин	Выход, %		Si : полимер в осадке
			по Si	по полимеру	
5.5	ПА-6	100	14.1	3.4	7.2
5.5	ПА-2	60	21.4	3.7	5.2
6.2	ПА-2	24	17.3	10.1	2.1

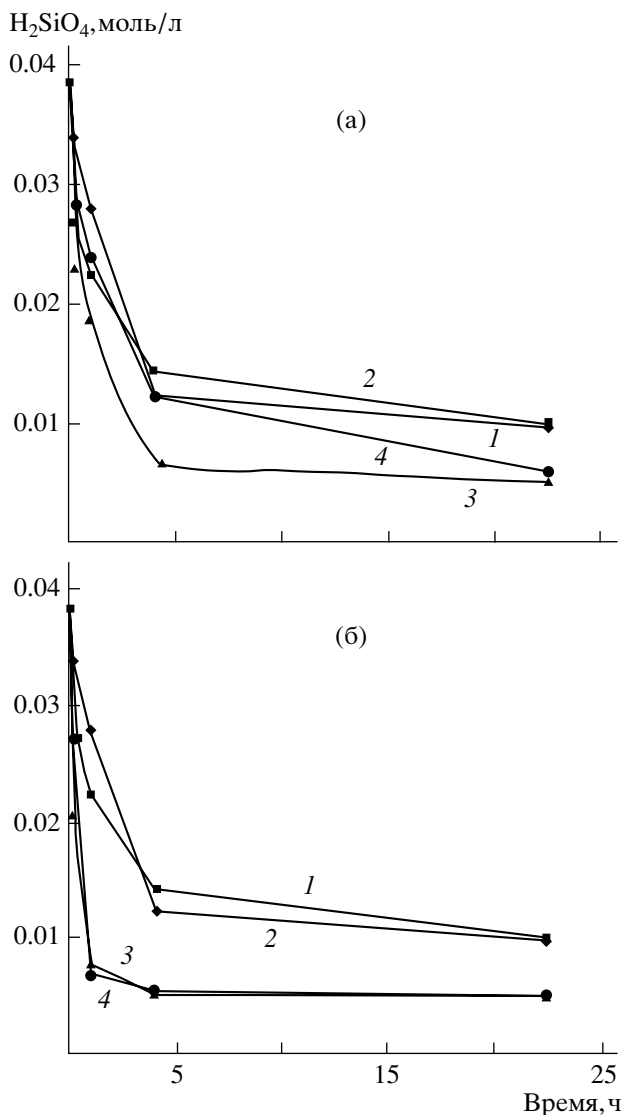
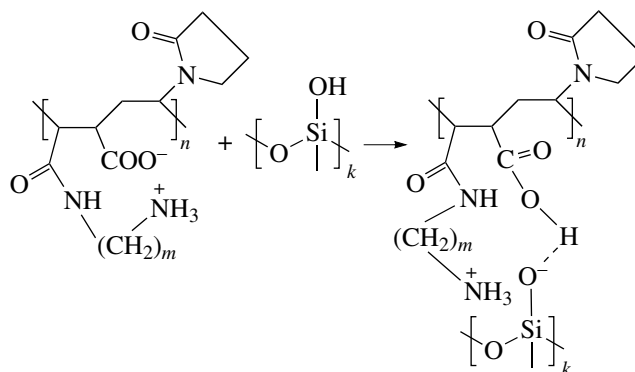


Рис. 2. Зависимость содержания свободной кремниевой кислоты от времени. Исходная концентрация H_4SiO_4 составляет 0.04 моль/л, полимера – 0.032 моль/л. pH 5.5 (а) и 6.2 (б). 1 – ПА-2, 2 – ПА-6, 3 – полиаллиламин, 4 – контроль.

ков. Таким образом, наблюдаемое осаждение кремнистых осадков в слабо кислой области не связано с ускорением конденсации кремниевой кислоты. Кроме того, олигомеры и полимеры H_4SiO_4 способны взаимодействовать с органическими полимерами посредством кооперативных связей [17, 18]. Например, при нейтрализации смеси силиката натрия с поли-1-винилимидазолом получены водородно связанные композитные осадки [19]. На образование осадков при реакции именно с первичными кремнеземными частицами указывает повышение содержания

кремния при увеличении времени начала осаждения (табл. 2). Как известно [9], конденсация кремниевой кислоты в кислой области pH сопровождается постепенным ростом первичных кремнистых наночастиц. Следовательно, чем позже начинает выпадать композитный осадок, тем больший размер имеют кремнеземные частицы в его составе и соответственно повышается содержание кремния.

Строение композитных осадков на основе полиамфолитов изучали методом ИК-спектроскопии (рис. 3). Как и следовало ожидать, в спектрах наблюдаются полосы поглощения фрагментов Si–O–Si (1100 см^{-1}) и силанольных групп (970 см^{-1}). Наиболее интересным оказалось изменение интенсивности полосы карбоксилатных групп (1575 см^{-1}) при образовании композитов. В спектрах полиамфолитов, в том числе выделенных лиофильной сушкой растворов, имеющих pH 5.5 за счет ацетатно-карбонатного буфера, эта полоса достаточно интенсивна (рис. 3, кривые 1–5), что согласуется с малой долей групп $\sim\text{COOH}$ в указанной области (рис. 1). В отличие от спектров исходных полимеров полоса при 1575 см^{-1} существенно менее интенсивна или исчезает вообще при взаимодействии с кремнеземом. Кроме того, заметного увеличения полосы карбоксильных групп ($1710\text{--}1720\text{ см}^{-1}$) в этих образцах не наблюдается. Данные факты можно объяснить взаимодействием силанольных групп с цвиттер-ионными парами полиамфолитов с образованием системы, стабилизированной водородными и ионными связями:



($m = 2, 4, 6$).

Результаты квантово-химического моделирования (рис. 4) указывают на возможность существования подобных систем. При этом структура

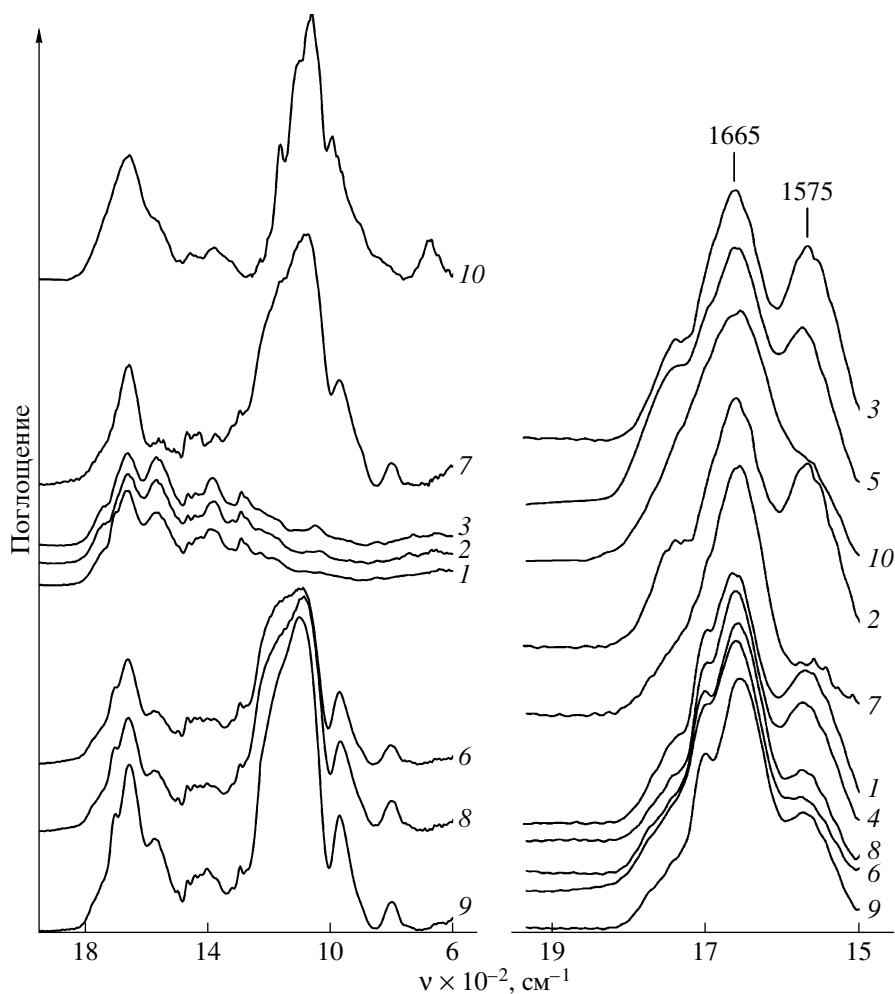


Рис. 3. ИК-спектры полиамфолитов ПА-2 (1), ПА-4 (2), ПА-6 (3), ПА-2 (4) и ПА-6 (5), подкисленных до рН 5.5 растворами KH_2PO_4 и высушенных лиофильно, а также композитных осадков (6–10). Номера и условия получения осадков указаны в табл. 1.

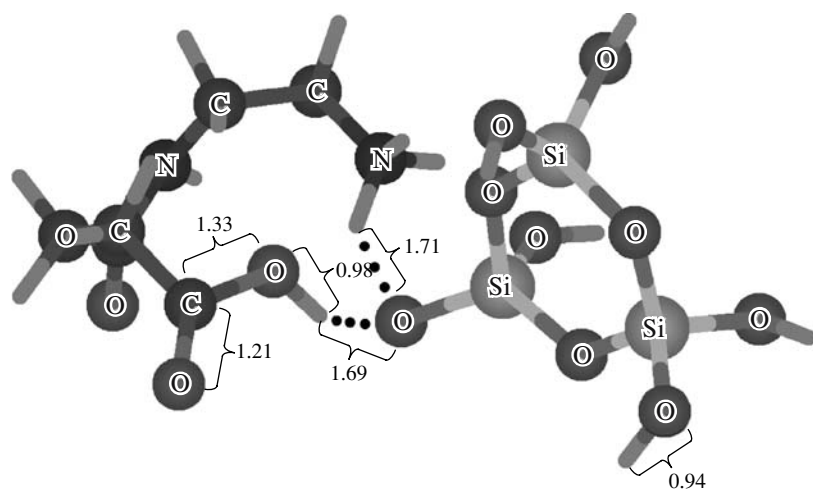


Рис. 4. Результаты квантово-химического моделирования структуры комплекса поликремниевой кислоты и полиамфолита. Для расчета использовали фрагмент ПА-2 и циклический трисиликат. Размеры указаны в ангстремах. Вычисления выполнены в рамках полуэмпирического метода PM3.

фрагмента $\sim\text{COO}$ оказывается промежуточной между карбоксильной и карбоксилатной, что обуславливает перекрывание полосы валентных колебаний соответствующей карбонильной группы с широкой полосой Амида (1665 см^{-1}). При переходе от ПА-2 к ПА-4 и ПА-6 аминогруппа удаляется от основной цепи, и стабильность подобных структур падает, что отражается в уменьшении активности в образовании композитных осадков.

Многочargedные фосфат-анионы, вероятно, способны конкурировать с поликремневой кислотой при взаимодействии с полиамфолитом и понижать его активность. В то же время, как показывают наши и литературные [8, 12] данные, фосфатные ионы необходимы для образования осадков при конденсации кремниевой кислоты под действием полиаллиламина в кислой области. Этот эффект объясняли [8], учитывая осаждающее действие фосфатных анионов на органический полимер с формированием положительно заряженных капель микроэмульсии, обеспечивающих конденсацию кремнезема в нерастворимые частицы. По нашему мнению, соль полиаллиламина и многоосновной фосфорной кислоты можно рассматривать в качестве своеобразного полиамфолита с ИЭТ выше рН 6 (табл. 1, область нерастворимости полиаллиламина в фосфатном буфере). При более низких значениях рН органический полимер растворим, но сохраняется достаточное количество цвиттер-ионных пар, способных реагировать с поликремневой кислотой аналогично ПА-2–ПА-6.

Таким образом, формирование композитных осадков при конденсации кремниевой кислоты в присутствии органических полиамфолитов связано не с их каталитическим действием на реакцию образования силоксановой связи, а с реакцией первичных частиц поликремневой кислоты и органического полимера. Взаимодействие происходит с участием силанольных групп и цвиттер-ионных пар полиамфолита, хотя структура данных связей нуждается в дальнейшем исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Кремний в живой природе. Новосибирск: Наука, 1984.
2. Hamm C.E., Merkel R., Springer O., Jurkojc P., Maier C., Prechtel K., Smetacek V. // *Nature*. 2003. V. 421. P. 841.
3. Pickett-Heaps J.D. Diatoms: Life in Glass Houses. 2003. (DVD film). Available (http://www.cytographics.com/ecommerce/product_info.php?products_id=30&osCsid=63e97f5b43ae16dc015079f574a43166).
4. Zurzolo C., Bowler C. // *Plant. Physiol.* 2001. V. 127. P. 1339.
5. Kroeger N., Deutzmann R., Sumper M. // *Science*. 1999. V. 286. P. 1129.
6. Sumper M., Kroeger N. // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 2059.
7. Sumper M., Lorenz S., Brunner E. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 5192.
8. Lutz K., Groger C., Sumper M., Brunner E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 2812.
9. Айлер Р. // *Химия кремнезема*. М.: Мир, 1982. Ч. 1. С. 139.
10. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Шакалова Н.К. // *Высокомолек. соед. Б*. 1973. Т. 15. № 10. С. 737.
11. Николаев А.Ф., Бондаренко В.М., Шакалова Н.К. // *Высокомолек. соед. Б*. 1974. Т. 16. № 1. С. 14.
12. Brunner E., Lutz K., Sumper M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 854.
13. Даниловцева Е.Н., Анненков В.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т. 46. № 2. С. 241.
14. Ponratnam S., Prabnakara R.S., Joshi S.G., Kapur S.L. // *J. Macromol. Sci. A*. 1976. V. 10. № 6. P. 1055.
15. Vrieling E.G., Gieskes W.W.C., Beelen T.P.M. // *J. Phys. Chem.* 1999. V. 35. P. 548.
16. Patwardhan S.V., Clarson S.J. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2002. V. 12. № 3–4. P. 109.
17. Baranovsky V.Y., Suchishvili S.A., Kasaikin V.A., Kabanov V.A. // *Eur. Polym. J.* 1993. V. 29. P. 111.
18. Papisov I.M., Bolyachevskaya K.I., Litmanovich A.A., Matveenko V.N., Volchkova I.L. // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. P. 2087.
19. Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Filina E.A., Likhoshway Ye.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. № 2. P. 820.

Modeling of Biosilicification Processes with the Use of Water-Soluble Polyampholytes

V. V. Annenkov, E. N. Danilovtseva, and I. N. Kotel'nikova

*Institute of Limnology, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Ulan-Batorskaya ul. 281, Irkutsk, 664033 Russia*

e-mail: annenkov@lin.irk.ru

Abstract—Polyampholytes containing amino groups at various distances from the backbone have been prepared through the reaction of the maleic anhydride–1-vinyl-2-pyrrolidone alternating copolymer with 1,2-diaminoethane, 1,4-diaminobutane, and 1,6-diaminohexane. The acidic properties of the new polymers and their activity in reaction with silicic acid modeling the biosilicification processes under the action of natural polyampholytes have been studied. It has been established that, in a weakly acidic region (pH 5.5–6), the synthetic polymers do not catalyze the condensation of silicic acid but are involved in reaction with primary silica particles. The efficiency of this interaction increases with approach of the amino group to the backbone because of a higher probability of formation of the tertiary complex with participation of carboxyl, amine, and silanol groups.

УДК 541.64:542.952:547(39+538.141)

СИНТЕЗ ГОМОПОЛИМЕРОВ И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ *бис*-(3,6-ДИ-*трет*-БУТИЛКАТЕХОЛАТО)ОЛОВО(IV) ДИТЕТРАГИДРОФУРАНАТА¹

© 2008 г. Л. Б. Ваганова*, Е. В. Колякина*, А. В. Ладо**, А. В. Пискунов**,
В. К. Черкасов**, Д. Ф. Гришин*

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 29.05.2007 г.

Изучены особенности синтеза полиметилметакрилата и полистирола в присутствии *бис*-(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)олово(IV) дитетрагидрофураната. Установлено, что катехолатный комплекс олова способен эффективно влиять как на кинетические закономерности радикальной полимеризации указанных мономеров, так и на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. На основе макроинициаторов, полученных в присутствии *бис*-(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)олово(IV) дитетрагидрофураната, проведен синтез блок-сополимеров.

Целенаправленное регулирование реакционной способности макрорадикалов и физико-химических свойств синтезируемых полимеров является актуальной проблемой химии макромолекул [1, 2]. В настоящее время в качестве регуляторов роста цепи предложен широкий спектр соединений, позволяющих получать полимеры с узким ММР, градиентные и блок-сополимеры, а также стереорегулярные полимеры, т.е. фактически осуществлять направленный дизайн макромолекул в условиях радикального инициирования [3].

В этой связи особое внимание уделяется исследованиям, находящимся на стыке металлоорганической и полимерной химии. В частности, представляется перспективным применение металлоорганических соединений, в том числе комплексов металлов со свободнорадикальными или ион-радикальными лигандами, для управления ростом цепи в условиях радикального инициирования. Использование подобных комплексов

в качестве регуляторов роста полимерной цепи открывает широкие перспективы для получения макромолекул с заданными свойствами за счет индивидуальных особенностей атомов металлов и содержащих их лигандов.

Среди методов контролируемой радикальной полимеризации с участием металлоорганических соединений наиболее важными направлениями являются полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) [4] и так называемая “обратная” полимеризация с переносом атома (Reverse Atom Transfer Radical Polymerization – RATRP) [5], а также полимеризация по механизму Stable Free Radical Polymerization – SFRP [6].

В последние годы появилось новое оригинальное направление Quinone Transfer Radical Polymerization (QTRP), в котором в качестве контролирующих агентов используют различные хиноны, а также бинарные системы на их основе и металлокомплексы с хиноновыми лигандами [7–12].

В частности, в ряде работ изучены особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии различных хинонов и элементоргани-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32688).

E-mail: grishin@ichem.unn.runnet.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

ческих соединений, в том числе борсодержащих [7], ацетилацетонатов переходных металлов [8–10], семихинолятных комплексов меди и т.д. [11, 12]. Авторами указанных работ показано, что предложенные системы позволяют получать полимеры с более низкой ММ и относительно узким ММР по сравнению с обычной радикальной полимеризацией.

Цель настоящей работы – изучение на примере бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолато)олово(IV) дитетрагидрофураната ($\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$) регулирующей способности катехолатных комплексов непереходных металлов в процессах полимеризации ММА и стирола, а также синтез блок-сополимеров стирола и ММА на основе макроинициаторов, полученных в присутствии данного металлокомплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА и стирол очищали от стабилизатора по стандартной методике [13], затем сушили безводным хлоридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Инициатор и используемые растворители очищали общепринятыми способами [14, 15]. Комплекс $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ получали по методике [16]. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствуют литературным данным.

Подготовку образцов проводили следующим образом. Мономер помещали в стеклянные ампулы, трижды дегазировали, перемораживая ампулы в жидком азоте, и проводили полимеризацию при остаточном давлении ~ 1.3 Па. Контроль кинетики полимеризации осуществляли гравиметрическим методом. Полученные полимеры высаждали в гексан. С целью очистки полимеров от остатков мономера и инициатора образцы пересаждали из раствора в хлороформе. Затем образцы полимеров сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

Блок-сополимеры ПС–ПММА и ПММА–ПС синтезировали на основе макроинициаторов ПС и ПММА соответственно. Макроинициаторы получали полимеризацией стирола и ММА при 70 и 90°C в присутствии 0.1 мол. % $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ в течение времени, соответствующего десяти периодам полураспада ДАК как инициатора (при этих

условиях инициатор в системе распадается практически нацело). ПС- и ПММА-макроинициаторы очищали от мономера лиофильной осушкой из раствора в хлороформе. Затем добавляли второй мономер и продолжали полимеризацию при той же температуре. Гомополимеры ПС и ПММА отделяли от блок-сополимера экстракцией циклогексаном и ацетонитрилом соответственно. Контроль за качеством разделения и определение состава полученных сополимеров осуществляли методом ИК-спектроскопии.

Регистрацию ИК-спектров проводили на приборе “Infracum FT-801”. Диапазон волновых чисел составляет 5500–550 cm^{-1} , погрешность в определении ± 0.05 cm^{-1} . В качестве аналитических выбрали полосы валентных колебаний карбонильной группы ММА (1700 cm^{-1}) и ароматического кольца стирола (700 cm^{-1}). Состав сополимеров рассчитывали, используя в качестве калибровки смесь гомополимеров. Образцы готовили в виде тонких пленок на поверхности стекла из КВг. Интенсивность поглощения определяли методом “базовой линии” [17].

Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров определяли вискозиметрическим [18] и методом ГПХ [19]. Хроматографический анализ полимеров проводили на установке “Knauer” с линейной колонкой (“Phenomenex”, США). Детектором служил дифференциальный рефрактометр RI Detektor K-2301, элюентом – хлороформ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты. Молекулярную массу ПММА рассчитывали по калиброванным ПС-образцам в соответствии со стандартными формулами [19].

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре “Bruker-ER-200D-SRC” (рабочая частота 9.5 ГГц) с термостатирующим блоком ER-4111VT. В качестве стандарта при определении g -фактора использовали дифенилпикрилгидразил ($g = 2.0037$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ существенно влияет как на кинетические закономерности полимеризации ММА и стирола, так и на моле-

Таблица 1. Влияние концентрации добавки $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ на молекулярно-массовые характеристики полимеров (инициатор 0.1 мол. % ДАК, температура 70°C)

Полимер	Концентрация $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$, мол. %	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ПММА	0.1	1	21	135	2.2
	0.1	4	56	159	2.4
	0.1	13	83	189	2.6
	0.2	13	57	122	1.8
	0.4	150	17	48	1.8
	0.8	150	15	43	1.7
ПС	0.1	90	54	113	2.2
	0.2	156	56	71	2.1
	0.4	156	41	39	1.9

кулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации добавки общая скорость процессов и предельная конверсия резко уменьшаются, а значе-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных в присутствии 0.1 мол. % $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$ (инициатор 0.1 мол. % ДАК)

Полимер	T , °C	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ПММА	70	99*	192	2.9
		10	89	2.1
		21	135	2.2
		56	159	2.4
		83	189	2.6
	100	28	47	2.1
		46	49	2.5
ПС	70	56	61	2.9
		75	81	3.3
		91*	204	2.9
		10	45	1.9
		19	47	1.9
	90	31	67	2.0
		50	82	2.0
		54	113	2.2
		12	36	2.0
		24	48	2.1
	33	55	2.2	
	46	60	2.4	
	57	71	2.4	

* Без добавки $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$.

ния ММ и коэффициенты полидисперсности образцов понижаются.

При введении больших количеств катехолатного комплекса олова процессы полимеризации ММА и стирола полностью ингибируются. Так, в частности, в случае полимеризации ММА при 70°C и мольном соотношении металлокомплекс : инициатор = 4 : 1 и 8 : 1 реакция останавливается после достижения предельной степени превращения мономера. Кроме того, при проведении полимеризации в высокотемпературном режиме (~100°C) уже при соотношении 2 : 1 и 4 : 1 полимеризация практически полностью прекращается на начальных стадиях. Также методом ЭПР показано, что при температуре выше 100°C сигнал *o*-семихинонового производного олова, образующегося за счет акцептирования радикалов роста комплексом $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TGF}$, исчезает, что указывает на его возможную деструкцию.

В соответствии с полученными результатами нами были выбраны оптимальные с кинетической точки зрения условия процессов полимеризации ММА и стирола: температурный режим 70–100°C и соотношение инициатор : металлокомплекс = 1 : 1.

На рис. 1 приведены зависимости конверсии мономеров от времени при 70°C. Установлено, что введение катехолатного комплекса олова приводит к снижению не только общей скорости полимеризации ММА и стирола, но и к некоторому снижению предельной степени превращения мономеров.

Следует отметить, что добавки $Cat_2Sn \cdot 2ТГФ$ существенно влияют и на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Так, в процессе полимеризации ММА при 70 и 100°C ММ полимера растет линейно с увеличением степени превращения мономера в отличие от S-образной зависимости, характерной для полимеризации ММА на традиционном инициаторе (рис. 2а, 2б). Аналогичные закономерности были выявлены и в случае полимеризации стирола в присутствии $Cat_2Sn \cdot 2ТГФ$ при 70 и 90°C (рис. 2в, 2г).

Установлено, что кривые ММР образцов ПММА и ПС, синтезированных в присутствии катехолатного комплекса олова, являются унимодальными. Однако, несмотря на линейный рост ММ с конверсией, существенного влияния на M_w/M_n синтезируемых полимеров не наблюдается (табл. 2). Хотя величины M_w/M_n указанных полимеров несколько ниже, чем образцов, синтезированных без участия металлокомплекса, они превышают 1.5. Вероятно, это связано с одновременным протеканием в системе реакций роста цепи с участием катехолатного комплекса олова, а также возможными конкурирующими реакциями, в том числе бимолекулярным обрывом цепи. Кроме того, для ПС, синтезированного в присутствии $Cat_2Sn \cdot 2ТГФ$, высокая полидисперсность может быть обусловлена особенностями механизма взаимодействия добавки с углерод-центрированными радикалами в мономерной среде стирола.

Одной из важнейших особенностей прохождения полимеризации по механизму обратимого ингибирования является способность продуктов полимеризации выступать в качестве макроинициаторов [3–5]. При этом введение новой порции мономера приводит к продолжению процесса, а добавление другого мономера позволяет получать блок-сополимеры. Для подтверждения реализации процессов акцептирования и элиминирования полимерных радикалов бискатехолатным комплексом олова(IV) целесообразно получить блок-сополимеры на основе ПС- и ПММА-макроинициаторов, синтезированных в присутствии $Cat_2Sn \cdot 2ТГФ$.

Как следует из табл. 3, доля блок-сополимера значительна, однако количество “неактивных” цепей ПММА и ПС достаточно велико, что наиболее заметно при использовании в качестве мак-

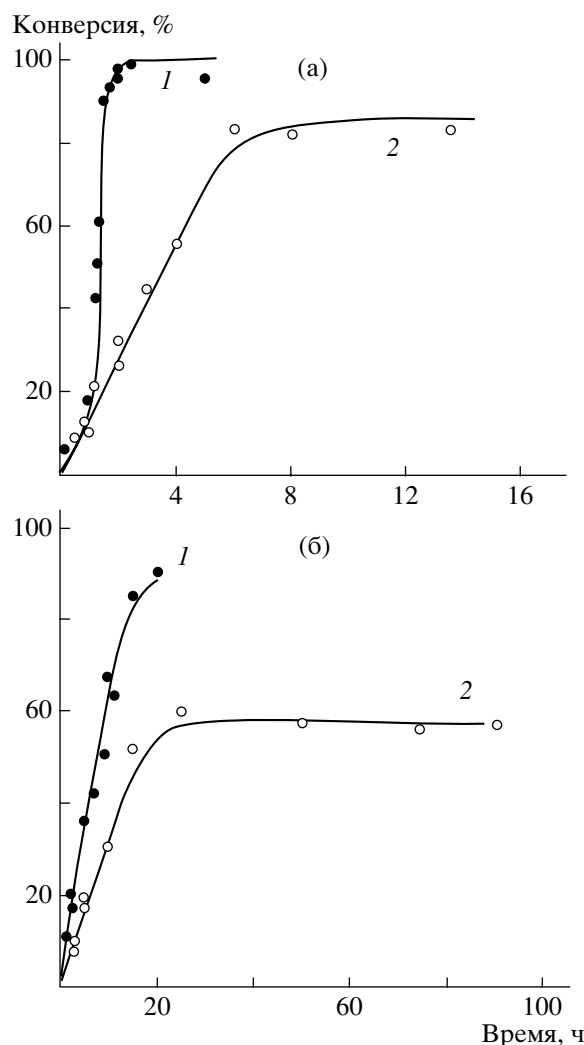


Рис. 1. Зависимости конверсии ММА (а) и стирола (б) от времени полимеризации при 70°C. Инициатор – 0.1 мол. % ДАК. Концентрация $Cat_2Sn \cdot 2ТГФ$ 0 (1) и 0.1 мол. % (2).

роинициатора ПММА. Наличие гомополимеров указывает на существенный вклад процессов спонтанного инициирования и бимолекулярного обрыва цепи как при синтезе макроинициаторов, так и при блок-сополимеризации.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что гомополимеризация ММА и стирола, инициированная ДАК, в присутствии $Cat_2Sn \cdot 2ТГФ$ только частично реализуется по механизму обратимого ингибирования. Значительная часть макроинициатора ПММА является неактивной и не способна к реинициированию полимерных цепей. В случае полимеризации стирола и использования ПС-макроинициаторов доля “живых” цепей существенно выше (табл. 3).

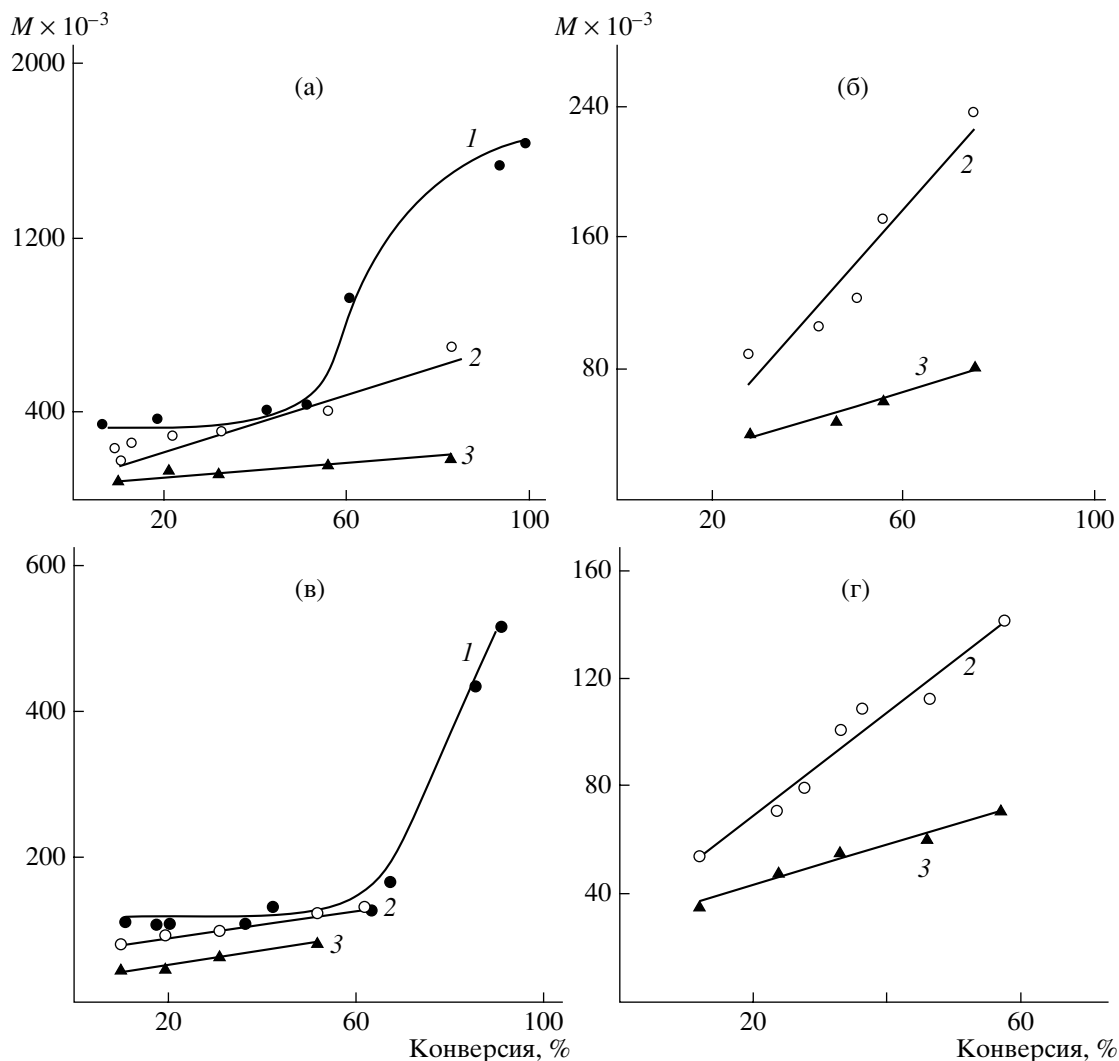


Рис. 2. Зависимости от конверсии средневязкостной (1, 2) и среднечисленной (3) молекулярной массы ПММА (а, б) и ПС (в, г), синтезированных в присутствии 0.1 мол. % ДАК при 70°C (а, в) и 100°C (б, г). 1 – без добавок $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TГФ}$, 2 и 3 – с добавкой 0.1 мол. % $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TГФ}$.

Таким образом, количественный выход и состав образующихся блок-сополимеров сильно зависят от первоначально используемого макроинициатора и температуры синтеза: с повышением температуры число “живых” цепей, способных выступать в качестве макроинициаторов, уменьшается как для ММА, так и для стирола, что ведет к уменьшению выхода сополимеров.

Молекулярно-массовые характеристики ПС- и ПММА-инициаторов и полученных блок-сополимеров приведены в табл. 4. Из представленных данных следует, что характеристическая вязкость растворов образцов блок-сополимеров существенно выше по сравнению с $[\eta]$ растворов первоначально синтезированных макроинициа-

торов, что свидетельствует о возрастании ММ макромолекул в процессе их дальнейшей полимеризации.

В целом процессы блок-сополимеризации проходят сложнее, чем гомополимеризации, но очевидно, что часть молекул ПММА и ПС, полученных в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TГФ}$, остаются активными, т.е. способными к инициированию полимеризации.

С целью выяснения природы активных интермедиатов и их роли в полимеризации мы провели ряд экспериментов, контролируя их ход методом ЭПР. В результате исследования элементарных стадий синтеза макромолекул в присутствии

Таблица 3. Результаты блок-сополимеризации в присутствии 0.1 мол. % $Cat_2Sn \cdot 2TGF$

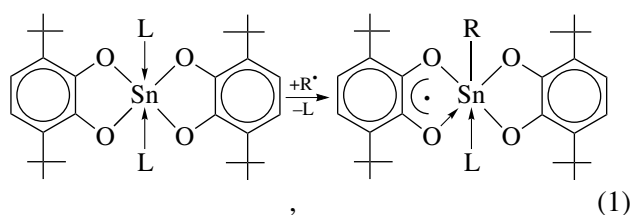
Блок-сополимер	$T, ^\circ C$	Гомо-ПС, мас. %	Гомо-ПММА, мас. %	Блок-сополимер, мас. %	Доля звеньев стирола в блок-сополимере, мас. %
ПММА-ПС	70	12	55	33	72
	90	7	65	28	89
ПС-ПММА	70	28	7	65	37
	90	36	7	57	28

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики макроинициаторов и блок-сополимеров, синтезируемых на их основе

Система	$T, ^\circ C$	Время полимеризации, ч	Конверсия, %	$[\eta]^*$, дл/г
ПММА-инициатор	70	54	75	1.4
ПММА-ПС	70	57	20	3.2
ПММА-инициатор	90	4	38	0.6
ПММА-ПС	90	57	80	1.6
ПС-инициатор	70	52	60	0.8
ПС-ПММА	70	53	32	3.8
ПС-инициатор	90	8	36	0.4
ПС-ПММА	90	52	51	2.9

* Растворитель хлороформ, 25°C.

$Cat_2Sn \cdot 2TGF$ установлено, что в мономерных средах (ММА и стирол) катехолатный комплекс олова эффективно акцептирует макрорадикалы роста с образованием *o*-семихинолатных производных олова:



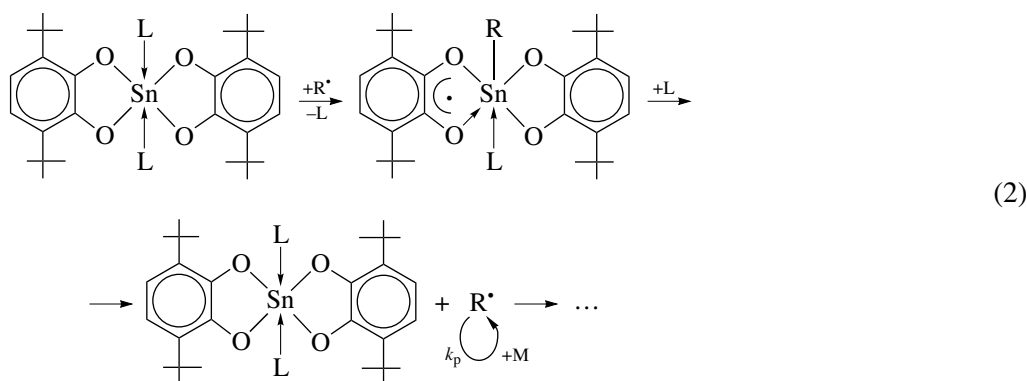
где R – инициирующий радикал или растущий макрорадикал, L – лиганд (молекула ТГФ или мономера).

При этом следует отметить, что при полимеризации ММА в присутствии $Cat_2Sn \cdot 2TGF$ методом ЭПР установлено наличие лишь одного *o*-семихинолатного аддукта, координационное число атома олова в котором зависит от температурных условий полимеризации. Напротив, спектры, регистрируемые в среде стирола, характеризуются суперпозицией нескольких сигналов от *o*-семихи-

нолатных комплексов олова(IV) различного состава и строения (рис. 3).

Методом ЭПР нами также была изучена кинетика накопления и гибели *o*-семихиноновых производных металла при 70°C в среде ММА. Установлено, что первоначальное нарастание интенсивности сигнала затем сменяется ее падением так, что за достаточно короткий промежуток времени (~15 мин) система входит в стационарный режим. Постоянство концентрации *o*-семихиноновых производных во времени свидетельствует о том, что используемый комплекс $Cat_2Sn \cdot 2TGF$ потенциально способен контролировать рост цепи при полимеризации за счет реакций акцептирования углерод-центрированных радикалов и их последующего элиминирования.

На основании результатов проведенных исследований можно предположить, что регулирование роста цепи при полимеризации ММА и стирола в присутствии $Cat_2Sn \cdot 2TGF$ осуществляется в результате последовательных реакций акцептирования и элиминирования растущих радикалов металлокомплексом:



(M – молекула мономера).

Таким образом, $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TГФ}$ эффективно влияет на кинетические параметры процессов радикальной полимеризации MMA и стирола в интервале $70\text{--}100^\circ\text{C}$, а также молекулярно-массовые характеристики полимеров, образующихся в его присутствии. При этом добавки катехолатного комплекса олова значительно понижают ММ и несколько уменьшают значения коэффициентов

полидисперсности полимеров, а конверсионные зависимости ММ полимеров, синтезированных в присутствии катехолатного комплекса олова, носят линейный характер. Методом ЭПР выявлена возможность акцептирования металлокомплексом растущих макрорадикалов в мономерных средах и их последующего элиминирования. На основе макроинициаторов, полученных в присутствии $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TГФ}$, осуществлен синтез блок-сополимеров MMA со стиролом.

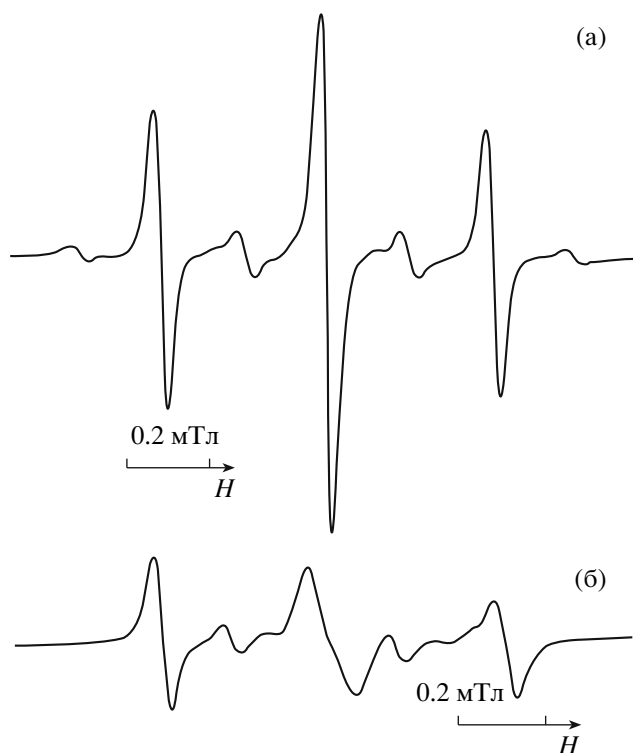


Рис. 3. Изотропные спектры ЭПР, наблюдаемые при полимеризации MMA (а) и стирола (б) в присутствии 0.1 мол. % $\text{Cat}_2\text{Sn} \cdot 2\text{TГФ}$. Инициатор – 0.1 мол. % ДАК. $T = 70^\circ\text{C}$. а – константы СТВ: $a_i(2\text{H}) = 0.40$ мТл, $a_i(^{117,119}\text{Sn}) = 0.40$ мТл; $g_i = 2.0032$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moad G., Solomon D. The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Elsevier, 1995.
2. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
3. Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
4. Matyjaszewski K. // Chem. Eur. J. 1999. V. 5. P. 3095.
5. Xia J., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5199.
6. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 482.
7. Grishin D.F., Moykin A.A. // Mendeleev Communications. 1999. № 1. P. 34.
8. Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R. // Macromolecules. 2005. Т. 38. № 1. P. 27.
9. Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 13. P. 2723.
10. Debuigne A., Caille J. R., Jérôme R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 1101.
11. Копылова Н.А., Спиринов С.Г., Черкасов В.К., Крашинулина А.В., Семчиков Ю.Д., Абакумов Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 6. С. 1082.

12. Шаменкова О.А., Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Курский Ю.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 11. С. 2045.
13. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
14. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
15. Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
16. Piskunov A.V., Lado A.V., Fukin G.K., Baranov E.V., Abakumova L.G., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Heteroatom. Chem. 2006. V. 17. № 6. P. 481.
17. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001.
18. Шатеништейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаового распределения полимеров. Л.: Химия, 1964.
19. Бельский Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.

Synthesis of Homopolymers and Block Copolymers of Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of Bis(3,6-di-*tert*-butylcatecholato)tin(IV) Ditetrahydrofuranate

L. B. Vaganova^a, E. V. Kolyakina^a, A. V. Lado^b, A. V. Piskunov^b, V. K. Cherkasov^b, and D. F. Grishin^a

^a Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University, pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: grishin@ichem.unn.runnet.ru

Abstract—The specific features of synthesis of poly(methyl methacrylate) and polystyrene in the presence of bis(3,6-di-*tert*-butylcatecholato)tin(IV) ditetrahydrofuranate were studied. It was found that the catecholate tin complex can efficiently influence both the kinetic parameters of radical polymerization of the monomers and molecular mass characteristics of the product polymers. With the use on macroinitiators obtained in the presence of bis(3,6-di-*tert*-butylcatecholato)tin(IV) ditetrahydrofuranate, block copolymers were synthesized.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНИЗОЦИАНАТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2008 г. Н. С. Клименко, А. В. Шевчук, М. Я. Вортман,
Э. Г. Привалко, В. В. Шевченко

*Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 29.01.2007 г.

Принята в печать 29.05.2007 г.

Реакцией гиперразветвленных алифатических сложных полиэфирполиолов трех генераций с толуилендиизоцианатом синтезированы соответствующие гиперразветвленные полиэфируретаны с концевыми изоцианатными группами. Взаимодействием этих соединений с N,N-диметиламиноэтанолом получены их функциональные производные. Полимеры охарактеризованы методами функционального анализа, спектроскопии ИК и ЯМР ^1H , ДСК. Показано, что введение уретановых фрагментов приводит к возникновению микрогетерогенной структуры гиперразветвленных полимеров.

Гиперразветвленные полимеры привлекают большое внимание исследователей в последние пятнадцать лет [1]. Оно базируется на ряде уникальных по сравнению с линейными аналогами особенностей строения и свойств, присущих данным соединениям. К ним относятся высокоразветвленная глобулярная структура и отсутствие зацеплений, улучшенная растворимость, низкая вязкость растворов и расплавов, более высокая термостойкость, способность образовывать комплексы типа “гость–хозяин” и другие. Наличие большого числа реакционноспособных концевых групп обеспечивает широкие возможности их дальнейшей модификации с перспективой использования в различных высокотехнологичных областях. С учетом того, что изменение природы концевых групп кардинальным образом влияет на свойства этого типа соединений [2], данное направление исследований является одним из ведущих в области гиперразветвленных полимеров.

В настоящее время практически для всех основных классов полимеров синтезированы гиперразветвленные структуры, в том числе и для полиуретанов [3]. При этом реакция уретанообразования при их синтезе была реализована в

нескольких вариантах. Учитывая высокую реакционную способность изоцианатных групп, синтез гиперразветвленных полиуретанов на основе мономеров типа AB_2 , где А и В – реакционноспособные группы, включал применение блокированных или скрытых изоцианатных групп (А или В) [3–6]. Изоцианатсодержащие соединения удалось использовать только в случае подходов $\text{A}_2 + \text{B}_3$ [7, 8] и $\text{A}_2 + \text{CB}_n$ [9]. Полученные гиперразветвленные полиуретаны использовали для получения отверждаемых огнестойких УФ-покрытий [8], твердых электролитов [5, 6], водорастворимых прекурсоров [7].

Как известно, линейные сегментированные ПУ, характеризующиеся сочетанием в своем составе гибких и жестких блоков, представляют один из наиболее востребованных для различных областей применения типов полимерных материалов. Метод их синтеза основан на предварительном получении гибкоцепных изоцианатных форполимеров, как правило, изоцианатсодержащих олигоэфируретанов. Использование такого подхода для синтеза сегментированных ПУ гиперразветвленного строения описано в работе [9], где в реакции с триаминами (B_3 мономер) вводили изоцианатные форполимеры на основе олигоокситетраметиленгликолей и олигооксиэтиленди-

E-mail: olga-s@mail.kar.net (Шевченко Валерий Васильевич).

Таблица 1. Некоторые характеристики исходных ГРП и их уретансодержащих производных с концевыми изоцианатными (ГРУИ) и *трет*-аминными (ГРУА) группами

Исходный ГРП	Растворитель	Содержание групп*, %			Выход ГРУ, %
		гидроксильных в ГРП	изоцианатных в ГРУ	третичных аминных в ГРУА	
Н-20	ДМФА	14.35/15.56	13.95/14.83	3.29/3.84	66
	ацетон	14.35/15.56	15.68/14.27	–	54
Н-30	ДМФА	15.23/15.95	14.27/14.97	3.12/3.87	62
	ацетон	15.23/15.95	15.60/14.97	–	50
Н-40	ДМФА	13.98/14.90	12.84/14.58	–	58
Н-20	ДМФА + ацетон	14.35/15.56	13.52/14.83	3.19/3.84	75
Н-30	ДМФА + ацетон	15.23/15.95	14.02/14.97	3.02/3.87	70
Н-40	ДМФА + ацетон	13.98/14.90	13.00/14.58	2.95/3.79	72

* В числителе – найдено, в знаменателе – рассчитано.

амина. Механические свойства синтезированных гиперразветвленных полиуретанмочевин были сравнимы со свойствами линейных аналогов. Последнее открывает новые перспективы в реализации возможностей гиперразветвления, поскольку гиперразветвленные полимеры имеют низкие механические характеристики в силу названных выше причин.

В то же время по нашим данным в литературе отсутствуют сведения по синтезу изоцианатных форполимеров гиперразветвленной структуры, несмотря на доступность, в том числе и коммерческую, исходных гиперразветвленных полиэфирполиолов [10]. В настоящей работе приведены результаты исследования по синтезу гиперразветвленных полиэфируретанов с концевыми изоцианатными группами и их реакции с N,N-диметиламиноэтанолом. Следует отметить, что ранее гидроксилсодержащие гиперразветвленные сложные полиэфиры использовали в реакции с моноизоцианатами для получения амфифильных соединений, а также прекурсоров для синтеза органико-неорганических композитов золь-гель-методом [11–13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исходными соединениями для синтеза гиперразветвленных уретансодержащих полиэфирполиолов были выбраны гиперразветвленные полиэфирполиолы (ГРП) второй, третьей и четвертой генераций (Boltorn Н-20, Н-30, Н-40), которые очищали путем переосаждения из ацетона в эфир с последующей сушкой в вакууме при 25–30°C в течение 6 ч. Данные о содержании гидроксильных групп, определенные методом ацилирования [14], в сравнении с вычисленным в предположении дендримерного строения ГРП, представлены в табл. 1. При расчетах использовали найденные значения концентрации гидроксильных групп в полимерах.

Толуилендиизоцианат (ТДИ), смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 80 : 20 и N,N-диметиламиноэтанол (ДМАЭ) очищали перегонкой в вакууме. ДМФА, ацетон, бензол очищали по известным методикам. Катализатор уретанообразования – дибutilдилауринат олова (ДБДЛО). Все синтезы ГРП проводили в атмосфере сухого азота.

Методы исследования

Содержание изоцианатных и третичных аминных изоцианатных групп в синтезированных соединениях определяли титрованием в соответствии с работами [14, 15]. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе “Varian VXR-400 MHz” в ДМСО- d_6 . ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “Perkin-Elmer Spectrum One FTIR Spectrometer”. Теплофизические измерения проводили при нормальном давлении в интервале $-100\dots+150^\circ\text{C}$ на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М с диатермической оболочкой при скорости нагревания в квазистационарном режиме 2 К/мин, погрешность измерения не превышала 4%.

Синтез гиперразветвленного полиэфируретана с концевыми изоцианатными группами (ГРУИ-30) на основе ГРП Н-30

В плоскодонную колбу помещали 1 г ГРП Н-30 (0.28 ммоль) и при перемешивании растворяли в 10 мл ДМФА. В полученный раствор внесли 0.01% катализатора от массы исходного ГРП и затем быстро добавляли 12.2 г (70 ммоль) ТДИ. Реакционную смесь выдерживали при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. После этого большую часть растворителя упаривали при пониженном давлении и к оставшемуся раствору полимера с избытком непрореагировавшего ТДИ приливали бензол. Образовавшийся продукт с концевыми изоцианатными группами ГРУИ-30 выпадал в виде белого осадка, который отфильтровывали, трижды декантировали бензолом и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Синтез ГРУИ-30 в ацетоне и смеси растворителей (ацетон–ДМФА = 2 : 1) проводили по аналогичной методике.

Так же получали и ГРУИ-20, ГРУИ-40 на основе ГРП Н-20 и ГРП Н-40 соответственно. Выход продуктов и содержание групп NCO представлены в табл. 1.

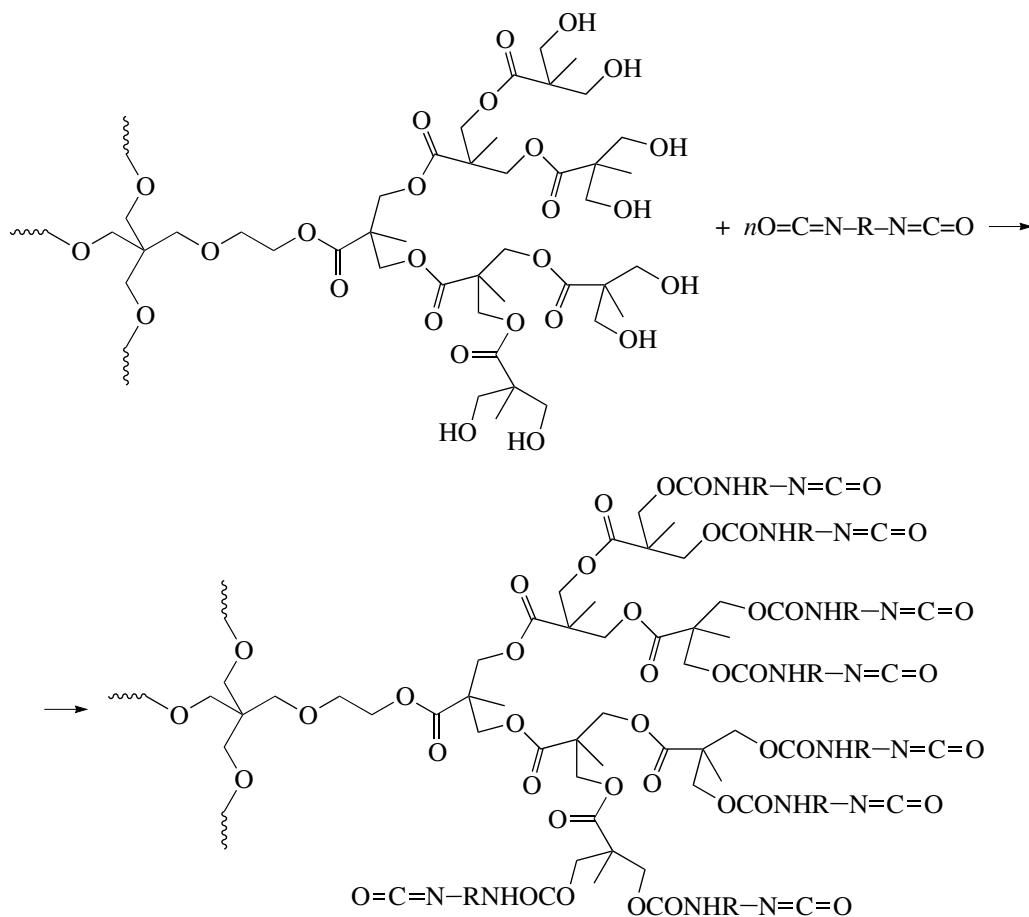
Синтез гиперразветвленного уретансодержащего полиэфирполиола с концевыми диметиламинными группами (ГРУА-30)

Раствор 0.5 г (0.052 ммоль) ГРУ-30 в 5 мл ДМФА прибавляли к 1.5 г (1.7 ммоль) ДМЭА, растворенного в 5 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании на магнитной мешалке и температуре 60°C в течение 12 ч. Затем растворитель упаривали под вакуумом и образовавшийся осадок промывали бензолом. Полученный полимер очищали путем переосаждения из ДМФА в ацетон.

По аналогичной методике получали ГРУА-20 и ГРУА-40 на основе ГРУ-20 и ГРУ-40 соответственно. Выход продуктов и содержание третичных аминных групп приведены табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используемые ГРП являются полифункциональными соединениями, содержащими в своем составе в зависимости от генерации примерно 16 (Н-20), 32 (Н-30) или 64 (Н-40) гидроксильные группы. Как видно из табл. 1, различие в найденных значениях содержания групп OH и рассчитанных в предположении дендримерного строения исходных ГРП в среднем составляет 1%, причем найденные значения ниже рассчитанных. С целью получения соединений с концевыми изоцианатными группами их реакции с ТДИ проводили в десятикратном мольном избытке последнего. В качестве растворителей использовали ДМФА, ацетон, а также их смесь. Отметим, что попытки синтеза гиперразветвленных полиизоцианатов с использованием в качестве растворителя самого ТДИ были безуспешными вследствие нерастворимости исходных ГРП даже при нагревании. Схема реакции представлена ниже.



ДМФА растворяет как исходные, так и конечные продукты реакции, в ацетоне продукты реакции нерастворимы. При использовании в качестве растворителя ДМФА конечный полимер выделяли из реакционной среды путем как можно более полного удаления растворителя при пониженном давлении и небольшом нагревании с последующей декантацией (2–3 раза) образовавшегося продукта бензолом для удаления остатков ТДИ. Содержание изоцианатных групп в полученных соединениях было ниже рассчитанных, причем наибольшая разница наблюдалась для ГРУИ-40.

Если растворителем является ацетон, то продукт реакции начинает выпадать из реакционной смеси в процессе синтеза, однако для его более полного выделения необходима отгонка ацетона из реакционной массы с последующей декантацией бензолом для полного удаления избытка ТДИ. В отличие от ДМФА при использовании ацетона в качестве растворителя наблюдались завышенные значения содержания изоцианатных групп в

ГРУИ (табл. 1), что может свидетельствовать об остатках незначительного количества ТДИ во внутренней полости ГРУИ. Более высокий выход продукта реакции получен при использовании смеси ацетона с ДМФА в соотношении 2 : 1 (по объему) (табл. 1). Однако в этом случае разница в содержании изоцианатных групп по сравнению с рассчитанными значениями была более существенной.

ГРУИ представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО и не растворимые в растворителях кетонного типа и неполярных средах. Они относительно устойчивы при хранении в течение непродолжительного времени при пониженных температурах. На воздухе при комнатной температуре продукты постепенно теряют растворимость, поэтому их использовали в реакциях с ДМАЭ непосредственно после синтеза. Применяли ГРУИ, синтезированные как в ДМФА, так и в его смеси с ацетоном.

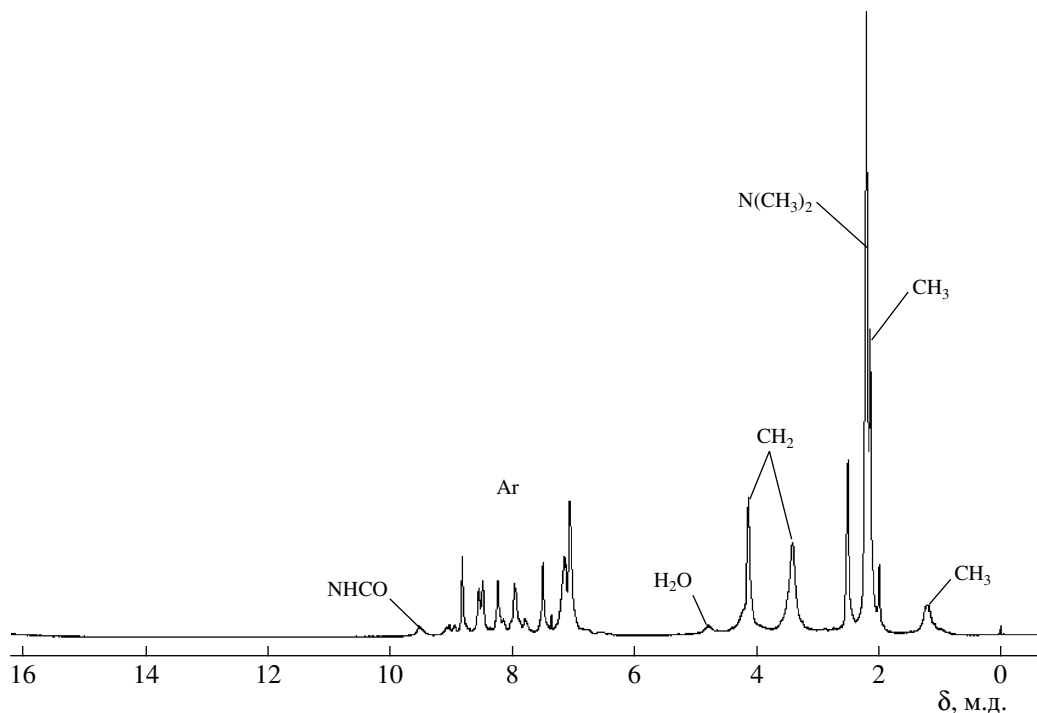
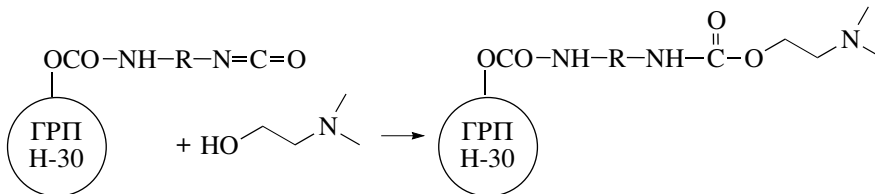


Рис. 1. Спектр ЯМР H^1 гиперразветвленного уретансодержащего полимера с концевыми N-метильными группами.

Схема реакции гиперразветвленных полиизоцианатов с ДМАЭ представлена ниже.



где $R = 2,4-, 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$.

В результате реакции образуются гиперразветвленные полиэфируретаны с концевыми третичными аминогруппами (**ГРУА**) в виде белых порошкообразных веществ, растворимых в слабых кислотах и полярных растворителях. Содержание третичных аминных групп близко к рассчитанному (табл. 1). В ИК-спектрах данных соединений наряду с полосами, характеризующими колебания гиперразветвленной сложноэфирной группировки в области 1730 см^{-1} и толуиленового фрагмента 1600 см^{-1} , присутствуют полосы валентных колебаний групп N-C концевых диметиламинных фрагментов при 2780 см^{-1} .

Спектр ЯМР H^1 исходных ГРП идентичен спектру, приведенному в работе [10] для ГРП Н-40. В спектре соединения (ГРУА-30) (рис. 1) наряду с резонансными сигналами протонов метильных групп, принадлежащих диметилпропиононому фрагменту при 1.19 м.д., появляется сигнал протонов метильной группы, входящей с состав ароматического кольца, а также концевых метильных групп – интенсивный пик при 2.19 м.д. Протоны метиленовых групп фиксируются при 4.14 и 3.41 м.д. В этой же области находится и сигнал $H(\text{CH}_2)$ концевых фрагментов. Сигналы групп СН ароматического кольца резонируют в области 7.06–8.49 м.д. и проявляются в виде отдельных пиков, протоны уретановых фрагментов (NHCO) характеризуются пиком с максимумом

Таблица 2. Теплофизические характеристики гиперразветвленных полиэфирполиолов

Образец, №	Полимер	Концевые фрагменты*	T_g , °C	ΔT , °C	ΔC_p , кДж/кг К	T_m , °C
1	ГРП-20	ОН	27	95	0.59	–
2	ГРП-30	ОН	34	90	0.51	–
3	ГРП-40	ОН	39	90	0.34	–
4	ГРУИ-20	ОСОНH–R–NCO	11	65	0.20	110
5	ГРУИ-30	ОСОНH–R–NCO	13	60	0.10	117
6	ГРУИ-40	ОСОНH–R–NCO	7	60	0.28	107
7	ГРУА-20	ОСОНH–R–NHCOOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	7	65	0.55	140
8	ГРУА-30	ОСОНH–R–NHCOOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	9	75	0.18	119
9	ГРУА-40	ОСОНH–R–NHCOOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	–17	70	0.17	115

* R = 2,4-, 2,6-С₆Н₃СН₃.

при 9.51 м.д. Сигналы, принадлежащие протонам групп ОН, не вступивших в реакцию, лежат в области 4.75 м.д.

Исследованию термического поведения гиперразветвленных полиэфирполиолов посвящен ряд работ [16–19]. Было показано, что ГРП на основе диметилпропионовой кислоты и этоксилированного пентаэритрита Н-20, Н-30 и Н-40 [19] являются аморфными веществами и характеризуются одним температурным переходом, отвечающим температуре стеклования T_g всей системы в целом. При этом величина T_g колеблется в области 25–40°C в зависимости от полученной генерации.

Предполагается, что в ГРП с короткими цепями между узлами разветвления, а таковыми являются ГРП на основе диметилпропионовой кислоты, стеклование обусловлено трансляционным движением молекулы, а не сегментальной подвижностью цепей [20]. Примечательно то, что термическое поведение ГРП в большой степени определяется природой концевых групп. Например, разница между значениями T_g исходного и модифицированного ГРП может достигать более 200°C [2]. Данные ДСК исходных ГРП и синтезированных производных представлены в табл. 2.

Как следует из табл. 2, исходные ГРП Н-20, Н-30 и Н-40 характеризуется одним температурным переходом, при этом определенная нами величина температуры стеклования T_g близка к таковой, приведенной в работе [19].

Значения T_g исходных ГРП находятся в положительной области температур и повышаются с увеличением ММ полимеров. Как известно, для линейных и слабоветвленных алифатических сложных олигоэфирполиолов данная величина лежит в отрицательной области температур [21]. Очевидно, это связано с повышением жесткости ГРП благодаря образованию водородных связей между многочисленными гидроксильными группами, о чем свидетельствует широкий интервал стеклования ΔT указанных полимеров.

С введением в исходные ГРП изоцианатной составляющей на кривой температурной зависимости теплоемкости появляются два температурных перехода, свидетельствующие об образовании микрогетерогенной системы. Аналогичная картина наблюдалась нами ранее и при введении в гиперразветвленные полиэфирполиолы разного количества длинноцепных алкильных радикалов [22]. В данном случае первый из них соответствует стеклованию сложноэфирного ядра T_g , второй, экзотермический по своей природе, связан с разупорядочиванием вновь образующейся фазы T_m , вызванной введением фрагментов, содержащих наряду с уретановыми и концевые изоцианатные группы (образцы 4–6). При этом значения T_g гиперразветвленного ядра понижаются по сравнению с исходными ГРП, достигая максимума снижения для ГРУИ-40 (7°C). Уменьшаются и величина ΔT , которая практически постоянна для данных ГРУИ, и ΔC_p при ее существенном изменении в зависимости от генерации ГРП. Для

ГРУИ-30 характерны максимальные значения величин T_g и T_m .

Последующее блокирование изоцианатных групп с помощью ДМАЭ, сопровождающееся образованием дополнительной уретановой группы и полярной группы на конце цепи, приводит к усилению процессов микрофазового разделения, на что указывает понижение значений T_g гиперразветвленного ядра и повышение величин T_m упорядоченной фазы. Однако и в этом случае нет четкой зависимости изменения указанных величин от номера генерации. Максимальной величиной T_m (как и ΔC_p) характеризуется ГРУА-20, а наиболее высокое значение T_g (а также и ΔT) наблюдается в случае ГРУА-30.

В ГРУА-40 величина T_g сдвигается в отрицательную область температур. Если учесть, что все рассматриваемые образцы характеризуются приблизительно одинаковым процентным содержанием концевых групп независимо от выбранной генерации, данную закономерность можно, очевидно, объяснить длиной сложноэфирной развязки между этоксилированным пентаэритритом и введенным жестким блоком. Так, для идеализированной формулы ГРП Н-20 она состоит из двух, ГРП Н-30 – из трех и в ГРП Н-40 – из четырех молекул метилопропионовой кислоты. Понижение температуры стеклования олигоэфирной составляющей с увеличением ее длины присуще и линейным сегментированным полиэфируретанам, имеющим, как известно, микрогетерогенную структуру. Другими словами, при наличии микрогетерогенной структуры в гиперразветвленных полимерах с увеличением номера генерации процесс стеклования может быть связан с проявлением сегментальной подвижности цепей, особенно учитывая наличие более протяженных цепей линейного строения в полимерах такого типа.

В отличие от исследованных нами ранее замещенных длинноцепными алкильными радикалами гиперразветвленных полиэфирполиолов [22] для такого типа замещенных ГРП не наблюдается постоянства величин $T_m - T_g$, а соотношение T_g/T_m существенно ниже для обоих типов заместителей (0.04–0.11) по сравнению с таковым (1.0–1.3), установленным в работе [22]. Данное обстоятельство подчеркивает специфичность влияния природы заместителя на внешней оболочке ги-

перразветвленного полимера на его теплофизические характеристики.

Таким образом, нами разработан способ синтеза гиперразветвленных полиэфируретанов с концевыми изоцианатными группами взаимодействием избытка толуилендиизоцианата с гиперразветвленными сложными полиэфирполиолами различных генераций, а также их производных с концевыми третичными аминогруппами. Показано, что гиперразветвленные полиэфируретаны с концевыми изоцианатными группами характеризуются микрогетерогенной структурой. Последующее блокирование изоцианатных групп с помощью ДМАЭ приводит к усилению процессов микрофазового разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKee M.G., Unal S., Wilkes G.L., Long T.E.* // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. № 5. P. 507.
2. *Gao C., Yan D.* // *Progr. Polym. Sci.* 2004. V. 29. № 3. P. 183.
3. *Spindler R., Frechet J.M.J.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 18. P. 4809.
4. *Hedric J.L., Hawcer C.J., Miller R.D., Twieg R., Srinivasan S.A., Trossas M.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 24. P. 7607.
5. *Zhu S.-W., Shi W.-F.* // *Polym. Int.* 2002. V. 51. № 3. P. 223.
6. *Hong L., Cui Y., Wang X., Tang X.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 3. P. 344.
7. *Hong L., Shi L., Tang X.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 13. P. 4989.
8. *Gao C., Yan D.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 3. P. 613.
9. *Unal S., Yilgor I., Yilgor E., Sheth J.P., Wilkes G.L., Long T.E.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 19. P. 7081.
10. *Zagar E., Zigon M.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 27. P. 9913.
11. *Rannard S.P., Davis N.J., Herbert I.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 25. P. 9418.
12. *Jahromi S., Litvinov V., Coussens B.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 4. P. 1013.
13. *Zou J., Shi W., Hong X.* // *Composites A.* 2005. V. 36. № 5. P. 631.

14. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972.
15. *Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А.* Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
16. *Huskis M., Grdadolnik J., Zigon M., Zupancic-Valant A.* // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 9. P. 3933.
17. *Malmstrom E., Johansson M., Hult A.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 5. P. 1698.
18. *Malmstrom E., Hult A., Gedde U.W.* // *Polymer*. 1997. V. 38. № 19. P. 4873.
19. *Zagar E., Zigon M., Podzimek S.* // *Polymer*. 2006. V. 47. № 1. P. 166.
20. *Kim Y.H., Webster O.W.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.
21. *Привалко В.П.* Справочник по физической химии полимеров. Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 2.
22. *Клименко Н.С., Шевчук А.В., Пелешанко С.А., Вортман М.Я., Привалко Э.Г., Шевченко В.В., Цукрук В.В.* // *Полимерний журн.* 2005. Т. 27. № 2. С. 88.

Synthesis of Hyperbranched Poly(ester urethane isocyanates) and Their Derivatives

N. S. Klimenko, A. V. Shevchuk, M. Ya. Vortman, E. G. Privalko, and V. V. Shevchenko

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine
e-mail: olga-s@mail.kar.net*

Abstract—Hyperbranched poly(ester urethanes) containing end isocyanate groups have been synthesized via the reaction of hyperbranched aliphatic polyesterpolydiols of three generations with tolylene diisocyanate. The interaction of these compounds with N,N-dimethylaminoethanol yields their functional derivatives. The polymers are characterized by functional analysis, ¹H NMR and IR spectroscopy, and DSC. It was been demonstrated that the incorporation of urethane moieties leads to development of the microheterogeneous structure of hyperbranched polymers.

УДК 541(64+24):539.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ САМОСБОРКИ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ С ОБЪЕМНЫМИ БОКОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРАХ¹

© 2008 г. М. А. Щербина*, С. Н. Чвалун*, V. Percse**

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**University of Pennsylvania
Philadelphia, PA 19104-6323 USA

Поступила в редакцию 29.12.2006 г.

Принята в печать 02.05.2007 г.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии проведено сравнительное исследование самоорганизации полиметакрилата с объемными боковыми заместителями на основе галловой кислоты в конденсированном состоянии и в растворе в гексане. Проанализированы размер и форма образующихся надмолекулярных агрегатов полимера с двумя величинами степени полимеризации: 150 и 21. В свежем растворе низкомолекулярного полимера формируются вытянутые стопки, состоящие из нескольких молекул. Каждая молекула представляет собой диск диаметром ~4.4 нм, близким к диаметру цилиндров колончатой фазы в твердом состоянии. В растворе высокомолекулярного полимера несколько молекул образуют червеобразную частицу. Наблюдаемые надмолекулярные агрегаты нестабильны – в течение нескольких месяцев порядок разрушается и частицы растворяются.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование общих закономерностей процессов самосборки и самоорганизации, основанных на молекулярном распознавании эндо- и экзорцепторов и спонтанном образовании функциональных надмолекулярных структур вследствие слабых нековалентных взаимодействий (ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, водородных связей и т.п.), является одной из важнейших проблем современной науки о полимерах. Для разработки методов дизайна и направленного синтеза самоорганизующихся систем необходимо систематическое исследование структуры и свойств модельных групп и классов соединений, различающихся химическим строением мезогенных группировок, изучение влияния различных факторов (структуры полимерной цепи, фторофобного эффекта, длины и количества алкильных окончаний) на процессы самосборки в веще-

стве. С начала 90-х годов проводился [1–7] сравнительный анализ фазового поведения дендронов нескольких поколений на основе галловой кислоты с разной длиной и строением алкильных окончаний, а также полимеров с дендронами в качестве боковых заместителей. Эти соединения проявили многообразие фаз: двумерные – упорядоченную и неупорядоченную гексагональную [1, 3, 4, 6], моноклинную [5]; трехмерные – кубические $Pm\bar{3}n$, $Im\bar{3}m$ [8], биконтинуальную $Ia\bar{3}d$ [7], тетрагональную [9].

Такое многообразие, однако, подчиняется нескольким достаточно простым правилам. Для секторообразных монодендронов характерна упорядоченная колончатая фаза, которая при повышении температуры переходит в неупорядоченную колончатую в кооперативном процессе, включающем последовательное “плавление” алифатических окончаний и мезогенных групп [4, 6]. Увеличение жесткости цилиндров колончатой фазы, например, вследствие фторофобного эффекта [10] (дендроны с частично фторированными окончаниями) приводит к термотропному пе-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32904).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

реходу в трехмерную кубическую фазу за счет взаимной организации флуктуаций диаметра колонн [7, 11]. Конусообразные дендроны формируют сферические мицеллы, которые организуют обычно кубические фазы различной симметрии. В зависимости от степени полимеризации полимеры с такими дендронами в качестве боковых заместителей образуют либо сферические мицеллы с неупорядоченной конформацией основной цепи, либо цилиндры [12].

Для исследования общих закономерностей самоорганизации, связанных с действием слабых нековалентных сил, представляется интересным определить структуру надмолекулярных объектов не только в конденсированном состоянии, но и в растворе. Так, в работе [13] методом статического и динамического светорассеяния изучали растворы в ТГФ соединения Н12-АВГ-РМА ($M_w = 3.49 \times 10^6$). Оказалось, что радиус инерции частиц $R_g = 79.7$ нм при 25°C , а гидродинамический радиус $R_h = 50.4$ нм. Для ПММА той же степени полимеризации, равной 3245, значения радиуса инерции гауссова клубка существенно меньше: $R_g = 21.0$ нм и $R_h = 13.5$ нм. Резкое увеличение R_g и R_h связано с увеличением жесткости полимерной цепи в Н12-АВГ-РМА из-за сильного стерического отталкивания присоединенных дендритных боковых групп.

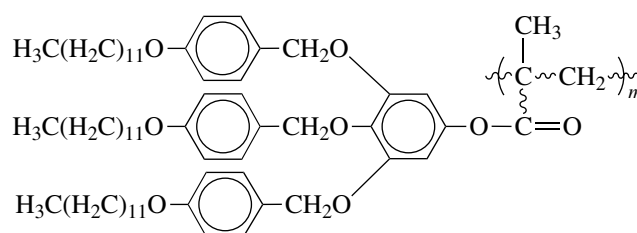
Цель настоящей работы – сравнительное изучение процессов самоорганизации вещества в твердом состоянии и в растворе, а также определение влияния ММ полимера на его способность к самосборке. Для определения характера взаимодействия мезогенных групп между собой и их взаимной упаковки были исследованы форма и размер образующихся надмолекулярных агрегатов.

Одной из основных методик при исследовании объектов с размером от десятых долей до сотен нанометров является метод малоуглового рентгеновского рассеяния. В отличие от других способов он не требует удаления растворителя при подготовке образцов к эксперименту. Такая процедура часто приводит к нарушению формы и(или) структуры растворенных надмолекулярных частиц, что делает результаты эксперимента неоднозначными. Кроме того, рентгеновские лучи в большинстве случаев оказываются наиболее щадящими для частиц, связанных слабыми некова-

лентными взаимодействиями. Разработанные к настоящему времени аналитические и вычислительные методики обработки и интерпретации экспериментальных данных [14–18] делают метод малоуглового рентгеновского рассеяния чрезвычайно плодотворным для решения поставленных нами задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали соединение Н12-АВГ-РМА с $M_w = 160400$ и 22000 (степень полимеризации 150 и 21 соответственно).



Методика синтеза исходных соединений детально описана в работе [19].

ММ полимера определяли методом ГПХ по ПС-стандарту. Ранее [13] было показано, что ход зависимостей радиуса инерции от ММ полимера $R_g(M_w)$ немонотонный, что приводит к неоднозначности при определении ММ. Однако этот эффект сказывается лишь при очень высоких степенях полимеризации (более 1000). Его влияние для исследованных в статье полимеров незначительно.

Образцы представляли собой порошок, хорошо растворимый в ряде органических растворителей (ТГФ, гексан, хлороформ). В качестве растворителя в работе выбрали гексан как наиболее удобный для приготовления растворов и одновременно дающий достаточно высокий контраст электронной плотности. С целью устранения эффекта межчастичной интерференции готовили серии растворов массовых концентраций 10, 5, 2 и 1%. В дальнейшем будут введены обозначения РВМ и РНМ для растворов в гексане высокомолекулярного полимера с $M_w = 160400$ и низкомолекулярного с $M_w = 22000$ соответственно.

Навеска вещества составляла ~ 1 мг. Свежеприготовленные растворы интенсивно перемешивали в течение ~ 5 мин. Затем их запаивали в тонкостенные стеклянные ($\delta = 0.01$ мм) капилля-

ры диаметром 1.5 мм. Длина капилляра превышала 2 см. Исследование малоуглового рентгеновского рассеяния растворами Н12-АВГ-РМА проводили с помощью малоугловой камеры КРМ-1 и компакт-камеры Кратки (CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) не позднее, чем через 3 суток после приготовления раствора. Использовали формирующую щель шириной 0.1 мм, допускающую надежную регистрацию дифрагированного излучения при $s \geq 0.06 \text{ nm}^{-1}$. Капилляры с растворами образцов хранили в темном месте, переворачивая ежедневно для предотвращения осаждения полимера. Повторные малоугловые исследования осуществляли через несколько месяцев после начала эксперимента.

Проводили измерения рассеяния чистым растворителем, которое вычитали из рассеяния образцом, учитывая таким образом вклады рассеяния растворителем и рассеяния на деталях камеры (коллимирующие щели, держатель и т.п.).

Для анализа геометрических параметров частицы рассчитывали корреляционную функцию частицы (самосвертку электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$) $\gamma(r) = \langle \rho(\mathbf{r})\rho(-\mathbf{r}) \rangle$ [20] и функцию распределения по расстояниям $p(r) = r^2\gamma(r)$, которые связаны как с геометрией частицы (они количественно описывают набор отрезков, соединяющих элементы объема частицы), так и с распределением внутричастичных неоднородностей. В частности, $p(r) = 0$ при $r > D$, где D – максимальный размер частицы, а положение ее максимума соответствует минимальному размеру рассеивающего объекта. Кроме того, для однородных частиц

$$\begin{aligned} \gamma(0) &= \rho^2 V \\ \gamma'(0) &= -\frac{\rho^2 S}{4}, \end{aligned} \quad (1)$$

где ρ , V , S – плотность, объем и площадь поверхности частицы.

Для анализа формы частицы сопоставляли полученные размеры и радиус инерции частицы R_g , который определяли из начальной части кривой рассеяния по формуле Гинье

$$I(s) = I(0)\exp(-s^2 R_g^2/3) \quad (2)$$

Здесь $I(0)$ – экстраполированная на нулевой угол интенсивность рассеяния, которая характеризует общее количество рассеивающей материи:

$$I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 \gamma(r) dr = \left| \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 \quad (3)$$

Для однородных по плотности частиц из выражения (3) имеем $I(0) = (\rho V)^2$. Поэтому можно записать

$$V = \frac{2\pi^2 I(0)}{Q} = \frac{2\pi^2}{Q_0}, \quad (4)$$

где $Q_0 = \int_0^\infty i(s) s^2 ds$, $i(s) = \frac{I(s)}{I(0)}$ – нормированные инвариант Порода и интенсивность рассеяния соответственно.

Из уравнения (3) следует, что определение $I(0)$ позволяет при известном химическом составе частицы рассчитать ее массу [21]:

$$M = \frac{W(0)}{W_0} \frac{21a^2}{(z_{px} - \rho_{sx} \bar{v})^2 dc} \quad (5)$$

Здесь z_{px} и ρ_{sx} – число моль-электронов соответственно на грамм вещества частицы и на кубический сантиметр растворителя, \bar{v} – удельный парциальный объем частицы, a – расстояние от образца до детектора и d – толщина образца, выраженные в сантиметрах, c – массовая концентрация частиц в г/см³. Основной задачей при расчете массы частицы являются измерения абсолютной интенсивности – определение отношения мощности рассеяния в нулевой угол к общей мощности первичного пучка $W(0)/W_0$. Для этого использовали вторичный эталон [22].

В общем случае экспериментально определяемая интенсивность рассеяния спадает с увеличением координаты рассеяния как некоторая ее степень. Показатель степени в законе спада $I \sim s^{-\alpha}$ связан с фрактальной размерностью d объекта, которая для масс-фракталов есть показатель скейлинговой зависимости массы объекта от его линейного размера, а для поверхностного – площади поверхности от линейного размера. Для масс-фракталов $d_f = \alpha$, а для поверхностных фракталов $d_s = 6 - \alpha$. Таким образом, если $1 < \alpha < 3$, рас-

сеивающий объект является масс-фракталом, если $3 < \alpha < 4$ – поверхностным фракталом. При $\alpha > 4$ на границе между частицей и средой имеется переходной слой [23]. Границы (верхняя и нижняя) выявляемого линейного участка на графике зависимости интенсивности рассеяния от координаты рассеяния в двойных логарифмических координатах $\lg(I) - \lg(s)$ показывают размер области самоподобия, в которой объект является фракталом.

Обработку полученных данных (и моделирование формы частицы) осуществляли с помощью пакета программ ATSAS, разработанного в группе Д.И. Свергуна [16–18].

Термический анализ проводили на ДСК-калориметре “Perkin-Elmer (модель DSC-7) со скоростью нагревания/охлаждения 20 град/мин в диапазоне 0–200°C. Температуру фазовых переходов определяли как максимум соответствующих эндотермических пиков на кривой нагревания. Текстуру образцов исследовали с помощью оптического поляризационного микроскопа “Olympus BX-40”, снабженного температурной приставкой “Mettler FP-82”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Самосборка Н12-АВГ-РМА в твердом состоянии

При комнатной температуре образцы Н12-АВГ-РМА характеризуются неупорядоченной колончатой ϕ_n -фазой. Переход в изотропное состояние происходит при $\sim 110^\circ\text{C}$. В аналогичном соединении Н12-АВГ-4ЕО-РМА, отличающемся от Н12-АВГ-РМА наличием между полимерной цепью и АВГ-группой гибкого спейсера из четырех этиленоксидных групп [6], температура перехода порядок–беспорядок была ниже ($T \approx 95^\circ\text{C}$), так как развязка упрощает разориентацию мезогенных групп при повышении температуры. Теплота перехода порядок–беспорядок составляет ~ 1 Дж/г для обоих веществ, что является типичным для ЖК-мезофаз [24].

Диаметр цилиндров колончатой фазы, рассчитанный из положения максимума первого малоуглового рефлекса 10, равен 5.1 нм (рис. 1). Рефлексы 11 и 20 слабо выражены, что связано с несовершенством двумерной решетки, о чем свидетельствует и значительная ширина рефлек-

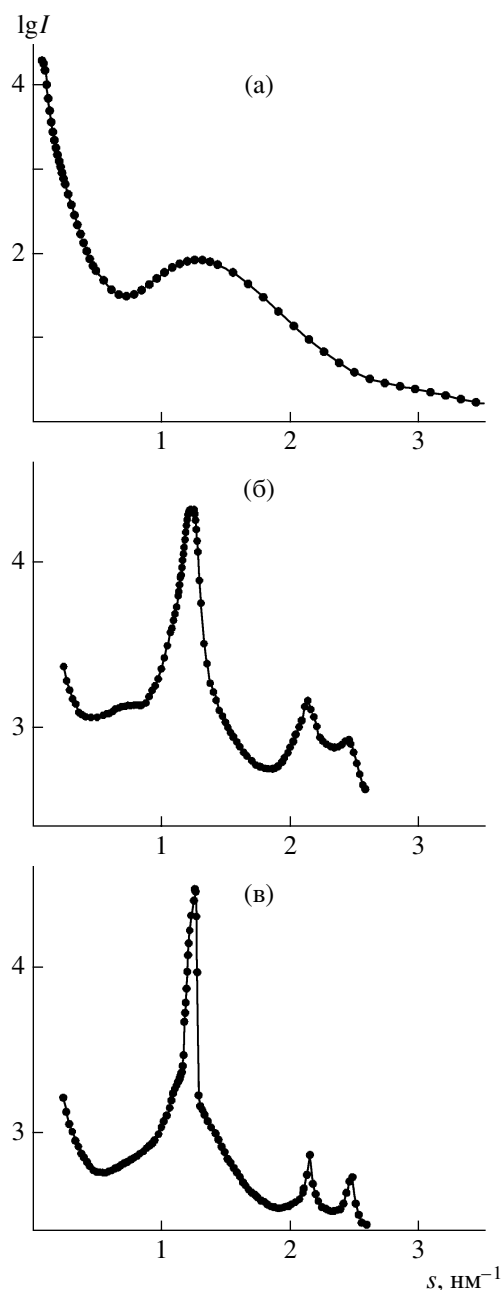


Рис. 1. Малоугловые кривые рассеяния: а – Н12-АВГ-РМА при комнатной температуре; б – Н12-АВГ-4ЕО-РМА при комнатной температуре, упорядоченная колончатая фаза; в – Н12-АВГ-4ЕО-РМА при 76°C , неупорядоченная колончатая фаза.

са 10. На рис. 1 показаны также малоугловые кривые рассеяния для соединения Н12-АВГ-4ЕО-РМА: при комнатной температуре (рис. 1б) наблюдали упорядоченную колончатую ϕ_{oh} -фазу, с диаметром цилиндров 5.9 нм, которая лишь при 42°C переходила в неупорядоченную ϕ_n -фазу с диаметром колонны 6.2 нм (рис. 1в). Поскольку

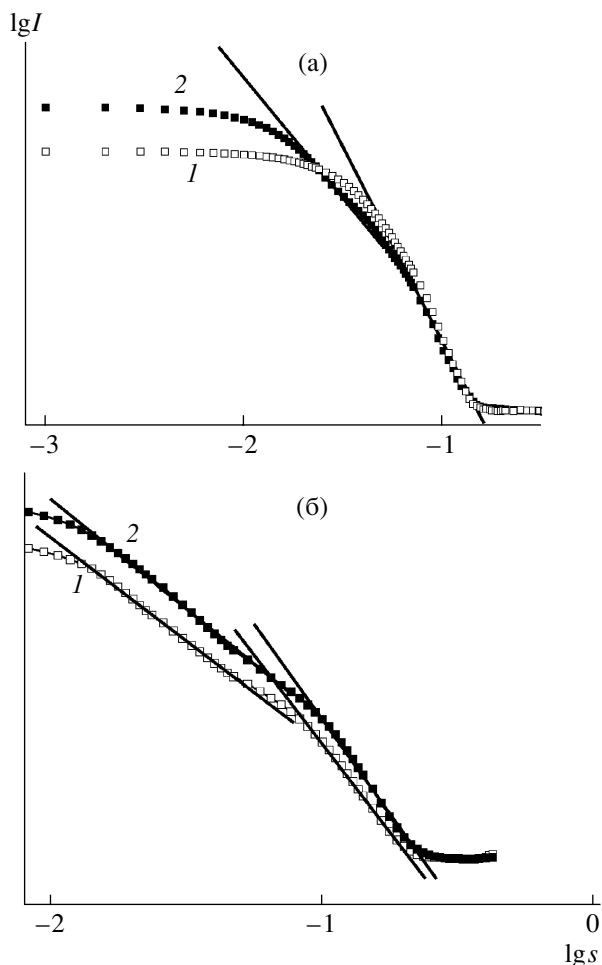


Рис. 2. Малоугловые кривые рассеяния РНМ (1) и РВМ (2). Концентрация 1 мас. %. а – свежие растворы; б – растворы, выдержанные в течение нескольких месяцев.

длина этиленоксидного спейсера, составляющая в выпрямленном состоянии 1.25 нм, неплохо соответствует разнице между диаметрами цилиндров в образцах Н12-АВГ-4ЕО-РМА и Н12-АВГ-РМА (6.2 нм – 5.1 нм \approx 1.1 нм), можно сделать вывод о сходстве строения цилиндров в этих соединениях.

Отмеченные различия в структуре и температурном поведении соединений Н12-АВГ-РМА и Н12-АВГ-4ЕО-РМА легко объясняются отсутствием в Н12-АВГ-РМА гибкой этиленоксидной развязки – мезогенные группы жестко привязаны к полимерной цепи и в отличие от Н12-АВГ-4ЕО-РМА не имеют достаточной свободы движения для взаимной организации в спиральные структуры – упорядоченная колончатая фаза не формируется и одновременно уменьшается размер двумерно упорядоченных доменов.

Согласно современным представлениям о самоорганизации соединений на основе галловой кислоты [6], наличие протяженных цилиндрических самоорганизующихся структур в твердом состоянии обусловлено действием слабых нековалентных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между мезогенными группами. Однако действие таких сил универсально и должно сказываться не только в твердом состоянии, но и в растворах. Исследованию процессов самосборки соединения Н12-АВГ-РМА в растворах гексана посвящен следующий раздел.

Самосборка Н12-АВГ-РМА в растворе

Данные малоуглового рассеяния, полученные для серий РВМ и РНМ различной концентрации, показали, что в пределах разрешения установки (100 нм) зависимости кривых рассеяния от концентрации вплоть до 8 мас. % не наблюдается. Таким образом, для определения надмолекулярной организации полиметакрилата с объемными боковыми заместителями использовали кривые малоуглового рассеяния 1%-ного раствора (рис. 2а).

Форма кривых рассеяния для РНМ соответствует рассеянию на компактных частицах с развитой поверхностью (размерность поверхностного фрактала, вычисленная из наклона линейного участка кривой рассеяния в логарифмических координатах, равна $d_s = 6 - 3.7 = 2.3$. В РВМ можно выделить два характерных масштаба: небольшие компактные частицы с резкими границами ($d_s = 6 - 3.5 = 2.5$) и радиусом инерции $R_g = 4.9$ нм, а также большие агрегаты, представляющие собой масс-фракталы ($d = 1.8$) с радиусом инерции 8.9 нм. Отметим, что длина линейных участков кривых рассеяния сравнительно невелика, что свидетельствует об ограниченности выводов о поверхности самоорганизующихся надмолекулярных агрегатов.

Для анализа геометрических параметров частиц полимера в РНМ и РВМ были рассчитаны функции распределения по расстояниям $p(r)$ (рис. 3а); как показано в экспериментальной части, положение максимумов функции $p(r)$ соответствует минимальному размеру структур, а значение r , при котором $p(r) = 0$, – максимальному размеру. Эти величины указаны на рисунке вертикальными стрелками. В бимодальной кривой $p(r)$ РВМ выделили вклад больших и малых ча-

стиц. Отметим, что для полимеров обеих ММ функции распределения по размерам плотных малых частиц не являются симметричными колоколообразными. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что эти агрегаты не сферические, а скорее имеют вытянутую форму.

Малые размеры компактных частиц приблизительно одинаковы в РНМ ($R_{\max} \approx 13.2$ нм, $R_{\min} = 4.4$ нм) и РВМ ($R_{\max} \approx 8.5$, $R_{\min} = 4.4$ нм). Как будет показано ниже, указанный размер соответствует диаметру дисков, в которые упакованы мезогенные группы. Он меньше, чем диаметр колонн двумерной гексагональной фазы, образованной тем же соединением в твердом состоянии ($D = 5.1$ нм), и лишь немного меньше диаметра частиц в растворе ТГФ ($D = 4.6$ нм) [13], вероятно, вследствие слабого контраста алкильных окончаний с растворителем – гексаном.

Как показано в экспериментальной части, метод измерения абсолютной интенсивности рассеяния дает возможность определить массу частиц в растворе. Оказалось, что частица РНМ составлена из 189 мономерных звеньев (9 молекул со степенью полимеризации 21). Большая частица в РВМ состоит из четырех молекул (600 мономерных звеньев), а малая частица – из 240 (1.6 молекулы со степенью полимеризации 150). Плотность частиц, рассчитанная из их массы и объема Порода (таблица), составляет (1.03 ± 0.05) г/см³, что хорошо согласуется с плотностью вещества в блочном состоянии и свидетельствует о компактности надмолекулярных агрегатов в РНМ и РВМ.

Моделирование формы частиц с помощью программы DAMMIN (рис. 4) показало, что частица РНМ представляет собой вытянутый цилиндрический объект, разрезанный на несколько дисков, сдвинутых относительно друг друга в направлении, перпендикулярном оси цилиндра. Длина частицы, рассчитанная из известного диаметра цилиндра (R_{\min}) и максимального расстояния между двумя произвольными точками цилиндра (R_{\max}) как $l = (R_{\max}^2 - R_{\min}^2)^{1/2}$, составляет 12.5 нм. На одну молекулу в частице приходится $12.5 : 9 = 1.39$ нм или 0.0658 нм на одно мономерное звено.

Для блочных образцов полиметакрилатов с объемными боковыми заместителями при комнатной температуре наблюдается спиральное (8₁)

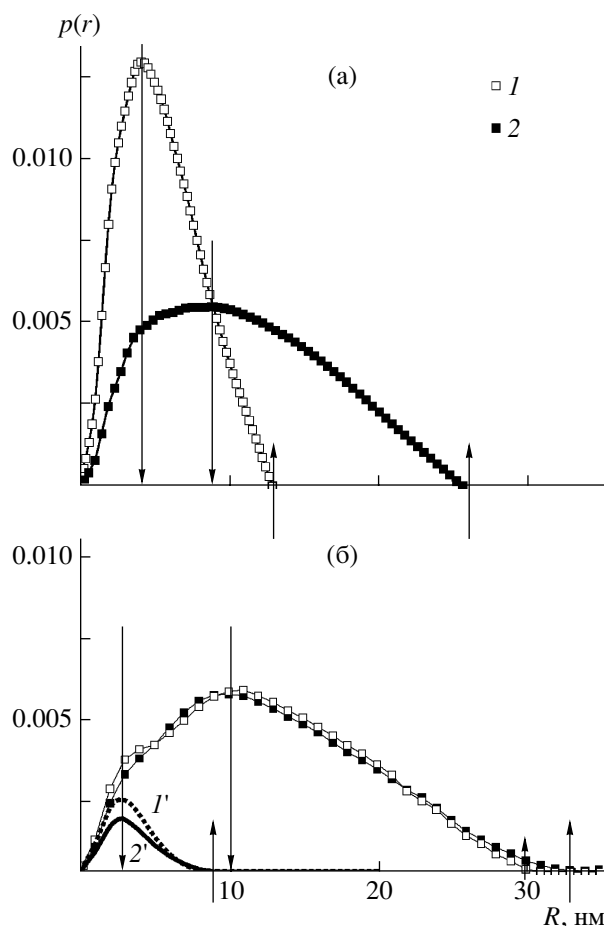


Рис. 3. Функции распределения по размерам для РНМ (1) и РВМ (2). Показан вклад малых частиц для РНМ (1') и РВМ (2'). Концентрация 1 мас. %. а – свежие растворы; б – растворы, выдержанные в течение нескольких месяцев. Стрелками показаны минимальные и максимальные размеры.

строение цилиндров колончатой фазы [6], толщина одного витка составляет 0.50 нм, или 0.0625 нм на одно мономерное звено. Таким образом, можно предположить, что, как и в твердом состоянии, в гексановом растворе дендроны на основе галловой кислоты формируют стопки, которые в свою очередь за счет слабых нековалентных взаимодействий мезогенных групп между собой объединяются в протяженные частицы. Видимое уменьшение диаметра стопок вызвано, по нашему мнению, меньшим контрастом растворителя с алифатическими окончаниями мезогенных групп.

Как уже было отмечено выше, в РВМ можно выделить два характерных масштаба структуры. Большие частицы ($R_{\max} \approx 25.9$ нм и $R_{\min} = 8.5$ нм)

Геометрические характеристики частиц РВМ и РНМ

Частицы	Наклон, ± 0.1	R_g , нм (± 0.1)	R_{max} , нм (± 1)	R_{min} , нм (± 0.5)	V , нм ³ ($\pm 3\%$)	M , кг/моль ($\pm 3\%$)	$N_{мон}^*$	$N_{мол}^{**}$	ρ , г/см ³ (± 0.05)
РНМ									
Большие	-1.8	-10.0	-30.0	-10.0	-515	-/-***	-/-***	-/-***	-/-***
Малые	3.7/3	4.5/2.5	13.2/8.0	4.4/2.6	330/41	195/-***	189/-***	9/-***	1.01/-***
РВМ									
Большие	1.8/1.9	8.9/11.0	25.9/30.0	8.5/10.0	1140/755	614/-***	600/-***	4/-***	1.05/-***
Малые	3.5/3	4.9/2.7	8.5/8.0	4.4/2.6	420/49	247/-***	240/-***	1.6/-***	0.98/-***

Примечание. Через дробь приведены значения для свежих и выдержанных образцов.

* Количество мономеров в частице.

** Количество молекул в частице.

*** Абсолютные измерения интенсивности рассеяния для выдержанных растворов не проводили.

представляют собой червеобразные структуры, а малые частицы – элементы персистентной длины в большом агрегате. Малый размер больших частиц в РВМ равен удвоенному диаметру молекулы. Поэтому можно предположить, что большая частица состоит из двух параллельных цилиндров. Принимая, что в частицах РВМ, как и в РНМ, на одну мезогенную группу приходится 0.0658 нм длины цилиндра, получим, что большая частица РВМ имеет контурную длину $L \approx 19.7$ нм и диаметр $D = 8.5$ нм. Радиус инерции цилиндра равен

$$R_g = \left(\frac{D^2}{2} + \frac{L^2}{12} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Такая оценка дает значение $R_g = 8.3$ нм, что хорошо согласуется с экспериментально полученным значением $R_g = 8.9$ нм и является еще одним подтверждением предложенной модели. Следует, однако, отметить, что представление о частицах в растворах РНМ и РВМ как о правильных круговых цилиндрах не совсем корректно, поскольку рассчитанный объем частиц (таблица) существенно выше, чем наблюдался бы для кругового цилиндра с такими же параметрами R_{max} и R_{min} .

Предложенные надмолекулярные цилиндры эволюционируют с течением времени, что было обнаружено при повторном исследовании тех же растворов, выдержанных несколько месяцев при комнатной температуре. В течение этого времени растворы регулярно перемешивались для

предотвращения выпадения в осадок крупных надмолекулярных агрегатов.

Влияние времени на надмолекулярные объекты, образованные полимером Н12-АВГ-РМА в растворах

Как и в случае свежих растворов РВМ и РНМ, для определения надмолекулярной организации растворенного полиметакрилата с объемными боковыми заместителями были использованы малоугловые кривые рассеяния 1%-ного раствора (рис. 2б).

Анализ полученных зависимостей показал, что в растворах как высоко-, так и низкомолекулярного полимера можно выделить частицы двух типов: небольшие компактные с фрактальной размерностью $d = 3$ и с радиусом инерции $R_g \approx 2.7$ нм и большие агрегаты с размерностью $d = 1.9$ и радиусом инерции ~ 10.0 нм. На кривых рассеяния в координатах Кратки имеется два пика в области малых значений s . Их положения на обеих кривых примерно одинаковы, что позволяет предположить близость размеров образующихся объектов в растворах высоко- и низкомолекулярного полимера. Важно отметить, однако, что отсутствие концентрационной зависимости рассеяния ограничивает данный вывод, так как он может быть произведен лишь для структур определенного размера, не превышающего разрешение малоугловой камеры.

Для объектов обоих типов функции $p(r)$, как и в свежих растворах, не являются симметричными колоколообразными (рис. 3б), т.е. надмолекулярные агрегаты и больших и малых размеров не являются сферическими объектами и имеют вытянутую форму. Размеры и больших и малых агрегатов одинаковы в растворах высоко- и низкомолекулярного полимера. Для больших субъединиц они составляют $R_{\max} \approx 30.0$ нм и $R_{\min} = 10.0$ нм, а для маленьких $R_{\max} \approx 8.0$ нм и $R_{\min} = 2.6$ нм.

Отметим следующие важные моменты эволюции надмолекулярных объектов в растворах H12-ABG-PMA. В РНМ происходит выделение более мелких агрегатов и наблюдаются объекты двух типов. Объем Порода исходной частицы 330 нм^3 . Через несколько месяцев он увеличился до 515 нм^3 , при этом фрактальная размерность объекта изменяется от 3.7 (твердая частица с гладкими границами) до 1.8 (гауссов клубок). В то же время внутри этого агрегата можно различить компактные частицы объемом 41 нм^3 , которые естественно отождествить с одной молекулой низкомолекулярного полимера. Таким образом, можно говорить о нарушении порядка и растворении надмолекулярного агрегата в РНМ, т.е. гексан является хорошим растворителем для исследованных полимеров.

Происходят изменения и в организации мономерных звеньев внутри отдельной молекулы. Она по-прежнему анизотропна и имеет дископодобную форму, однако высота диска увеличивается с 1.65 нм до 2.6 нм (R_{\min} для дисков), а диаметр – с 4.4 нм (R_{\min} для цилиндров) до 7.5 нм ($D = (R_{\max}^2 - R_{\min}^2)^{1/2}$ для дисков), вероятно, вследствие ухудшения контакта между мезогенными группами, потери исходной спиральной конформации цилиндра и расположения мезогенных групп перпендикулярно к оси цилиндра.

В РВМ размер малой частицы также уменьшается. Как было показано выше, малая частица в РВМ представляет собой сегмент Куна червеобразного большого агрегата. Существенное уменьшение размеров малой частицы можно интерпретировать как сокращение корреляционной длины вследствие разупорядочения взаимного расположения мезогенных групп и соответствующего снижения жесткости полимерной цепи. Малые частицы в выдержанных в течение несколь-

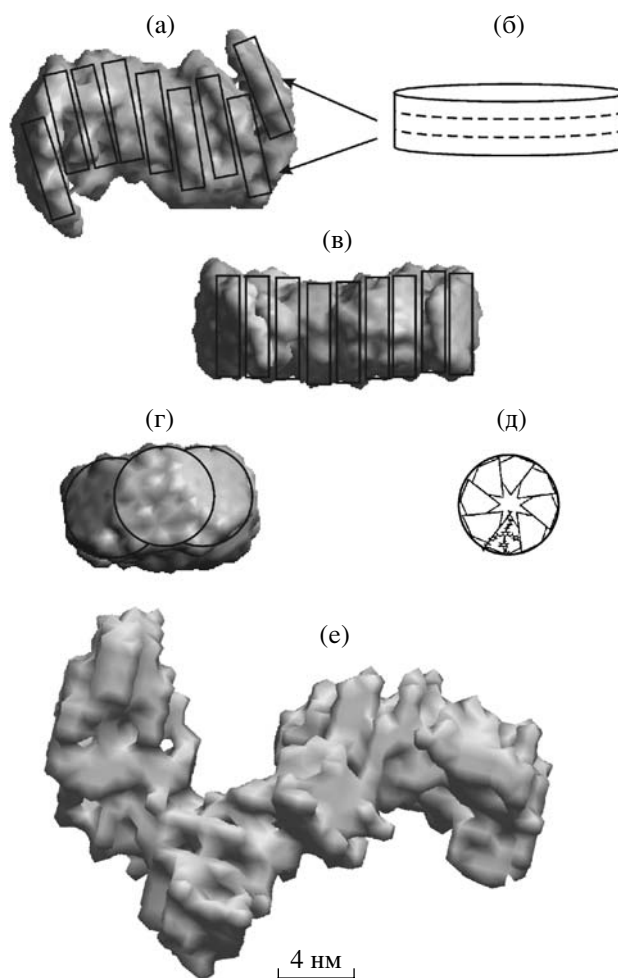


Рис. 4. Результаты моделирования частицы РНМ (а–д) и РВМ (е) в программе DAMMIN – вид сбоку (а, в) и с торца (г); схематически показано расположение девяти молекул, представляющих собой компактные диски (б, д).

ких месяцев РВМ и РНМ очень похожи друг на друга. Большая частица РВМ имеет такие же размеры, что и в свежем растворе низкомолекулярного полимера, включает в себя 4 молекулы и состоит из 12 малых агрегатов (3 агрегата на одну молекулу), представляющих собой цилиндрические участки молекулы, аналогичные сегменту Куна в червеобразной модели. Эти факты свидетельствуют об универсальности самосборки мезогенных групп на основе галловой кислоты.

Отметим, что при самосборке дендронов второго поколения, присоединенных к полиметакрилатной цепи, повышение степени полимеризации до некоторой критической величины (около 20) приводит к переходу от разупорядоченной конформации полимерной цепи к полностью вы-

прямленной. Такой надмолекулярный цилиндр имеет жесткость, намного превышающую жесткость полиметакрилата (сегмент Куна порядка 8.0 нм). В случае самосборки H12-ABG-PMA длина надмолекулярного цилиндра лишь в 1.5 раза меньше, чем контурная длина соответствующего участка полимера, что указывает на вытянутую конформацию цепи.

При анализе самоорганизации надмолекулярных структур полиметакрилатами с объемными боковыми заместителями как в растворе, так и в твердом состоянии важно учитывать два основных фактора: стерическое взаимодействие ароматических фрагментов и стремление системы к уменьшению поверхностной энергии на границе алкильных окончаний и ароматических групп. Эти процессы определяют переход из упорядоченной в неупорядоченную колончатую фазу за счет последовательного плавления алкильных окончаний, повышения подвижности и разупорядочения мезогенных групп в цилиндрах [6]. Важная стабилизирующая роль матрицы алкильных окончаний проявляется и в том факте, что дендроны с длиной алкильных окончаний менее 10 атомов углерода не формируют колончатых мезофаз. Растворение надмолекулярных частиц, образованных полиметакрилатами с объемными боковыми заместителями на основе галловой кислоты, в хорошем растворителе (гексане) приводит к разупорядочению алкильных окончаний в надмолекулярных колоннах и ухудшает организацию мезогенных групп. Отсутствие гибкого этиленоксидного спейсера между полимерной цепью и ароматическим боковым заместителем также уменьшает релаксационные возможности боковых заместителей при их взаимной организации.

Авторы благодарят А.Н. Озерина за помощь в интерпретации малоугловых данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Schneider A.I., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 21. P. 6129.
2. Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 5. P. 1552.
3. Чвалун С.Н., Кwon Y.-K., Blackwell J., Percec V. // *Высокомолек. соед. А*. 1996. Т. 38. № 12. С. 1978.
4. Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Kwon Y.K., Percec V., Heck J.A. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 19. P. 4515.
5. Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Bykova I.V., Percec V. // *Acta Polymerica*. 1999. B. 50. № 1. S. 51.
6. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V., Kwon Y.K., Cho J.D. // *Высокомолек. соед. А*. 2001. Т. 43. № 1. С. 40.
7. Чвалун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 12. С. 2134.
8. Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johanson G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 9. P. 1539.
9. Ungar G., Liu Y., Zeng X., Percec V., Cho W.-D. // *Science*. 2003. V. 299. P. 1208.
10. Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 41. P. 5855.
11. Barriere B., Sekimoto K., Leibler L. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 4. P. 1735.
12. Percec V., Cho W.D., Ungar G., Yeardley D.J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 7. P. 1302.
13. Percec V., Ahn C.H., Cho W.D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Schmidt M., Gerle M., Moeller M., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Cheng S.Z.D., Zhang A., Ungar G., Yeardley D.J.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 7. P. 9618.
14. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
15. Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 1991. V. 24. № 5. P. 485.
16. Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. № 5. P. 495.
17. Svergun D.I. // *Biophys. J.* 1999. V. 76. № 6. P. 2879.
18. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Svergun D.I. // *J. Appl. Cryst.* 2001. V. 34. № 4. P. 527.
19. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Ungar G. // *J. Macromol. Sci. A*. 1994. V. 31. № 8. P. 1031.
20. Debye P., Bueche A.M. // *J. Appl. Phys.* 1949. V. 20. P. 518.
21. Kratky O., Porod G., Kahovec L. // *Z. Elektrochem.* 1951. B. 55. S. 53.
22. Kratky O., Pilz I., Schmidt P. // *J. Colloid. Interface Sci.* 1966. V. 21. № 1. P. 24.
23. Schmidt P. // *J. Appl. Cryst.* 1991. V. 24. № 5. P. 414.
24. Wunderlich B. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 113. P. 51.

A Comparative Analysis of Self-Assembly in Poly(methacrylates) with Bulky Side Substituents of Different Molecular Masses in the Solid State and in Solutions

M. A. Shcherbina^a, S. N. Chvalun^a, and V. Percec^b

^a *Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

^b *University of Pennsylvania,
Philadelphia, PA 19104-6323 USA
e-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru*

Abstract—A comparative investigation of self-assembly in poly(methacrylates) with bulky substituents based on gallic acid both in the condensed state and in hexane solutions has been performed by using the methods of SAXS and DSC. The size and shape of the formed supramolecular aggregates have been analyzed for the polymers of two different degrees of polymerization (150 and 200). In fresh solutions of a low-molecular-mass polymer, extended piles composed of several molecules are formed. Each molecule is a disk with a diameter of ~4.4 nm, which is similar to the diameter of columnar phase cylinders in the solid state. In solutions of a high-molecular-mass polymer, several molecules form a wormlike particle. The observed supramolecular aggregates appear to be unstable: within several months, their order breaks down and particles are dissolved.

УДК 541.64:539.199:537.3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИСИЛОКСАНИМИДНЫХ ПЛЕНОК И СКОРОСТЬ РЕЛАКСАЦИИ ЗАРЯДА¹

© 2008 г. А. Н. Ионов*, М. Н. Николаева**, О. Ф. Поздняков*,
В. М. Светличный**, R. Rentzsch***, М. Э. Борисова****, О. В. Галюков****

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

***Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin
14195 Berlin, Germany

****Государственный Санкт-Петербургский политехнический университет
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 17.12.2006 г.

Принята в печать 20.09.2007 г.

Установлено влияние длины термодинамически гибкого силоксанового блока исследованных макромолекул на скорость релаксации заряда, созданного коронным разрядом в тонких полимерных пленках. Полученные результаты интерпретируются в терминах возникновения энергетических состояний, близких по энергии к уровню Ферми металлов вследствие эффекта электризации.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, пленки некоторых недопированных несопряженных полимеров становятся электропроводящими при толщине ниже некоторой критической в структурах металл–полимер–металл при напряженности электрического поля намного меньшей пробойной [1–3]. Для наблюдения этого эффекта благоприятна высокая пластичность полимера [1], а также наличие металлического электрода с соответствующей работой выхода [4, 5]. При переходе металлических электродов в сверхпроводящее состояние через структуру сверхпроводник–полимер–сверхпроводник может протекать сверхпроводящий ток [6–11]. В настоящее время нет общепринятой модели, объясняющей высокие проводящие свойства тонких, нелегированных

и несопряженных полимерных пленок в конструкциях металл–полимер–металл (см., например, работы [12–16]). Развитие понимания процессов, приводящих к высокой проводимости в конструкциях металл–полимер–металл, может представлять большой интерес для полимерной и молекулярной электроники [17].

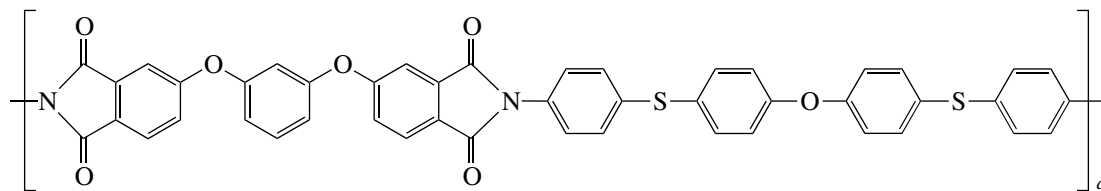
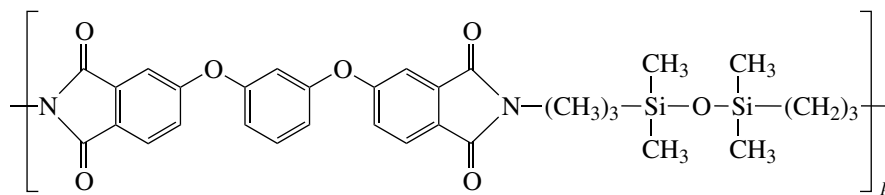
В этой связи было исследовано влияние гибкости полимерных цепей у полимерных пленок разной толщины на скорость прохождения через них электрического заряда, созданного коронным разрядом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

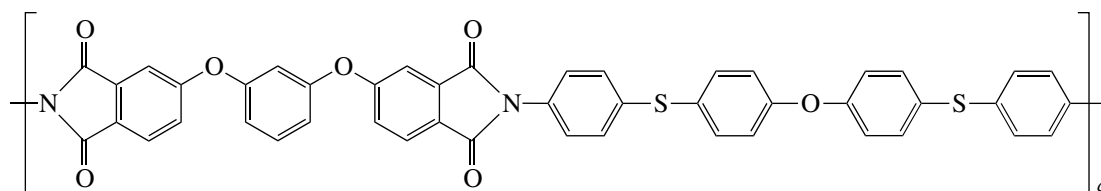
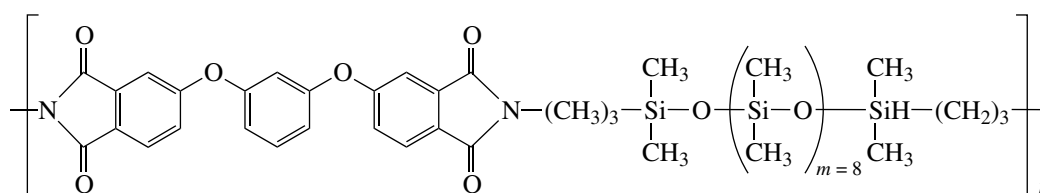
Объектами исследования служили пленки сополи[4,4'-бис-(4"-N-фенилтио)дифенилоксид- α , ω -бис-(γ -аминопропил)олигодиметилсилоксан]имидов 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола с числом силоксановых звеньев 2, 10 и 20 (далее полисилоксанимиды или **ПСИ**) – соответственно ПСИ-2, ПСИ-10 и ПСИ-20

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекулярных структур для молекулярной электроники”, Президиума РАН “Квантовые наноструктуры” и “Новые материалы” Санкт-Петербургского научного центра РАН.

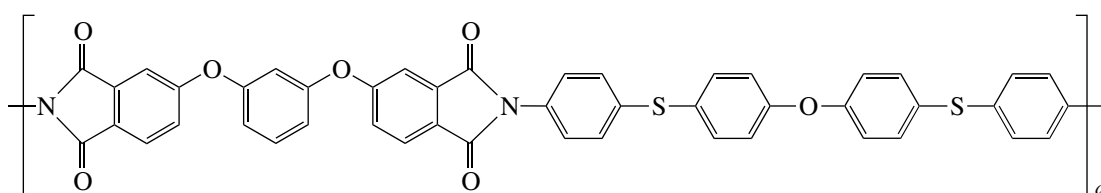
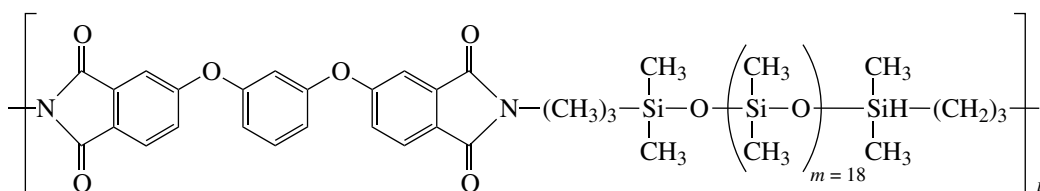
E-mail: ionov@tuch.ioffe.rssi.ru (Ионов Александр Николаевич).



ПСИ-2



ПСИ-10



ПСИ-20

Полиимиды, содержащие олигодиметилсилоксановые группы, синтезировали двустадийным методом [18, 19].

Степень имидизации ПСИ по данным ИК-спектроскопии составляла 93–95%. По данным термогравиметрического анализа, температура начала термической деструкции (1%-ная потеря массы) лежала в интервале 350–360°C.

Изменение времен ЯМР-релаксации позволило определить изменение подвижности полимерных цепей [20]. Проведенное ранее исследование зависимости времени спин-спиновой релаксации от числа силоксановых звеньев в полисилоксанимидах показало, что подвижность полимерных цепей прямо пропорциональна количеству силоксановых звеньев [21]. Кроме этого, ПСИ изучали с помощью ДСК, в результате чего был сделан

вывод о влиянии длины силоксанового блока на подвижность полимерной цепи [22].

Таким образом, выбранные для исследования зарядовой релаксации ПСИ отличались друг от друга гибкостью полимерных цепей, обусловленной длиной силоксановых фрагментов, расположенных между одинаковыми имидными блоками.

Исследовали также пленки ПСИ-20 с добавлением керамических нанотрубок диаметром 20–25 нм и длиной порядка 1 мкм в количестве 5% от массы сухого полимера. Добавление керамических нанотрубок должно искусственно понижать подвижность полимерных цепей [23].

Полимерные пленки на полированных ниобиевых пластинках размером 15 × 15 мм получали методом полива из 5%-ных растворов полисилоксанимидов в N-метилпирролидоне (МП). Часть образцов прогревали при 100°C, чтобы исключить вклад в скорость релаксации заряда адсорбированной воды, часть – при температуре 300°C для исследования влияния температурной обработки полимерных пленок. Время прогревания полимеров 4 ч. Топографию поверхности пленок ПСИ после различных режимов их прогревания исследовали в атмосферных условиях на приборе “Solver P47” (НТМДТ, Россия), работающем в резонансном режиме. Использовали Si-зонды NSG11 (НТМДТ, Россия) с радиусом кривизны кончика зонда менее 40 нм. Эксперимент показал, что величина шероховатости поверхности пленок не превышала 100 нм. При этом сквозных отверстий обнаружено не было. Толщину пленок варьировали от 1 до 12 мкм. Удельная проводимость пленок была не более 10⁻¹⁶ Ом⁻¹ см⁻¹.

После измерения скорости релаксации заряда толщину h пленки измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-9.

Пленки заряжали в коронном разряде между асимметричными электродами – “игла к плоскости” при атмосферном давлении и комнатной температуре. Расстояние между иглой, на которую подавался потенциал 6 кВ относительно подложки, и образцом составляло ~2 см. В промежутке между иглой и нижним электродом находилась металлическая сетка, на которую подавали контролируемое напряжение, задающее величину поверхностного потенциала полимерной плен-

ки [24]. В наших экспериментах оно составляло 200 В, а время зарядки образца 20 с.

Как известно, при коронном разряде область ионизации газа находится вблизи острия иглы. При положительной полярности иглы это могут быть N⁺, N₂⁺, NO²⁺, а при отрицательной (как в нашем случае) – CO₃⁻, CO⁻, O⁻. Под действием разности потенциалов между поверхностью полимерной пленки и острием ионы с плотностью заряда порядка 10⁻⁷–10⁻⁸ Кл/см² дрейфуют к поверхности полимера, испытывая многочисленные столкновения с молекулами воздуха. В условиях нашего эксперимента подвижность ионов вблизи поверхности полимера должна составлять величину 1.9 × 10⁻⁴ м²/В с, что практически не превышает подвижность молекул окружающего воздуха [25, 26]. В результате коронного разряда скорость ионов и их энергия не должны вызывать деструкции полимерных молекул. Это важно, потому что на скорость релаксации заряда может влиять не только подвижность полимерных цепей, но и возникновение дополнительных центров захвата заряда, появляющихся в результате деструкции полимера.

Таким образом, в приповерхностном слое полимерной пленки накапливается гомозаряд – в нашем случае электроны, с эффективной плотностью σ , определяющей электретную разность потенциалов U_0 :

$$U_0 = \sigma h / \epsilon_0 \epsilon,$$

где h – толщина пленки, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость полимера.

Релаксацию неравновесного заряда исследовали путем измерения поверхностного потенциала полимерной пленки методом компенсации с вибрирующим электродом (Кельвин-метод) [27]. При этом расстояние между верхним вибрирующим электродом и поверхностью полимера составляло ~1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 показаны кривые релаксации заряда в пленках ПСИ толщины (~5 мкм). На оси ординат отложено отношение текущего значения разности потенциалов к ее первоначальной величине

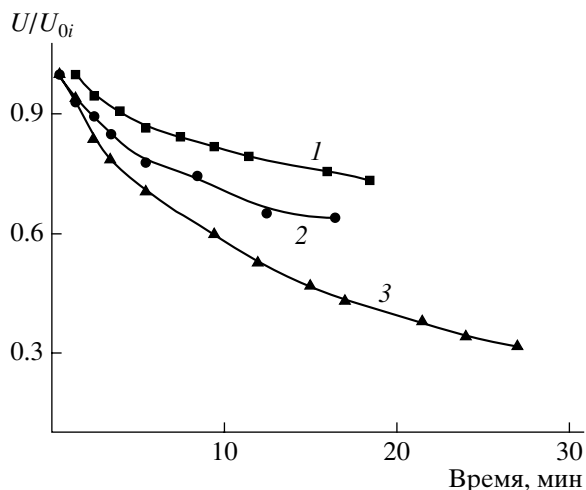


Рис. 1. Временные зависимости относительного значения поверхностного потенциала на полимерных пленках ПСИ-2 (1), ПСИ-10 (2) и ПСИ-20 (3) толщиной 5 мкм, приготовленных при 100°C. $U_0 = 230$ (1), 86 (2) и 68 В (3).

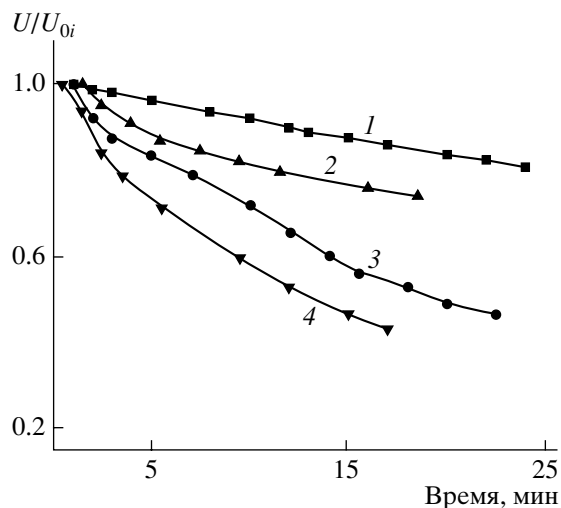


Рис. 2. Временные зависимости относительного значения поверхностного потенциала пленок: ПСИ-2 (1, 2) и ПСИ-20 (3, 4); $h = 10$ (1, 3) и 5 мкм (2, 4); прогревание при 100°C.

не U_0 , т.е. относительное изменение потенциала для каждой полимерной пленки. Длина силоксановых звеньев увеличивается в ряду ПСИ-2–ПСИ-10–ПСИ-20. Чем длиннее силоксановый фрагмент, тем быстрее происходит релаксация заряда на полимерных пленках. Разница в скорости релаксации заряда заметна при относительно больших значениях времени, особенно для ПСИ-20 по сравнению с ПСИ-10 и ПСИ-2. На начальных участках спада кривых эта разница не столь заметна, поскольку в первые минуты спад наиболее интенсивный, и он обусловлен не только прохождением заряда через полимерную пленку, но и релаксацией заряда с поверхности.

На скорость релаксации заряда пленок ПСИ влияет также их толщина (рис. 2). Из рисунка следует, что при уменьшении толщины пленки от 10 до 5 мкм скорость релаксации заряда растет независимо от длины силоксанового блока. Начиная с толщины ~ 1 мкм, релаксация заряда в ПСИ-20 происходила настолько быстро, что зависимости относительной разности потенциалов от времени измерить не удавалось. Здесь необходимо отметить, что относительная разность потенциалов всех исследованных пленок сокращается примерно пропорционально уменьшению толщины пленок от 12 до 2.5–1.5 мкм. С дальнейшим уменьшением толщины наблюдается резкое понижение поверхностного потенциала пленки. Известно, что высокая скорость релаксации заряда поли-

мерных пленок может быть обусловлена неоднородностью структуры полимеров, например их частичной кристалличностью [28]. В нашем случае исследовали только аморфные полимеры [22]. Таким образом, влияние этого фактора на высокую скорость релаксации заряда тонких пленок было исключено. Также не могло быть структурных нарушений объема полимера в результате действия коронного разряда, поскольку при повторных циклах зарядки коронным разрядом (даже в течение 1–2 мин) одной и той же полимерной пленки кривая релаксации заряда от времени полностью воспроизводилась.

Введение в ПСИ-20 жестких фрагментов – керамических нанотрубок привело к увеличению времени релаксации заряда в полимере. Это позволило наблюдать релаксационную зависимость заряда также и в тонких пленках толщиной ~ 1 мкм (рис. 3). Если допустить (имеются все основания [23]), что введение жестких наполнителей в полимерную матрицу делает полимерный образец менее пластичным, тогда приведенная серия экспериментов позволяет сделать вывод о том, что с уменьшением подвижности полимерных цепей понижается скорость релаксации заряда.

На рис. 4 представлены временные зависимости релаксации заряда (в относительных единицах) для ПСИ-2 и ПСИ-10 при температуре про-

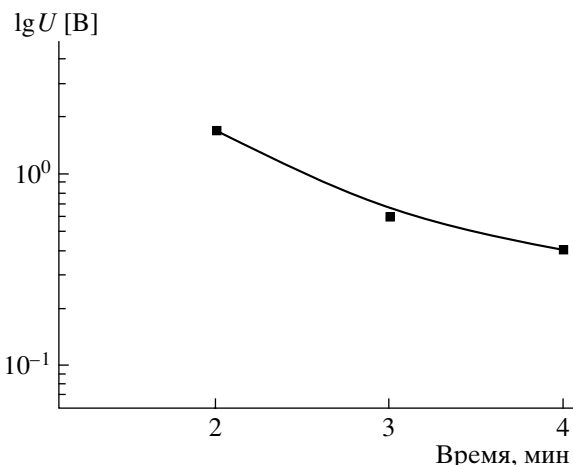


Рис. 3. Зависимость спада напряжения после коронного заряда для пленки ПСИ-20 толщиной порядка 1 мкм с наполнителем 5% керамических нанотрубок; прогревание при 100°C.

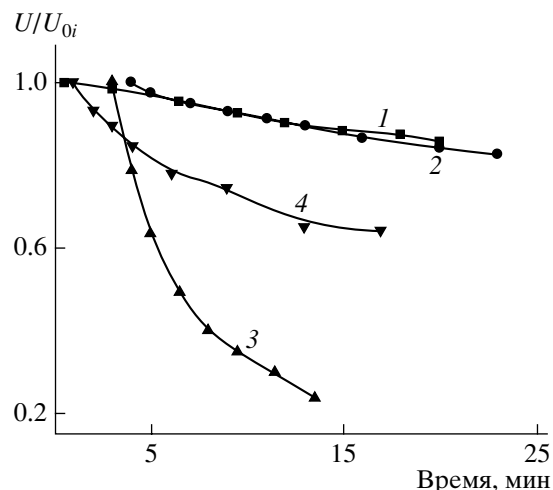


Рис. 4. Временные зависимости относительного значения поверхностного потенциала пленок ПСИ-2 толщиной 6 мкм (1, 2) и ПСИ-10 толщиной 5 мкм (3, 4) при температуре прогревания 100 (1, 3) и 300°C (2, 4).

гревания пленок 100 и 300°C. Как видно, для ПСИ-2 скорость релаксации заряда не зависит от температуры прогревания пленки. В то же время для ПСИ-10, и еще в большей степени для ПСИ-20 (на рисунке не приведено), характерно уменьшение скорости релаксации заряда. Такое различие в скоростях релаксации заряда, зависящее от температуры прогревания пленок, может быть связано с разным содержанием в них остаточного МП. Для проверки этого предположения методом термодесорбционной масс-спектрометрии [29] были исследованы температурные зависимости скорости выделения НМР-растворителя из пленок ПСИ-2 и ПСИ-20, предварительно прогретых при 100°C в течение 2 ч (рис. 5). Исследования проводили с помощью времяпролетного масс-спектрометра типа МСХ-6 в режиме ленгмюровского испарения. Из рис. 5 следует, что максимальная скорость испарения МП из ПСИ-20 наблюдается только выше $T > 200^\circ\text{C}$. В то же время у ПСИ-2 выход МП начинается только при $T > 300^\circ\text{C}$, причем скорость выхода МП из ПСИ-2 при 300°C примерно такая же, как у ПСИ-20 при 100°C. Относительно ПСИ-2 можно сделать вывод, что в интервале 100–300°C отсутствует изменение подвижности полимерных цепей из-за пластифицирующего эффекта растворителя, так как содержание растворителя практически не меняется. Наличие примерно одного и того же количества остаточного растворителя в пленках

ПСИ-2 при 100 и 300°C обуславливает одинаковую скорость релаксации заряда, созданного коронным разрядом. Для пленок ПСИ-20, наоборот, содержание остаточного МП сильно уменьшается после прогревания при 300°C по сравнению с 100°C. Удаление остаточного растворителя изменяет подвижность полимерных цепей, поэтому меняется скорость релаксации заряда и соответственно изменяется скорость уменьшения потенциала на полимерной пленке.

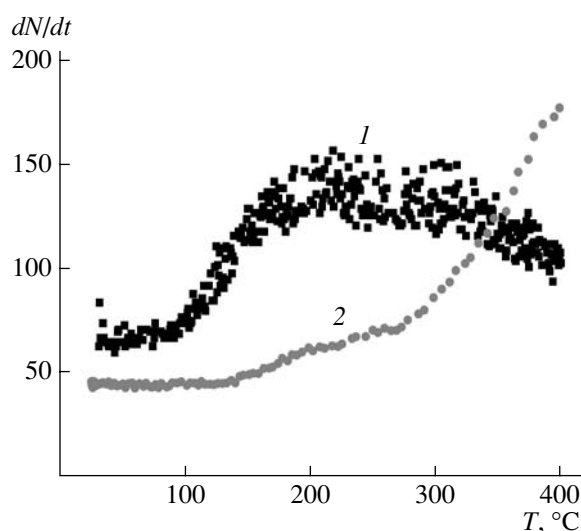


Рис. 5. Температурные зависимости скорости испарения (dN/dt – число молекул в секунду) остаточного МП-растворителя для ПСИ-20 (1) и ПСИ-2 (2).

Таким образом, присутствие остаточного МП в пленках ПСИ, который должен, как любой пластификатор, повышать подвижность полимерных цепей [30], существенно увеличивает скорость релаксации коронного разряда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения модели переноса неравновесного заряда в полимерных пленках нужно знать, какой тип проводимости преобладает в исследуемых полимерах. Прямыми методами оценки типа проводимости в диэлектриках являются метод Тубанда (для ионной проводимости) и метод Холла (для электронной проводимости). Однако указанные методы исследования для высокоомных диэлектриков, каковыми являются ПСИ (их удельная проводимость $10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), не всегда дают однозначный ответ о типе носителей заряда по причине их небольшой концентрации в полимере. Поэтому о типе проводимости в высокоомных диэлектриках обычно судят по косвенным данным. Ионная проводимость в полимерных пленках может осуществляться за счет примесных неорганических ионов и ионов низкомолекулярных органических соединений, а также за счет ионизированных фрагментов полимерных цепей в случае частичной или полной деструкции полимера [28].

Исследованные ПСИ были синтезированы по одной методике и с использованием одних и тех же мономеров. Соответственно можно ожидать, что концентрация внесенных примесных ионов примерно одинакова для всех полимерных пленок. Деструкции полимерных пленок при прогревании при 100°C быть не должно, поскольку ПСИ – термостойкие полимеры. Маловероятно, что наличие примесных ионов и фрагментов полимерных цепей определяет наблюдаемую форму кривых релаксации заряда.

Наличие остаточного растворителя может внести вклад в ионную проводимость исследованных полимерных пленок. Известно, что полиимиды лучше растворяются в амидных растворителях, таких, например, как использованный нами МП, а силоксаны – в менее полярных растворителях. Таким образом, при прогревании в интервале $100\text{--}300^\circ\text{C}$ концентрация остаточного растворителя должна быть больше в пленках ПСИ-2, чем в ПСИ-10 и ПСИ-20. Это согласуется с результа-

тами масс-спектроскопического анализа (рис. 5). Отсюда следует, что при преобладающем влиянии ионной проводимости за счет остаточного растворителя в пленках ПСИ скорость релаксации заряда должна увеличиваться по мере уменьшения длины силоксанового фрагмента. Однако в эксперименте наблюдается противоположный эффект, когда скорость релаксации заряда пленок, прогретых при одинаковых температурах, возрастала с увеличением длины гибкого силоксанового фрагмента.

Полученные данные дают основание полагать, что в тонких пленках исследованных полимеров преобладает электронный тип проводимости. Основным подтверждением электронного типа проводимости в нашем случае является быстрое исчезновение заряда с полимерных пленок толщиной 1 мкм и меньше, не позволяющее измерить кривые релаксации заряда. Этот факт хорошо согласуется с полученными ранее данными [1–11] по проводимости тонких полимерных пленок в структурах металл–полимер–металл, где наличие электронного типа проводимости не вызывает сомнения.

Таким образом, в результате коронного разряда отрицательные ионы достигают поверхности полимера, взаимодействуют с поверхностью вследствие оже-нейтрализации, когда электроны переходят с уровня энергии сродства иона к электрону на один из уровней в зоне проводимости твердого тела (в нашем случае полимерной пленки), а затем захватываются на поверхностный уровень [31]. В результате этого процесса образуется избыточный неравновесный гомозаряд электронного типа [32], который распределяется между поверхностными состояниями полимерной пленки, а также между состояниями в приповерхностном слое полимера за счет внедрения заряда на некоторую глубину. Неравновесный заряд в свою очередь может релаксировать двумя способами: путем дрейфа к противоположному электроду; из-за собственной проводимости полимерной пленки. Вкладом собственной проводимости полимера в релаксацию заряда можно пренебречь, если принять во внимание отсутствие носителей тока в недопированных ПСИ и их низкую удельную проводимость. Поэтому основной механизм, определяющий скорость релаксации неравновесного заряда в пленках ПСИ, должен быть связан со скоростью его дрейфа к противо-

положному электроду в поле собственного заряда [33–38].

При сравнении скоростей релаксации заряда для исследованных пленок ПСИ было отмечено, что для пленок толщиной более 10 мкм скорость релаксации заряда практически не зависит от числа силоксановых звеньев. Однако с уменьшением толщины полимерной пленки (начиная с ~5 мкм) наблюдается заметное увеличение скорости релаксации неравновесного заряда и влияние длины силоксановых фрагментов.

Известно, что добавление в полиимид силоксановых звеньев повышает его электрическую прочность и удельное сопротивление. Однако в нашем случае имеет место обратная тенденция, когда скорость релаксации заряда возрастает с увеличением числа силоксановых звеньев в ПСИ при одинаковой толщине полимерной пленки. А при достижении толщины полимерной пленки ~1 мкм происходит резкое повышение скорости релаксации неравновесного заряда у всех пленок независимо от числа силоксановых звеньев.

Как уже отмечалось выше, недопированные, несопряженные пленки ПСИ становятся высокопроводящими в допробойном электрическом поле в структурах металл–полимер–металл примерно при такой же толщине [1–3]. При этом, чем более пластичен полимерный материал, тем больше толщина полимерной пленки, в которой проявляется эффект металлической проводимости. Как известно, с увеличением силоксановых групп в полиимиде возрастает его пластичность. Таким образом, можно предположить, что должен существовать один механизм, отвечающий как за повышение скорости релаксации заряда при уменьшении толщины пленки и роста числа звеньев силоксановых групп в полиимиде, так и за эффект возникновения высокой проводимости. Как нам представляется, такой механизм может быть связан с эффектом электризации полимерного материала при его контакте с металлом, в результате чего внутри запрещенной зоны полимерного диэлектрика образуются локализованные состояния донорного и акцепторного типа [39, 40]. В этом случае полимер заряжается положительными и отрицательными зарядами, пространственно разделенными между собой [41, 42]. Ловушками заряда могут выступать различные дефекты, а также группы OH , CH_2 и CH_3 [43]. Со-

гласно работе [39], избыточный заряд положительного или отрицательного знака, находящийся на макромолекуле, вызывает ядерные и электронные релаксационные процессы, отличные от релаксационных процессов в нейтральной молекуле. В результате между НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) и LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) орбиталями макромолекул образуются энергетические состояния с энергией, близкой к энергии Ферми большинства металлов. Поскольку глубина локализации заряда вследствие электризации может достигать нескольких микрометров, на такую же глубину в толщину полимерной пленки должны простираться энергетические состояния [4, 41].

Можно также предположить, что релаксационные процессы в ПСИ с разным содержанием силоксановых групп различны. Как уже отмечалось выше, на это указывает корреляция между временными зависимостями релаксации заряда на пленках ПСИ и зависимостями времен спиновой релаксации от числа силоксановых звеньев в пленках ПСИ [21]. Таким образом, следует ожидать и различную плотность локализованных состояний между НОМО и LUMO у ПСИ с различным содержанием силоксановых групп.

С уменьшением толщины пленки возрастает обмен зарядами как положительного, так и отрицательного знака между электродом и полимером, что в свою очередь ведет к увеличению плотности локализованных состояний внутри запрещенной зоны НОМО/LUMO. Поскольку по энергии эти состояния находятся вблизи энергии Ферми соответствующего металлического электрода, энергетический барьер между полимером и электродом отсутствует. Однако одного процесса роста плотности состояний внутри отдельных макромолекул может быть еще недостаточно для наблюдения высокой релаксации заряда. Чтобы образовался хотя бы один высокопроводящий канал, пронизывающий полимерную пленку, необходимо, чтобы расстояние между макромолекулами в этом канале, а также между макромолекулами и металлическим электродом было столь малым, что энергетические барьеры для носителей тока стали туннельно-прозрачными, а это зависит от надмолекулярной структуры полимера. Как отмечалось выше, при электризации полимера различные макромолекулы или несопряженные части даже одной макромолекулы

могут заряжаться зарядами, разными по знаку [41, 42]. В данном случае возможно сближение макромолекул между собой вследствие их кулоновского взаимодействия, т.е. электризация полимера может изменять его надмолекулярную структуру, причем изменение тем больше, чем выше пластичность полимера. Отсюда следует, что чем больше силоксановых групп в ПСИ и чем больше содержание остаточного растворителя, тем скорее можно ожидать трансформации надмолекулярной структуры при электризации. Таким образом, с увеличением пластичности повышается вероятность образования полимерной сетки макромолекул с туннельно-прозрачными энергетическими барьерами для носителей тока. Это объясняет рост релаксации неравновесного заряда при коронном разряде с увеличением пластичности полимерного материала. И, наоборот, введение жестких, непроводящих наполнителей – керамических нанотрубок, создающих жесткий каркас внутри полимерной матрицы, препятствует сближению отдельных макромолекул и тем самым уменьшает вероятность образования проводящей полимерной сетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколопян Н.С., Григоров Л.Н., Смирнова С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 49. № 6. С. 326.
2. Архангородский В.М., Гук Е.Г., Ельяшевич А.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 30. № 9. С. 603.
3. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувывров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
4. Fabish T.J., Saltsburg H.M., Hair M.L. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 3. P. 940.
5. Rentzsch R., Ionov A.N., Nikolaeva M.N., Dunayvskii M.S. // Phys. Status Solidi. B. 2006. V. 243. № 2. P. 275.
6. Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. P. 56.
7. Закревский В.А., Ионов А.Н., Лачинов А.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 13. С. 89.
8. Ионов А.Н., Закревский В.А., Лазебник И.М. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 17. С. 36.
9. Ионов А.Н., Лачинов А.Н., Ренч Р. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 14. С. 69.
10. Ionov A.N., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R. // Phys. Status Solidi. C. 2004. V. 1. № 1. P. 156.
11. Ionov A.N., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R. // Physica B. 2005. V. 359–361. P. 506.
12. Ельяшевич А.М., Ляпцев А.В., Мирошниченко Г.П., Скляр И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 79.
13. Grigorov L.N. // Phil. Mag. B. 1998. V. 78. № 4. P. 353.
14. Eagles D.M. // Physica C. 1998. V. 301. № 3–4. P. 165.
15. Прихотько А.В., Цэндин К.Д., Попов Б.П. // Физика твердого тела. 2001. Т. 35. № 6. С. 707.
16. Bulyzhenkov I., Lamarche F.M., Lamarche G. // Physica. B. 2005. V. 72. № 6. P. 15.
17. Adams D.M., Brus L.C., Chidsey C.E.D., Creager S., Creutz C., Kagan C.R., Kamat P.V., Lieberman M., Lindsay S., Marcus R.A., Metzger R.M., Mitchel-Beyersle M.E., Miller J.R., Newton M.D., Rolison D.R., Sankay O., Schanze K.S., Yardley J., Zhu X. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 28. P. 6668.
18. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцов А.И., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.
19. Полоцкая Г.А., Мартыненко А.А., Трофимов А.Е., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 2. С. 321.
20. Рябых А.Н., Шевелев В.А., Семенова Л.С., Котелянец Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1506.
21. Зайцева Ю.А., Шевелев В.А., Мартыненко А.А., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 36.
22. Сидорович Е.А., Мартыненко А.А., Трофимов А.Е., Светличный В.М., Незабудкина О.А., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1979.
23. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
24. Moreno R.A., Gross B. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 8. P. 3397.
25. McDaniel E.W., Mason E.A. The Mobility and Diffusion of Ions in Gases. New York: Willey, 1973.
26. Физика диэлектриков / Под ред. Вальтера А.Ф. М.; Л.: Гос. техн.-теорет. изд-во, 1932.
27. Giacometti J.A., Fedosov S., Costa M.M. // Braz. J. Phys. 1999. V. 29. № 2. P. 269.

28. *Chen G., Xiao H., Zhu C.* // J. Zhejiang University Science. 2004. V. 5. № 8. P. 923.
29. *Амелин А.В., Глаголева Ю.А., Поздняков О.Ф., Регель В.Р.* // Приборы и техника эксперимента. 1968. № 34. С. 152.
30. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: МГУ, 1960.
31. *Vance D.W.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 13. P. 5330.
32. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1970.
33. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983.
34. *Yang G.M.* // J. Phys. D. 1993. V. 26. P. 690.
35. *Rychkov A.A., Cross G.H., Gonchar M.G.* // J. Phys. D. 1992. V. 25. № 6. P. 986.
36. *Baum E.A., Lewis T.J., Toomer R.* // J. Phys. D. 1977. V. 10. № 18. P. 2525.
37. *Liemant A., Brehmer L., Muller J. A.* // 8th Int. Symp. on Electrets. Paris, France, 1994. P. 357.
38. *Gorohkhovatsky Yu., Temnov D., Marat-Mendes J.N., Dias C.J., Das-Gupta D.K.* // Proc. on 10th Int. Symp. Electrets. Eur. Cultural Centre of Delphi, Greece, 1999. P. 339.
39. *Duke C.B., Fabish T.J.* // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. № 16. P. 1075.
40. *Salaneck W.R.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. № 1. P. 60.
41. *Lowell J., Rose-Innes A.C.* // Adv. Phys. 1980. V. 29. P. 947.
42. *Terris B.D., Stern J.E., Rugar D., Mamin H.J.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 24. P. 2669.
43. *Li J., Zhang Y., Zheng F., Wu C.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. № 12. P. 8130.

Molecular Structure of Poly(siloxaneimide) Films and the Rate of Charge Relaxation

A. N. Ionov^a, M. N. Nikolaeva^b, O. F. Pozdnyakov^a, V. M. Svetlichnyi^b,
R. Rentzsch^c, M. E. Borisova^d, and O. V. Galyukov^d

^a *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnikeskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

^c *Institut für Experimentalphysik,
Freie Universität Berlin, 14195 Berlin, Germany*

^d *St. Petersburg State Polytechnical University,
Politekhnikeskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia*

e-mail: ionov@tuch.ioffe.rssi.ru

Abstract—The length of the thermodynamically flexible siloxane block of the macromolecules under study is shown to affect the rate of relaxation of charge buildup by corona discharge in thin polymer films. The experimental evidence is interpreted in terms of appearance of energy states with energies close to the Fermi level of metals owing to the electrization effect.

УДК 541.64:537.226

ДИФФУЗИЯ ЦЕПЕЙ В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ: ПРОЯВЛЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ¹

© 2008 г. И. А. Чмутин*, Н. Г. Рывкина*, Е. А. Зубова**, Л. И. Маневич**

*Институт радиотехники и электроники (Фрязинское отделение) Российской академии наук
141190 Фрязино Московской обл., пл. Введенского, 1

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.

Принята в печать 29.05.2007 г.

Представлены экспериментальные данные по высокотемпературной диэлектрической релаксации α_c в образцах линейного ПЭ с разной термической предысторией (медленное охлаждение, закалка, закалка и отжиг). Измерения проведены в области 0–80°C. Диэлектрические потери измерены с высокой точностью в интервале частот 10^{-2} – 10^6 Гц, что позволило выявить изменение формы частотной зависимости потерь с температурой. Обнаруженное влияние термической предыстории образца и приложенного давления объяснено в рамках молекулярной модели процесса диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами ПЭ.

ВВЕДЕНИЕ

В 1991 г. методами ЯМР было экспериментально подтверждено существование диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами ПЭ [1]. В 1998 г. прямой ЯМР эксперимент показал, что процесс сдвига цепи в кристаллите на полпериода решетки ПЭ сопровождается поворотом на 180° [2]. Таким образом, после сдвига и поворота цепь снова встраивается в кристалл. Аналогичный процесс диффузии цепей между фазами наблюдали только для нескольких полимеров (ПЭ, ПВДФ, ПТФЭ, ПОМ, изотактического ПП, ПЭО). Обсуждаемый процесс должен проявляться в механической релаксации этих полимеров, а перевороты цепей ПЭ в кристаллитах должны наблюдаться диэлектрическими методами на слабо окисленных образцах.

Действительно, высокотемпературная релаксация α_c в твердом ПЭ была обнаружена 50 лет назад диэлектрическими методами [3–6]. Необычные свойства процесса стимулировали его дальнейшее активное исследование диэлектриче-

скими [7–11] и механическими [12–19] методами. Обнаруженные явления сразу же были отнесены к релаксации в кристаллической фазе [20], однако многие факты долгое время оставались без объяснения. Существует несколько гипотез о его молекулярном механизме.

При интерпретации механических экспериментов с ПЭ основной гипотезой о природе процесса было трение между кристаллитами [21] или между блоками в кристаллитах [12, 22]. Кроме этого, была предложена модель диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами. Предполагалось, что диффузия вызвана переносом точечных структурных дефектов цепи в кристаллитах, приходящих из аморфной фазы: конформационных (включающих *gauche*-конформации) дефектов кручения со сжатием [23] или гладких “солитоноподобных” дефектов кручения с растяжением [24, 25]. Когда такие дефекты проходят по цепи через весь кристаллит, они сдвигают цепь на полпериода решетки и переворачивают ее на 180°.

В работе [26] на основе анализа всей совокупности экспериментальных данных и результатов молекулярно-динамического моделирования было показано, что молекулярный механизм процесса диффузии цепей в обычных аморфно-кри-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32119 и 05-03-32241).

E-mail: tchmutin@mail.ru (Чмутин Игорь Анатольевич).

сталлических образцах ПЭ, полученных из расплава, таков. Подвижная аморфная фаза инициирует рождение в кристаллите вблизи его границы гладкого дефекта кручения с растяжением, который, перемещаясь по цепи, сдвигает ее на одно звено (переворачивая на 180°). Иницирование происходит на проходной цепи, фрагменты которой принадлежат обоим фазам: как кристаллической, так и аморфной. Часть цепи, находящаяся в аморфной фазе, участвует в длинноволновых тепловых движениях, охватывающих много (более десяти) групп CH_2 . Такие движения приводят к существованию силы F , действующей на фрагмент цепи, находящийся в кристаллической фазе, и стремящейся “выдернуть” его из кристаллита. Величина силы флуктуирует; кроме того, возникает случайный крутильный момент. Поэтому время от времени флуктуация (сильный “рывок” с кручением) силы δF приводит к рождению в кристаллите дефекта кручения с растяжением. Энергия активации диффузии цепи близка к энергии формирования дефекта и равна ~ 100 кДж/моль. Заметим, что к рождению этого дефекта в кристаллите могут привести только очень “кооперативные” движения групп CH_2 в аморфной части цепи. Действительно, даже при 90°C средняя кинетическая энергия одной группы CH_2 имеет величину всего ~ 4 кДж/моль, в то время как в кристаллит должно быть передано 100 кДж/моль. Это объясняет очень низкую наблюдаемую частоту процесса: при 90°C в образцах, полученных медленным охлаждением из расплава, она составляет всего $\sim 3 \times 10^3$ Гц.

Молекулярно-динамическое моделирование показало [26], что точечные дефекты цепи имеют настолько высокий коэффициент диффузии, что наблюдаемая статистика переворотов диполей $\text{C}=\text{O}$ в кристаллитах в обычном аморфно-кристаллическом ПЭ совпадает со статистикой инициирования дефектов кручения с растяжением, прошедших через кристаллиты. Поскольку форма кривой диэлектрических потерь определяется статистикой переворотов диполей, в эксперименте непосредственно отражаются особенности длинноволновых тепловых движений аморфной фазы.

Еще в ранних работах были отмечены некоторые необычные особенности диэлектрических потерь в области α_c -релаксации в аморфно-кри-

сталлическом ПЭ [20, 27]. Во-первых, пик очень узкий, с полушириной на половине высоты не более декады; во-вторых, в системе координат $\epsilon''/\epsilon''_{\text{max}}$ от f/f_{max} (ϵ''_{max} и f_{max} – высота и частота максимума релаксационного процесса) диэлектрические потери для всех температур в диапазоне $50\text{--}130^\circ\text{C}$, для давлений в области $0.02\text{--}4.25$ кбар и для образцов с различной термической предысторией ложатся примерно на одну кривую [7].

Была предпринята только одна попытка теоретического объяснения формы кривой диэлектрических потерь: в рамках модели диффузии дефектов в образце как в одной цепи [28, 29]. Статистика процесса в этой модели определяется целиком особенностями неэйнштейновской диффузии дефектов. В модели участвуют два параметра: коэффициент диффузии и плотность дефектов. Однако оказалось, что форму кривой потерь можно подогнать к экспериментальной кривой только при физически нереальных значениях этих параметров: слишком высоком коэффициенте диффузии дефектов и очень малой их плотности. Никакие уточнения не спасают модель [30–32].

По нашему мнению, форма кривой диэлектрических потерь определяется статистикой возникновения больших флуктуаций силы δF со стороны частей цепей, принадлежащих к аморфной прослойке и участвующих в длинноволновых тепловых движениях [26]. Легко показать (см. Приложение), что если количество инициированных дефектов, добравшихся до противоположного края кристаллита, описывается распределением Пуассона, то форма кривой потерь должна быть дебаевской. Поскольку большие флуктуации силы δF редки и представляются независимыми событиями, можно было бы ожидать дебаевской формы кривой потерь. Однако, согласно данным работ [7, 8, 10], реальная форма кривой заметно отличается от дебаевской и, по-видимому, не зависит от температуры.

С точки зрения предложенной в работе [26] молекулярной модели процесса чрезвычайно странным представляется, что степень корреляции событий δF и, как следствие, форма кривой диэлектрических потерь не зависят от температуры. Однако в процитированных ранних работах точность измерений была не очень большой, и измерений на низких частотах не проводили. Кро-

ме того, авторы не строили нормализованную кривую потерь

$$\chi''(f) = \frac{\epsilon''(f)}{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty} \quad (1)$$

($\epsilon''(f)$ – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости на частоте f , ϵ'_0 и ϵ'_∞ – ее действительные части слева и справа от пика), по которой можно сделать выводы о статистике переверотов диполей в цепях кристаллитов (см. раздел “Нормализованные кривые диэлектрических потерь”).

В настоящей работе мы исследуем зависимость формы нормализованной кривой диэлектрических потерь от температуры начиная с 0°C и выше, а также от термической предыстории образца. Цель измерений – экспериментальная проверка предложенной в работе [26] молекулярной модели процесса диффузии цепей между аморфной и кристаллической фазами ПЭ. Если модель верна, следует ожидать температурной зависимости нормализованной формы кривой потерь. В этой связи будут проанализированы полученные в других работах экспериментальные данные для образцов с разной термической предысторией [8], а также роль приложения давления [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭВП марки 277-73 (ГОСТ 16338-85) производства Открытого акционерного общества “КазаньОргСинтез” с $M \sim 5 \times 10^5$. Макромолекулы полимера содержат небольшое количество коротких боковых ответвлений с расстоянием между ними ~500 атомов С основной цепи. Эта марка ПЭВП удобна тем, что она содержит термостабилизатор, но не содержит свето- и УФ-стабилизаторов [33].

ПЭ окисляли действием УФ-излучения. Для этого изготавливали пластины размером 140 × 120 мм и толщиной 0.5 мм. Пластины нагревали до 160°C. Полученный расплав облучали в течение 240 мин УФ-излучением ртутно-кварцевого универсального облучателя ОРКУ с эффективным спектральным диапазоном 230–400 нм. Расстояние от излучателя до пластины составляло 180 мм. После охлаждения пластину измельчали и прессовали в пресс-форме размером 140 × 120 × 0.1 мм. Пресс-форму прогревали в течение

10 мин без приложения давления, после чего образец формовали 10 мин при 140°C и давлении 50 бар. В качестве заключительной стадии изготовления образцов использовали четыре различных температурных режима.

Режим 1. Медленное охлаждение со скоростью 1 К/мин до комнатной температуры под давлением 50 бар.

Режим 2. Закалка в емкости с водой и льдом.

Режим 3. Закалка с последующим отжигом в течение 4 ч при изменении температуры от 90 до 120°C.

Режим 4. Медленное охлаждение с задержкой при 105°C, закалкой и отжигом при 104°C [22].

Из полученной пластины вырезали образцы в виде дисков диаметром 40 и толщиной 0.1 мм.

Для удаления влаги как из самого образца, так и с поверхности используемых накладных электродов (диски диаметром 32 и толщиной 2 мм с напыленным слоем золота) образцы и электроды перед измерениями выдерживали в эксикаторе с силикагелем в течение недели. Необходимость этих мер связана с тем, что измеряемые диэлектрические потери представляют собой сумму вклада, обусловленного проводимостью на постоянном токе и вкладов, вызванных релаксационными процессами [34]:

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\text{rel}} + \frac{\sigma_{dc}}{2\pi f \epsilon_0}$$

Здесь ϵ''_{rel} – часть диэлектрических потерь, связанная с исследуемым релаксационным α_c -процессом, ϵ_0 – универсальная диэлектрическая постоянная. Ниже 50–70°C α_c -пик ПЭ маскируется паразитными диэлектрическими потерями, вклад которых увеличивается с уменьшением частоты. Этот эффект обусловлен электропроводностью образца на постоянном токе σ_{dc} , основной вклад в которую вносит присутствующая в образце влага. Принятые меры по ее удалению обеспечивали подавление паразитных потерь в диапазоне частот от 10⁻² Гц и выше в течение ~4 ч. Время измерения α_c -пика составляло менее 1 ч даже для низких температур.

Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' образца ПЭ от ча-

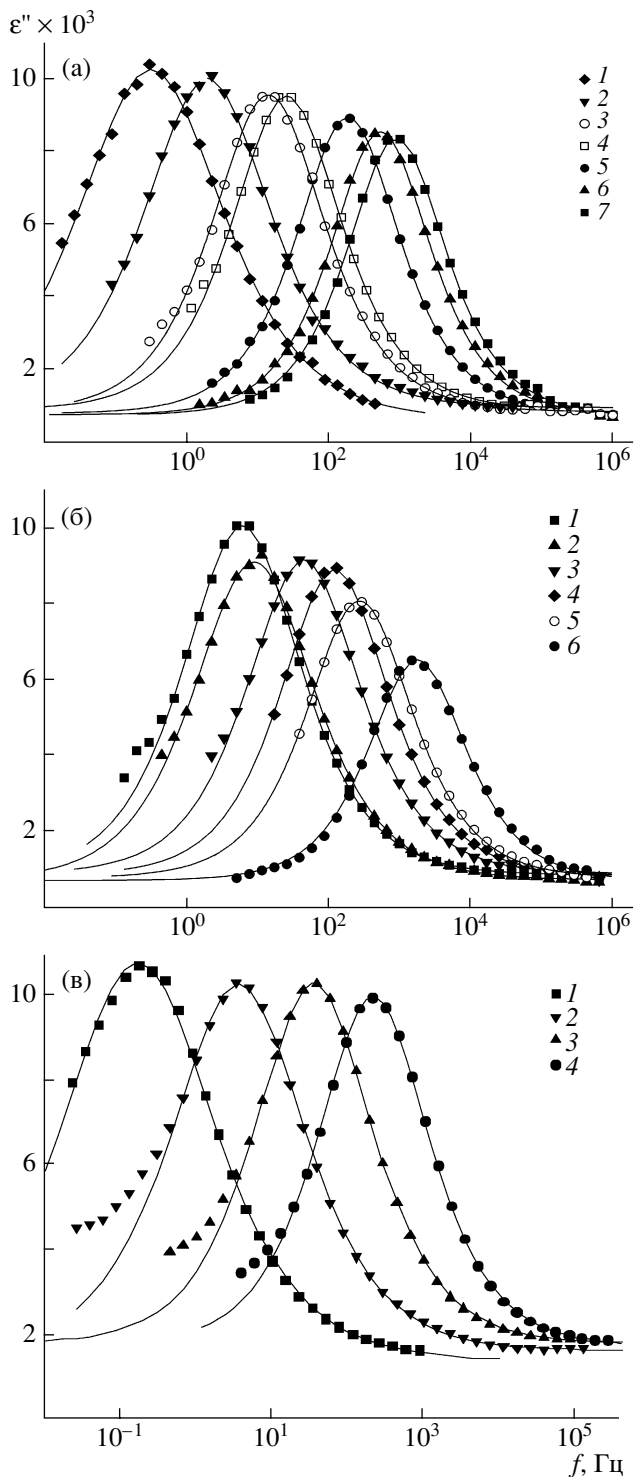


Рис. 1. Частотные зависимости ε'' при различной температуре для образцов, полученных по режимам 1 (а), 2 (б), 4 (в). Точки – экспериментальная зависимость диэлектрических потерь от частоты, линии – аппроксимации экспериментальных данных формулой (2).

а: $T = 0$ (1), 18 (2), 35 (3), 46 (4), 60 (5), 69 (6) и 76°C (7).

б: $T = 16$ (1), 19 (2), 35 (3), 44 (4), 53 (5) и 70°C (6).

в: $T = 0$ (1), 22 (2), 43 (3) и 56°C (4).

стоты измеряли в диапазоне частот 10^{-2} – 10^6 Гц с использованием широкодиапазонного диэлектрического спектрометра “Novocontrol BDS-40” и ячейки для особо точных диэлектрических измерений “Alpha Active Sample Cell”. Модуль сопротивления определяли с точностью 0.01–0.03%, фазовый угол с точностью 0.002° – 0.01° . Измерения проводили в интервале 0–80°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для образцов ПЭ с разной термической предысторией были измерены зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь от частоты при различной температуре. На рис. 1 приведены экспериментальные спектры диэлектрических потерь в области α_c -процесса для образцов, полученных по режимам 1, 2 и 4.

Отметим две особенности полученных результатов.

Во-первых, удаление влаги из образцов и с поверхности электродов позволило существенно по сравнению с предшествующими работами уменьшить вклад паразитных потерь, связанных с электропроводностью на постоянном токе. Это дало возможность значительно расширить доступный для измерений интервал частот и благодаря этому впервые получить частотные зависимости диэлектрических потерь при температуре вплоть до 0°C.

Во-вторых, как видно из рис. 1, диэлектрические потери при частотах выше f_{\max} не уменьшаются до нуля при росте частоты. По-видимому, это связано с близко расположенным β -процессом в аморфной фазе. Величина высокочастотного плато ε''_∞ не характеризует α_c -релаксационный процесс, а зависит от структуры аморфной фазы в образце.

Нормализованные кривые диэлектрических потерь

Как известно, величина диэлектрических потерь в образце $\varepsilon''(f)$ зависит от многих факторов. Так, например, она возрастает с увеличением числа активных полярных диполей C=O в единице объема образца, т.е. с ростом степени его окисления. Поскольку в α_c -процессе активны только те

диполи, которые находятся в кристаллитах, при одинаковой степени окисления и температуре высота пика растет с увеличением степени кристалличности образца (ср. рис. 1а и 1б). При приложении давления высота пика также возрастает [10]. Поэтому экспериментальная зависимость $\epsilon''(f)$ не может быть непосредственно использована для анализа физической природы α_c -процесса.

Для такого анализа нужно использовать нормализованные кривые $\chi''(f)$ (см. формулу (1)). Эти кривые характеризуют только статистику переверотов диполей. Действительно, согласно теории линейного отклика (см., например, работу [35]), из формул Кубо [36] для комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(f) = \epsilon'(f) - i\epsilon''(f)$ в приближении независимых диполей (которое хорошо выполняется для слабо окисленного ПЭ) следует, что [37]

$$\begin{aligned} \chi'(f) - i\chi''(f) &= \frac{\epsilon^*(f) - \epsilon'_\infty}{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty} = \\ &= -\int_0^\infty dt \exp(-i2\pi ft) \frac{\partial}{\partial t} \bar{C}(t), \end{aligned}$$

где $\bar{C}(t) = \frac{\langle \mu(0)\mu(t) \rangle}{\langle \mu(0)\mu(0) \rangle}$, $\mu(t)$ – момент диполя C=O, а угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю. Например, если эта статистика – пуассоновская (независимый поток событий), то кривая должна быть дебаевской (см. Приложение), статистика Бозе–Эйнштейна дает менее интенсивную и широкую кривую.

С целью дальнейшего анализа статистики переверотов диполей для всех полученных экспериментальных частотных зависимостей $\epsilon''(f)$ были построены нормализованные кривые $\chi''(f)$ и предложен следующий оригинальный способ их построения.

Прежде всего экспериментально определенная величина $\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$ является разностью больших чисел, поэтому ее непосредственное использование в вычислениях приводит к большим ошибкам. Однако, как видно из экспериментальных зависимостей ϵ'' от частоты (рис. 1), релаксационный процесс α_c является симметричным и достаточно близким к дебаевскому. Для аппроксимации релаксационных процессов такого типа

может быть применена зависимость Коула–Коула [34]. Комплексная диэлектрическая проницаемость в этом приближении дается кривой $\epsilon^*(f) = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + \left(i\frac{f}{f_{\max}}\right)^{1-\alpha}}$, где i – мнимая единица, а па-

раметр α описывает отклонение формы кривой от дебаевской. Из этой аппроксимации разность $\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$ может быть определена с большей точностью, чем непосредственно из экспериментально найденной частотной зависимости $\epsilon'(f)$.

Кроме того, для получения аккуратной аппроксимации кривой потерь к мнимой части формулы Коула–Коула добавили величину “плато” ϵ''_∞ , на которую выходит кривая при высоких частотах. Таким образом, формула для аппроксимации комплексной части диэлектрической проницаемости принимает вид

$$\epsilon''(f) = \frac{(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \left(\frac{f}{f_{\max}}\right)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2\left(\frac{f}{f_{\max}}\right)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + \left(\frac{f}{f_{\max}}\right)^{2(1-\alpha)}} + \epsilon''_\infty \quad (2)$$

Эта аппроксимация позволяет определять высоту “плато” ϵ''_∞ , частоту процесса в максимуме потерь f_{\max} , параметр отклонения кривой от дебаевской α и перепад диэлектрических проницаемостей в области релаксационного процесса $\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$.

Как видно из рис. 1, экспериментальные данные хорошо описываются формулой (2). Параметры формулы (2) для экспериментальных данных, показанных на рис. 1, представлены в таблице.

*Зависимость частоты процесса f_{\max}
от температуры и термической
предыстории образца*

Зависимость f_{\max} от температуры для разных образцов приведена на рис. 2. Как и ожидалось, прямая $\lg f_{\max}(1/T)$ для закаленного образца идет немного выше, чем для образцов, полученных по режимам 1, 3, 4, поскольку степень его кристалличности ниже. Аморфная фаза в закаленном образце более подвижна, и инициирование рождения дефектов аморфными участками проходных

Параметры аппроксимационных кривых (формула (2)) для диэлектрических потерь образцов, полученных по режимам 1, 2 и 4

$T, ^\circ\text{C}$	$(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \times 10^2$	$f_{\text{max}}, \text{Гц}$	α	$\epsilon''_\infty \times 10^4$
Режим 1				
0	3.58	0.343	0.400	7.2
18	3.22	1.99	0.347	10
35	2.79	14.3	0.289	89
46	2.76	25.4	0.289	92
60	2.40	188	0.242	8.4
69	2.21	541	0.220	8.0
76	2.16	910	0.214	7.8
Режим 2				
16	3.05	6.28	0.309	9.0
19	2.86	9.18	0.327	7.7
35	2.76	44.3	0.312	8.3
44	2.48	125	0.269	8.9
53	2.22	279	0.265	8.2
70	1.62	1823	0.209	7.5
Режим 4				
0	3.76	0.176	0.411	13.8
22	3.01	3.78	0.336	16.3
43	2.65	36.2	0.274	17.9
56	2.46	218	0.247	17.2

цепей должно происходить чаще. Как и ожидалось, отжиг закаленного образца (при любой из выбранных температур) с последующим медленным охлаждением приводит к состоянию образца, эквивалентному медленному охлаждению. Сложный режим приготовления 4 приводит к тому же результату: f_{max} совпадает с частотой для медленно охлажденного образца.

Зависимость формы нормализованной кривой потерь от температуры и термической предыстории образца

На рис. 3 приведены нормализованные кривые потерь в зависимости от приведенной частоты (по оси абсцисс отложена величина f/f_{max}) $\chi''(f/f_{\text{max}}) = \frac{\epsilon''(f/f_{\text{max}}) - \epsilon''_\infty}{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}$ (параметры ϵ''_∞ , $\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$ и f_{max} определяли из аппроксимации экспериментальной зависимости $\epsilon''(f)$ формулой (2)) для образца, полученного по режиму 1. Как видно, существует отчетливо выраженная зависимость формы нор-

мализованной кривой диэлектрических потерь от температуры. Ширина пика уменьшается с увеличением температуры, форма кривой приближается к дебаевской. Поведение нормализованных кривых для других исследованных образцов аналогично.

Для описания отклонения формы нормализованной кривой от дебаевской удобна не величина α , а значение $\text{tg}\left(\frac{\pi}{4}(1 - \alpha)\right)$, равное высоте пика нормализованной кривой потерь χ''_{max} . Значения этой величины в зависимости от температуры для разных образцов показаны на рис. 4. Как следует из рис. 3 и 4, высота пика нормализованных кривых возрастает с повышением температуры. В исследованном температурном диапазоне наблюдается линейная зависимость этой величины от обратной температуры:

$$\chi''_{\text{max}} = B - \frac{D}{T}$$

Для всех образцов, кроме закаленного, константы D и B совпадают; прямая $\chi''_{\text{max}}(1/T)$ для закаленного образца идет немного выше, чем для всех остальных.

Сравним наши кривые с результатами, опубликованными ранее другими авторами. В работе [8] также исследовали зависимость диэлектрических потерь от термической предыстории образцов. На рис. 5 видно, что, хотя измерения проведены в более узком частотном диапазоне, аппроксимация экспериментальных данных кривой Коула–Коула еще возможна, и, следовательно, возможно получение нормализованных кривых потерь предложенным способом.

Нормализованные кривые потерь в зависимости от приведенной частоты, построенные по данным работы [8], и полученные нами кривые для близкой температуры $\sim 70^\circ\text{C}$ приведены на рис. 6. Для образцов с разной термической предысторией кривые $\chi''(f/f_{\text{max}})$ для одинаковых температур не совпадают. Для наших экспериментальных данных различие не очень велико, как и на графике для центральной частоты (и по той же причине) по сравнению с литературными данными. Из рис. 6 следует, что образцы с разной термической предысторией при одной и той же температуре

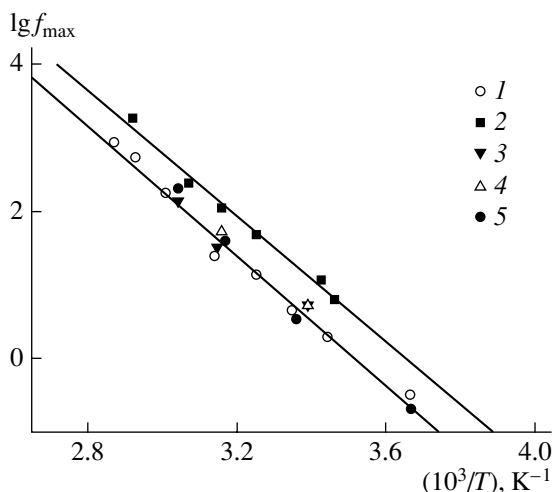


Рис. 2. Температурная зависимость частоты максимума потерь f_{\max} для α_c -процесса для образцов с разной термической предисторией. Режимы получения образцов 1 (1), 2 (2), 3 с $T_{\text{отж}} = 90$ (3) и 110°C (4), 4 (5).

имеют различную степень корреляции событий возникновения больших флуктуаций силы δF со стороны аморфных частей цепи. А именно, кривая, соответствующая закаленному образцу с рыхлой и подвижной аморфной фазой, идет выше (и ближе к дебаевской, соответствующей независимым флуктуациям δF), чем кривая для медленно охлажденного образца с меньшей по объему и степени подвижности аморфной прослойкой. Таким образом, по форме кривой (статистике переворотов диполей) приготовление образца с более “сдавленной” аморфной фазой эквивалентно охлаждению образца с рыхлой аморфной фазой.

Зависимость формы нормализованной кривой потерь от давления

В работе [10] исследовали зависимость диэлектрических потерь от приложенного к образцу давления. Несмотря на малое количество экспериментальных точек, аппроксимацию этих данных формулой (2) все же удалось провести с приемлемой точностью. Полученные аппроксимационные кривые приведены на рис. 7, а соответствующие им нормализованные кривые в зависимости от приведенной частоты – на рис. 8. Видно, что приложение давления к образцу оказывает такое же влияние на релаксационный процесс, что и охлаждение образца (рис. 8). Наблюдаемые факты (уменьшение частоты поворо-

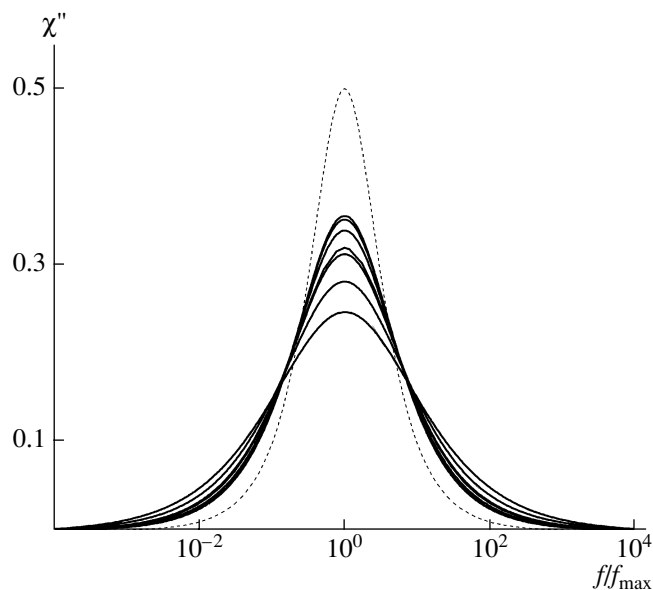


Рис. 3. Нормализованные кривые потерь в зависимости от приведенной частоты для медленно охлажденного образца (режим 1). Величина максимума пика возрастает с увеличением температуры, при которой произведено измерение ($76, 69, 60, 46, 35, 18$ и 0°C). Пунктиром для сравнения показана дебаевская кривая потерь.

тов диполей и уширение пика нормализованной кривой при приложении давления) получают естественное объяснение в рамках предложенной гипотезы о молекулярном механизме процесса [26]. В самом деле, длинноволновые тепловые движения в аморфной фазе, вызывающие “выдергивание” цепей из кристаллитов с сопутствующим

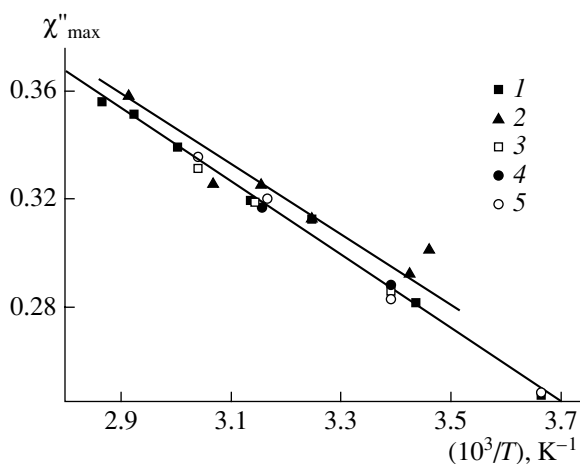


Рис. 4. Зависимость максимумов нормализованных кривых диэлектрических потерь от обратной температуры. Режимы получения образцов 1 (1), 2 (2), 3 с $T_{\text{отж}} = 90$ (3) и 110°C (4), 4 (5).

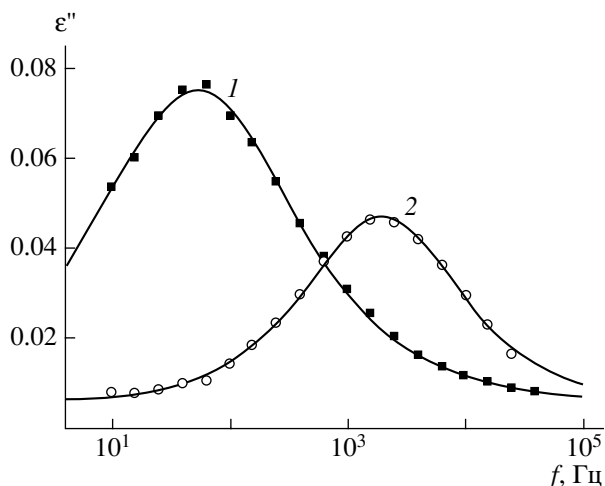


Рис. 5. Кривые диэлектрических потерь при близких температурах для образцов A94-1CE (1) и A94-1Q (2) (1 – образец, кристаллизованный под давлением 5.3 кбар при 221°C, медленно охлажденный под давлением и 2 – закаленный). Точки – экспериментальные данные, приведенные в работе [8], кривые – аппроксимация этих данных по формуле (2).

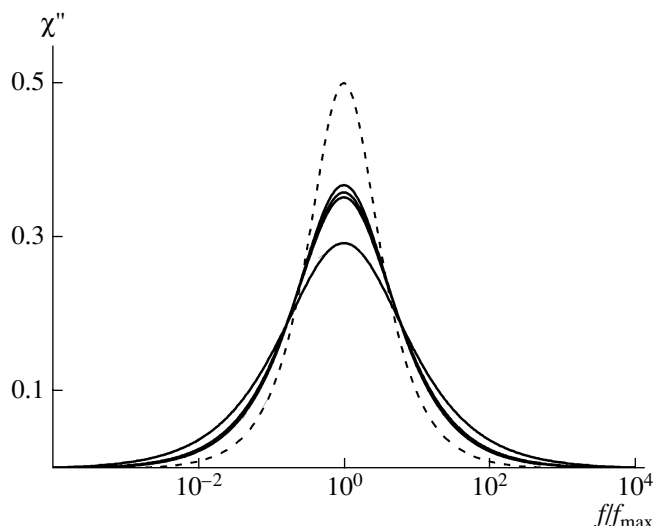


Рис. 6. Нормализованные кривые потерь в зависимости от приведенной частоты для экспериментальных данных [8], представленных на рис. 5, и наших образцов при близких температурах (68–70°C). Кривые (в порядке убывания величины максимума пика) соответствуют образцам: A94-1Q (закаленный) [8]; полученный по режиму 2; полученный по режиму 1; A94-1CE (кристаллизованный под давлением 5.3 кбар при 221°C, медленно охлажденный под давлением) [8]. Пунктиром для сравнения показана дебаевская кривая потерь.

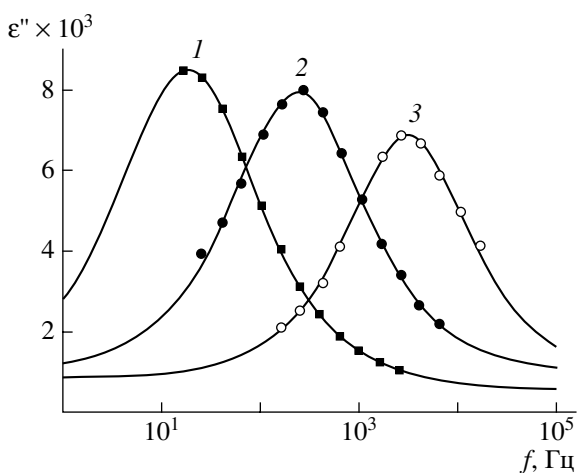


Рис. 7. Кривые диэлектрических потерь для образца ПЭ при приложении различного давления: 4.25 (1), 1.77 (2) и 0.02 кбар (3) [10]. Точки – экспериментальные данные, кривые – аппроксимация этих данных по формуле (2).

щим переворотом диполя, при приложении давления замедляются и становятся более коррелированными. Это же происходит и при понижении температуры.

На рис. 5–8 видно, что зависимость формы нормализованной кривой от термической истории об-

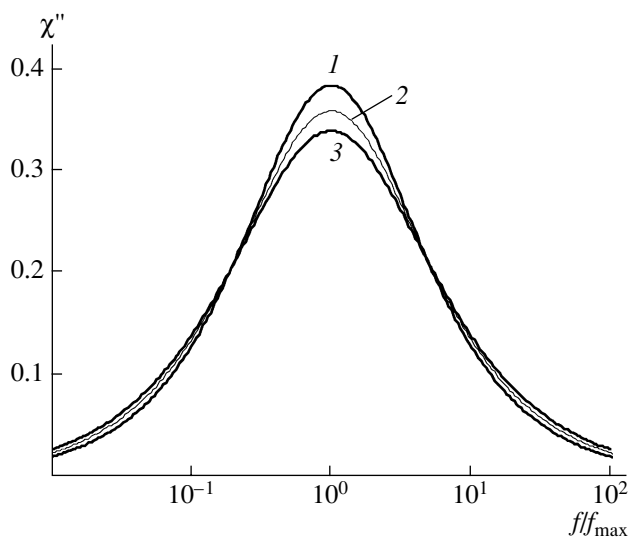


Рис. 8. Нормализованные кривые диэлектрических потерь в зависимости от приведенной частоты для экспериментальных данных [10], представленных на рис. 7. Кривые (в порядке убывания величины максимума пика) соответствуют давлению 0.02 (1), 1.77 (2) и 4.25 кбар (3).

разца и приложенного давления можно проследить даже для данных, приведенных в самых ранних работах, несмотря на недостаток экспериментальных точек в областях низких и высоких частот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа [26] процесса диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами ПЭ можно было бы ожидать существования температурной зависимости формы нормализованных кривых диэлектрических потерь для высокотемпературной релаксации в кристаллитах ПЭ (α_c -пик). В настоящей работе такая зависимость действительно была обнаружена.

С повышением температуры пик потерь становится выше и уже, приближаясь к дебаевской кривой, соответствующей пуассоновской статистике переворотов каждого диполя (независимый поток событий). Зависимость высоты нормализованной кривой от температуры T (в Кельвинах) в исследованном диапазоне температур описывается формулой $\chi''_{\max} = B - \frac{D}{T}$, где константа D одинакова для всех образцов ПЭ, а константа B немного выше для закаленного образца, чем для медленно охлажденного. В исследованном диапазоне температур (0–80°C) все кривые шире и ниже дебаевской, что соответствует “группировке” (bunching) событий переворотов диполя. Приложение давления к образцу эквивалентно его охлаждению, как и уменьшение в нем доли аморфной фазы.

Все эти факты, по нашему мнению, являются надежным экспериментальным подтверждением молекулярной модели механизма α_c -релаксационного процесса, предложенной в работе [26].

ПРИЛОЖЕНИЕ

Автокорреляционная функция диполя $C(t)$ отображает случайный процесс с параметром t , который представляет собой сумму случайных процессов $C(t) = 1 + \sum_{i=0}^{N_t} B_i(t, t_i)$, где N_t – число дефектов, достигших диполя к моменту времени t , а $B_i(t, t_i)$ описывает изменение $C(t)$ в результате i -го переворота, случившегося в момент времени t_i . Функцию распределения $C(t)$ обозначим $R(v, t) = P\{C(t) \leq v\} = \int_{-\infty}^v dy r(y, t)$, где $r(y, t)$ – плотность распределения $C(t)$. Первая производная по w характеристической функции этой плотности $\phi_t(w) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(iwy) r(y, t)$ пропорциональна

среднему по ансамблю от $C(t)$: $\bar{C}(t) = -i \frac{\partial}{\partial w} \phi_t(w) |_{w=0}$. Поскольку

$$R(v, t) = \sum_{n=0}^{\infty} P\{C(t) \leq v | N_t = n\} P\{N_t = n\},$$

$$\phi_t(w) = \sum_{n=0}^{\infty} P\{N_t = n\} \times \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(iwy) \frac{d}{dy} P\{C(t) \leq y | N_t = n\}$$

Интеграл здесь – характеристическая функция суммы независимых случайных величин и, следовательно, произведение их характеристических функций. Если принять предположение, что процесс переворота диполя $B_i(t, t_i)$ описывается простейшей зависимостью (мгновенный переворот в момент t_i)

$$B^-(t-t_i) = \begin{cases} 0, & t-t_i < 0 \\ -2, & t-t_i \geq 0 \end{cases} \quad \text{при } i \text{ нечетном}$$

$$B^+(t-t_i) = \begin{cases} 0, & t-t_i < 0 \\ 2, & t-t_i \geq 0 \end{cases} \quad \text{при } i \text{ четном,}$$

то легко получить, что

$$\bar{C}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n P\{N_t = n\}$$

Эта сумма легко подсчитывается для пуассоновского процесса (независимого потока событий):

$$\begin{aligned} \bar{C}^{(P)}(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n P^{(P)}\{N_t = n\} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(t/\tau_0)^n}{n!} \exp(-t/\tau_0) = \exp(-2t/\tau_0) \end{aligned}$$

После Фурье-преобразования находим, что для пуассоновского процесса нормализованная кривая потерь – дебаевская:

$$\chi''_{(P)}\left(\frac{f}{f_{\max}}\right) = \frac{(f/f_{\max})}{1 + (f/f_{\max})^2}$$

Диэлектрический спектрометр “Novocontrol BDS-40” и ячейка для особо точных диэлектрических измерений “Alpha Active Sample Cell” были любезно предоставлены в наше распоряжение Э.Ф. Олейником, которому мы также хотели бы выразить благодарность за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt-Rohr K., Spiess H.W. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 19. P. 5288.
2. Hu W.-G., Boeffel C., Schmidt-Rohr K. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 5. P. 1611.
3. Михайлов Г.П., Лобанов А.Н., Сажин Б.И. // *Журн. техн. физики*. 1954. Т. 24. № 9. С. 1553.
4. Михайлов Г.П., Кабин С.П., Сажин Б.И. // *Журн. техн. физики*. 1955. Т. 25. № 4. С. 590.
5. Михайлов Г.П., Кабин С.П., Крылова Т.А. // *Журн. техн. физики*. 1957. Т. 27. № 9. С. 2050.
6. Schmieder K., Wolf K. // *Kolloid-Z. Z. Polym.* 1953. V. 134. № 2–3. P. 157.
7. Ishida Y., Yamafuji K. // *Kolloid-Z. Z. Polym. B*. 1965. V. 202. № 1. P. 26.
8. Ashcraft C.R., Boyd R.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1976. V. 14. № 12. P. 2153.
9. Boyd R.H., Yemni T. // *Polym. Eng Sci.* 1979. V. 14. № 14. P. 1023.
10. Sayre J.A., Swanson St.R., Boyd R.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1978. V. 16. № 10. P. 1739.
11. Graff M.S., Boyd R.H. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 9. P. 1797.
12. Takayanagi M. // *Molecular Basis of Transition and Relaxation* / Ed. by Meier DJ. London: Midland Macromolecular Monographs Gordon and Breach, 1978. V. 4. P. 117.
13. McCrum NG. // *Molecular basis of Transition and Relaxation* / Ed. by Meier D.J. London: Midland Macromolecular Monographs Gordon and Breach, 1978. V. 4. P. 167.
14. Matsuo M., Sawatari C., Ohhata T. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 5. P. 1317.
15. Matsuo M., Bin Y., Xu Ch., Ma L., Nakaoki T., Suzuki T. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 15. P. 4325.
16. Zhou H., Wilkes GL. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 8. P. 2412.
17. Mano J.F., Sousa R.A., Reis R.L., Cunha A.M., Bevis M.J. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 14. P. 6187.
18. Men Y., Rieger J., Endeler H.-F., Lilge D. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 13. P. 4689.
19. Kolesov I., Androsch R., Radusch H.-J. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 2. P. 445.
20. Boyd R.H. // *Polymer*. 1985. V. 26. № 3. P. 323.
21. Saito N., Okano K., Iwayanagi S., Hideshima T. // *Solid State Physics* / Ed. by Seitz F., Turnbull D. New York: Acad. Press, 1963. V. 14. P. 453.
22. Kawai H., Suehiro S., Kyu T., Shimomura A. // *Polym. Eng Rev.* 1983. V. 3. № 2–4. P. 109.
23. Reneker D.H., Fanconi B.M., Mazur J.J. // *Appl. Phys.* 1977. V. 48. № 10. P. 4032.
24. Mansfield M.S., Boyd R.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1978. V. 16. № 7. P. 1227.
25. Mansfield M.S. // *Chem. Phys. Lett.* 1980. V. 69. № 2. P. 383.
26. Zubova E.A., Balabaev N.K., Manevitch L.I. // *Polymer*. 2007. V. 48. № 6. P. 1802.
27. Boyd R.H. // *Polymer*. 1985. V. 26. № 8. P. 1123.
28. Skinner J.L., Wolynes P.G. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. № 8. P. 4015, 4022.
29. Skinner J.L., Park Y.H. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 9. P. 1735.
30. Wahlstrand K.J. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. № 11. P. 5247.
31. Wahlstrand K.J., Wolynes P.G. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. № 11. P. 5259.
32. Wahlstrand K.J. // *Polymer*. 1988. V. 29. № 2. P. 256, 263.
33. Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. // *Промышленные термопласты: Справочник*. М.: Химия, 2003.
34. Челидзе Т.Л., Дервянко А.И., Куриленко О.Д. *Электрическая спектроскопия гетерогенных систем*. Киев: Наукова думка, 1977.
35. Зубарев Д.Н. *Неравновесная статистическая термодинамика*. М.: Наука, 1998.
36. Kubo R. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1957. V. 12. № 6. P. 570.
37. Williams G., Watts D.C. // *Trans. Faraday Soc.* 1970. V. 66. P. 80.

Chain Diffusion in Semicrystalline Polyethylene: Dielectric Relaxation**I. A. Chmutin^a, N. G. Ryvkina^a, E. A. Zubova^b, and L. I. Manevich^b**^a *Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences (Fryazino Branch),
pl. Vvedenskogo 1, Fryazino, Moscow oblast, 141190 Russia*^b *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: tchmutin@mail.ru*

Abstract—The experimental data on high-temperature dielectric relaxation α_c in linear PE samples with different thermal prehistories (slow cooling, quenching, and annealing) are described. The measurements are conducted at temperatures ranging from 0 to 80°C. Dielectric losses are measured with a high accuracy at frequencies varying from 10^{-2} to 10^6 Hz. These dielectric measurements allow one to reveal changes in the frequency dependence of losses with temperature. This effect of thermal prehistory of the sample and applied stress is explained within the framework of the molecular model of chain diffusion between crystalline and amorphous phases in PE.

УДК 541.64:539.2

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИОКСАНЛИГНИНА ЕЛИ

© 2008 г. Н. И. Афанасьев, А. В. Фесенко, А. П. Вишнякова, А. Н. Чайников

*Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук
163061 Архангельск, Набережная Северной Двины, 23*

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 29.08.2007 г.

Шестиступенчатой экстракцией диоксаном еловых опилок выделены образцы диоксанлигнина ели, определены их макромолекулярные характеристики, исследованы гидродинамические свойства полученных фракций. Дана характеристика конформационных свойств и топологической структуры диоксанлигнина. Обоснована гетерогенность диоксанлигнина ели, выделенного на последовательных стадиях органосольвентной делигнификации, подтверждаемая непостоянством гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина и отклонением от прямолинейности логарифмической зависимости коэффициента диффузии от ММ. Предполагается, что макромолекулы диоксанлигнина при $M_w < 2 \times 10^4$ существуют в виде разветвленных полимеров, а при $M_w > 2 \times 10^4$ образуется сшитая структура.

Современные представления о топологической структуре и конформации макромолекул полимеров основываются на изучении гидродинамического поведения этих соединений в растворах.

Лигнин – биополимер с нерегулярной химической структурой, с широким набором различных первичных микроструктурных элементов, входящий в состав почти всех высших наземных растений. Учитывая то, что выделение лигнина невозможно провести без нарушения химической структуры его макромолекул *in situ*, необходим тщательный выбор методов выделения лигнина из древесины для дальнейших исследований. Известно, что предложенные в 60–70-х годах методы выделения диоксанлигнина, лигнина молотой древесины и других позволяют получить препараты, малоизмененные с химической точки зрения. Применение указанных методов оправдано при изучении химического и функционального состава. Однако при исследовании макромолекулярных свойств лигнина основным недостатком существующих приемов является низкая степень выделения лигнина из древесины. На наш взгляд, изучение гидродинамических свойств, конформаций и топологической структуры лигнинов следует проводить на образцах лигнина, выделенных

из древесины с выходом не менее 70%. В связи с этим цель настоящей работы – исследование макромолекулярных свойств лигнинов, выделенных на последовательных стадиях делигнификации в системе диоксан–вода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения диоксанлигнина ели (ДЛ) применяли метод последовательных экстракций [1]. Шестиступенчатую варку еловых опилок, предварительно проэкстрагированных серным эфиром, проводили в смеси диоксан–вода (9 : 1) в присутствии соляной кислоты (0.7%). Содержание метоксильных групп ДЛ определяли по методике [2]. Выделенные образцы ДЛ охарактеризованы по ММР методом ГПХ на стеклянной колонке диаметром 0.01 м и высотой слоя геля 0.4 м. Гель – сефадекс G-75, элюент ДМСО [3]. Величину M_w образцов ДЛ определяли методом неуставившегося равновесия на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180, используя оптику Филпота–Свенссона [3]. Вязкость препаратов диоксанлигнина измеряли в вискозиметре Оствальда: диаметр капилляра 0.56 мм, температура $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$, интервал значений относительной вязкости $\eta_{\text{отн}} = 1.1\text{--}2.5$. Характеристическую вязкость и константы Хаггинса находили из уравнения Хаггинса $\eta_{\text{уд/с}} = [\eta] + k_{\text{Х}}[\eta]^2$.

E-mail: lignin@arh.ru (Афанасьев Николай Иванович).

Коэффициенты трансляционной диффузии и гидродинамические размеры молекул образцов диоксанлигнина ели определяли методом лазерной корреляционной спектроскопии на установке, созданной в Петербургском институте ядерной физики. В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер мощностью 50 мВт [4]. Основной вклад в спектр квазиупругого рассеяния света в растворах полимеров вносит трансляционное движение молекул, поэтому коэффициент трансляционной диффузии измеряли непосредственно по диффузному расширению спектра. Спектр флуктуаций фототока $I(\omega)$ для монодисперсных рассеивающих частиц представляет собой кривую Лоренца

$$I(\omega) = A\Gamma/(\Gamma^2 + \omega^2),$$

где A – амплитуда, $\Gamma = D_T \mathbf{q}^2$ – полуширина спектра, D_T – коэффициент трансляционной диффузии, \mathbf{q} – волновой вектор ($\mathbf{q} = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$).

Измеряя полуширину спектра Γ , можно вычислить D_T , а используя формулу Эйнштейна–Стокса, – гидродинамический радиус макромолекул

$$R_h = kT/6\pi\eta D_T$$

Здесь k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость раствора. Для определения ММ и гидродинамических характеристик в качестве растворителя использовали диоксан.

Фракционирование выделенных органосольVENTной делигнификацией препаратов ДЛ-1–ДЛ-5 осуществляли методом дробного осаждения в системе диоксан (растворитель)–бензол (осадитель). Получили по семь–восемь фракций каждого препарата. Седиментационный и диффузионный анализ фракционированных образцов проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3180. Коэффициент диффузии определяли при скорости вращения ротора 4000 об/мин в двухсекторной кювете, позволяющей получить искусственную границу раствор–растворитель. Математическая обработка градиентных кривых проводилась по методу моментов [5]. По экспериментально найденным значениям коэффициентов диффузии по уравнению Эйнштейна–Стокса рассчитывали значения гидродинамического радиуса R_h и радиуса инерции $R_g = R_h/1.27$ [6] макромолекул фракций ДЛ, а также значения

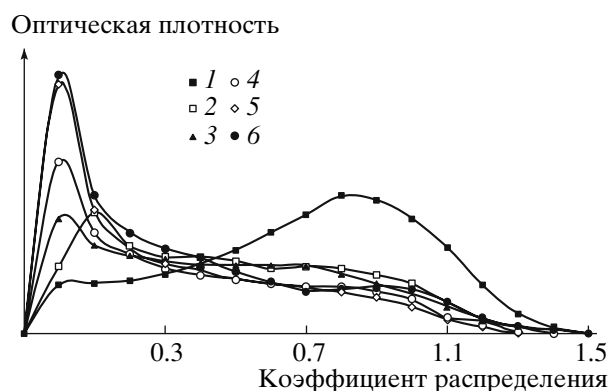


Рис. 1. Гель-хроматограммы образцов ДЛ-1–ДЛ-6 (1–6 соответственно), выделенных на последовательных стадиях органосольVENTной делигнификации. $\lambda = 280$ нм.

гидродинамического инварианта Цветкова–Клевина $A_0 = D\eta_0([\eta]M)^{1/3}/T$ [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лигнин синтезируется растениями из трех основных структурных единиц. Это гваяцилпропановые, сирингилпропановые и n -кумаровые мономерные звенья. Данный биополимер по своей структуре отличается как от синтетических, так и от известных природных полимеров. Это вызвано многовариантностью связей между мономерными звеньями, а также его биологическим происхождением. Функциональность структурных единиц лигнина колеблется от двух до четырех. Таким образом, теоретически возможно образование и разветвленных цепей, и полимеров сетчатой структуры. Следует подчеркнуть, что средняя ММ препаратов ДЛ, которым уделяется большое внимание в литературе [8], как правило, не превышает 2×10^4 .

Шестиступенчатой экстракцией еловых опилок диоксаном нами выделено 67% лигнина от содержащегося в древесине ели. Условия выделения препаратов диоксанлигнина приведены в табл. 1.

Анализ полимолекулярного состава извлеченных из древесины препаратов лигнина методом ГПХ показал, что образцы имеют полидисперсный характер ММР (рис. 1). В составе ДЛ содержатся макромолекулы, не разделяющиеся на данной марке геля – сефадекс G-75, пределы фракционирования которого лежат в интервале $M = (1-$

Таблица 1. Условия получения образцов диоксанлигнина ели, содержание метоксильных групп, макромолекулярные характеристики полимеров

Образец	Обработка, мин	Растворенный лигнин*, %	-CH ₃ , %	$M_w \times 10^{-4}$	$[\eta]$, см ³ /г	k_x	$D \times 10^7$, см ² /с	A_2 , см ³ моль/г ²	R_g , нм	R_h , нм	α	R_θ , нм
ДЛ-1	60	10.8/10.8	14.2	1.0	5.7	0.96	6.7	0	2.1	2.7	1.00	2.1
ДЛ-2	90	13.5/24.3	14.7	2.0	6.6	0.48	5.4	0	2.7	3.4	1.00	2.7
ДЛ-3	120	9.7/34.0	14.6	3.3	7.2	0.32	4.2	1.3×10^{-6}	3.4	4.3	1.01	3.4
ДЛ-4	210	21.0/55.0	14.7	5.3	7.9	0.13	3.8	5.8×10^{-6}	3.8	4.8	1.02	3.6
ДЛ-5	300	10.2/65.2	14.7	7.1	8.5	0.11	3.6	8.0×10^{-6}	3.9	5.0	1.03	3.6
ДЛ-6	420	1.8/67.0	13.7	8.0	8.7	0.13	3.5	8.8×10^{-6}	4.0	5.1	1.04	3.7

* В числителе – растворенный из древесного остатка лигнин на данной стадии, в знаменателе – всего с начала делигнификации.

$40) \times 10^3$ [9]. Это высокомолекулярные фрагменты, коэффициент распределения K_d которых меньше нуля, и низкомолекулярные, величина K_d которых больше единицы.

Для изучения макромолекулярных и гидродинамических свойств были использованы классические физико-химические методы исследования высокомолекулярных соединений. Применение растворителя диоксана оправдано тем, что объемные эффекты, связанные с термодинамическим качеством, незначительны ($\alpha = 1.05$), следовательно, гидродинамические измерения проводились в условиях, близких к θ -условиям [10]. Седиментационный анализ препаратов ДЛ включал исследование скоростной и концентрационной зависимостей “кажущихся” молекулярных масс $M_{\text{каж}}$, полученных методом неустановившегося равновесия. При определении молекулярной массы ДЛ установлено, что зависимость $M_{\text{каж}}$ от скорости вращения ротора n имеет экспоненциальный характер. Это, очевидно, вызвано полидисперсностью исследуемых образцов. Сложный характер скоростных зависимостей объясняется еще и тем, что в слабом центробежном поле для лигнинов не соблюдается основное условие метода Арчибальда: $S/D = \text{const}$. В результате седиментационного анализа было установлено, что отношение S/D не изменяется в течение эксперимента только при n , превышающих 20000 об/мин. В интервале $n = 20000$ –55000 об/мин зависимость $M_{\text{каж}} = f(n)$ с достаточной достоверностью описывается полиномом первой степени. Концентрационную зависимость $M_{\text{каж}}$ для препаратов ДЛ, выделенных на последовательных стадиях делигнификации, изучали в диапазоне концентрации лигнина в растворе 0.0025–0.007 г/см³. Учитывая

отсутствие зависимости ММ лигнина от его концентрации в растворе, экстраполяцию $M_{\text{каж}}$ проводили только по скоростной зависимости и, таким образом, получали истинные значения M_w препаратов ДЛ (табл. 1).

Эксперименты по определению коэффициентов диффузии D и гидродинамических радиусов R_h методом лазерной корреляционной спектроскопии показали, что для образцов ДЛ первых двух стадий диоксановой делигнификации отсутствует концентрационная зависимость указанных параметров, однако начиная с третьей стадии эта зависимость становится очевидной. Найденные на основе данных по светорассеянию значения второго вириального коэффициента A_2 показывают, что термодинамическое качество диоксана по отношению к диоксанлигнину, выделенному на последующих стадиях делигнификации, несколько улучшается. О том же свидетельствует и факт уменьшения вискозиметрической константы Хаггинса k_x (табл. 1). Вместе с тем параметр набухания α , не превышающий значение 1.05, позволяет судить о незначительном влиянии растворителя на размеры макромолекул диоксанлигнина. Тем не менее, факт различия термодинамического качества диоксана по отношению к данным образцам ДЛ зафиксирован, что дает основание сделать предположение о неоднородности химического строения исследуемых препаратов лигнина.

Обнаруженный характер изменения макромолекулярных характеристик препаратов ДЛ, выделенных на разных стадиях делигнификации, может быть следствием совокупного влияния целого ряда различных факторов. Это, во-первых, строение лигнина в древесине: увеличение ММ и

гидродинамического размера макромолекулярных образований, переходящих в раствор по мере протекания делигнификации, может происходить или вследствие статистического характера деструкции сетки лигнина [11], или вследствие существования лигнина в древесине в виде высокомолекулярной и низкомолекулярной составляющих. Во-вторых, изменение системы пор в древесине в процессе делигнификации [12]: при деструкции древесной матрицы повышается пористость древесины и, как следствие, увеличиваются критические размеры фрагментов лигнина, способных диффундировать из клеточной стенки в раствор. В-третьих, изменение термодинамического качества делигнифицирующего реагента по отношению к лигнину: низкомолекулярные фрагменты растворяются легче, чем высокомолекулярные, что и приводит к переходу последних в раствор на более поздних стадиях.

Из табл. 1 видно, что изменение всех полученных экспериментально параметров ДЛ, выделенного на последовательных стадиях делигнификации, происходит неравномерно. После удаления из древесного остатка 55% лигнина интенсивность изменения гидродинамического радиуса уменьшается. Это обусловлено тем, что в процессе делигнификации, вследствие увеличения разветвленности макромолекул, переходящих в раствор, повышается их компактность. Снижение величины отношения квадрата радиуса инерции к ММ (рис. 2) подтверждает рост макромолекулярной разветвленности лигнина, извлеченного из древесины последовательной делигнификацией [7]. Из рис. 2 видно, что наиболее однородными по структуре являются макромолекулы лигнина, переходящие в раствор в средней стадии процесса делигнификации.

О конформации и топологической структуре макромолекул полимера можно судить, изучив гидродинамические свойства его фракций разной ММ. Применяя метод дробного осаждения, препараты ДЛ-1–ДЛ-5 были расфракционированы. Получено по семь–восемь образцов каждого препарата, причем первые (наиболее высокомолекулярные фракции) были не растворимы в диоксане. Гель-хроматографический анализ показал, что метод дробного осаждения дает возможность получить фракции диоксанлигнина, различающиеся по ММ, но не позволяет получить гомогенные образцы. Объяснить это можно разветленно-

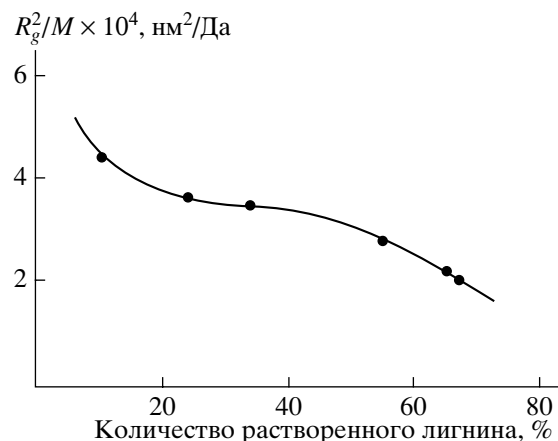


Рис. 2. Изменение отношения квадрата радиуса инерции к ММ диоксанлигнина от количества растворенного лигнина.

стью макромолекул диоксанлигнина. Фракционирование идет одновременно как по ММ, так и по степени разветвленности [7].

Седиментационный анализ полученных фракций проводили аналогично седиментационному анализу препаратов ДЛ-1–ДЛ-6. Исследовали концентрационную и скоростную зависимости ММ. За истинную ММ принимали значение при $n \rightarrow 0$. Диффузионный анализ фракций, полученных дробным осаждением из препаратов ДЛ-1–ДЛ-5, осуществляли на ультрацентрифуге МОМ-3180. Исследовали зависимость коэффициента диффузии от концентрации лигнина в пределах 0.005–0.01 г/см³. Для фракций диоксанлигнина ели концентрационная зависимость существует, и она наиболее существенна для низкомолекулярных фракций. Истинное значение коэффициента диффузии D_0 находили экстраполяцией к нулевой концентрации. Используя полученные экспериментально M_w , характеристическую вязкость и коэффициенты поступательной диффузии, рассчитали гидродинамический радиус R_h и радиус инерции R_g макромолекул лигнина, а также величину гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина A_0 . Макромолекулярные и гидродинамические характеристики фракций диоксанлигнина приведены в табл. 2.

Одним из вопросов, возникающих при анализе макромолекулярных и гидродинамических свойств полимера, является вопрос о соблюдении принципа масштабной инвариантности для фракций данного полимера. Обоснованием полимер-

Таблица 2. Гидродинамические и макромолекулярные характеристики фракций ДЛ в диоксане

Образец	Фракция, №	$M_w \times 10^{-3}$	$[\eta]$, см ³ /г	k_X	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	R_h , нм	R_g , нм	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/град моль ^{1/3}
ДЛ-1	2	23.0	7.6	0.23	5.2	3.2	2.5	2.80
	3	8.5	6.4	0.27	6.9	2.4	1.9	2.52
	4	5.5	6.0	0.27	7.9	2.1	1.6	2.41
	5	3.5	5.8	0.14	8.6	1.9	1.5	2.27
	6	2.5	5.6	0.24	9.2	1.8	1.4	2.20
	7	2.0	5.2	0.23	10.0	1.6	1.3	2.03
	ДЛ-2	2	31.5	7.7	0.60	3.4	4.8	3.8
3		22.5	7.4	0.29	5.4	3.0	2.4	2.85
4		14.0	7.1	0.27	6.4	2.6	2.0	2.85
5		9.0	6.5	0.29	6.8	2.4	1.9	2.54
6		6.5	6.1	0.2	7.4	2.2	1.7	2.42
7		2.0	5.6	0.11	9.8	1.7	1.3	2.14
ДЛ-3		2	48.0	8.3	0.81	2.6	6.3	5.0
	3	27.5	7.7	0.68	4.1	4.0	3.2	2.34
	4	16.0	7.5	0.34	5.4	3.0	2.4	2.56
	5	8.5	7.4	0.29	6.9	2.4	1.9	2.64
	6	6.5	7.0	0.23	7.4	2.2	1.8	2.54
	7	4.5	6.8	0.14	8.1	2.0	1.6	2.45
	8	2.0	5.3	0.21	9.8	1.7	1.3	2.04
	ДЛ-4	2	81.0	8.7	1.11	2.0	8.2	6.4
3		47.0	8.4	0.43	2.9	5.7	4.5	2.04
4		24.0	8.2	0.42	5.2	3.2	2.5	2.91
5		12.5	7.2	0.38	6.3	2.6	2.1	2.69
6		11.0	7.0	0.32	6.4	2.6	2.0	2.65
7		7.0	6.8	0.28	7.3	2.2	1.8	2.52
8		2.0	5.6	0.30	10.4	1.6	1.2	2.23
ДЛ-5		3	53.5	8.6	1.38	2.7	6.1	4.8
	4	22.0	8.1	1.06	5.4	3.0	2.4	2.93
	5	19.5	7.9	0.84	6.0	2.7	2.2	3.10
	6	11.5	7.0	0.73	6.4	2.6	2.0	2.67
	7	2.5	5.6	0.74	10.0	1.6	1.3	2.24

гомологичности в первую очередь является тот факт, что зависимости характеристической вязкости и коэффициента диффузии от ММ в логарифмических координатах аппроксимируются уравнением прямой. На рис. 3 представлены такие зависимости, а в табл. 3 – параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка для препаратов диоксанлигнина ели, выделенных последовательной делигнификацией. Анализируя табл. 3, можно сделать следующий вывод: не для всех препаратов диоксанлигнина соблюдается корреляционное соотношение между скейлинговыми характе-

ристиками уравнения Марка–Куна–Хаувинка $-b = (a + 1)/3$, характеризующее эквивалентность размеров макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения. Подтверждением этого служит явный перелом зависимости, представленной на рис. 3б. Равенство $-b = (a + 1)/3$ выполняется тогда, когда гидродинамический инвариант Цветкова–Кленина A_0 сохраняет постоянное значение в рассматриваемом ряду полимергомологов [7]. В нашем случае зависимость A_0 от молекулярной массы ДЛ с изменением последней возрастает, приближаясь к значению, соот-

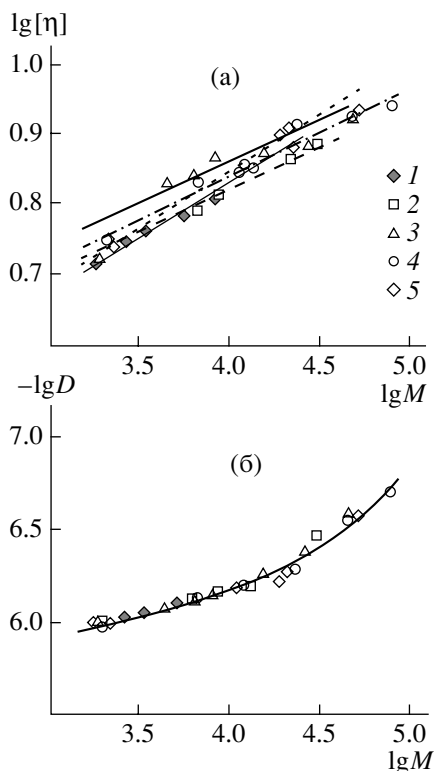


Рис. 3. Логарифмические зависимости характеристической вязкости (а) и коэффициента диффузии (б) от ММ образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (1–5 соответственно).

ветствующему широкому классу цепных полимеров $(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3}, и, проходя через максимум при $M_w = 2 \times 10^4$, снижается (рис. 4). Это дает нам право утверждать, что не все макромолекулы диоксанлигнина ели топологически подобны.

По гидродинамическому поведению макромолекулы диоксанлигнина ели в диоксане представляют собой плотные глобулы. Это подтверждают величины экспоненты в уравнении Марка–Куна–Хаувинка ($0.12 < a < 0.15$), связывающем характе-

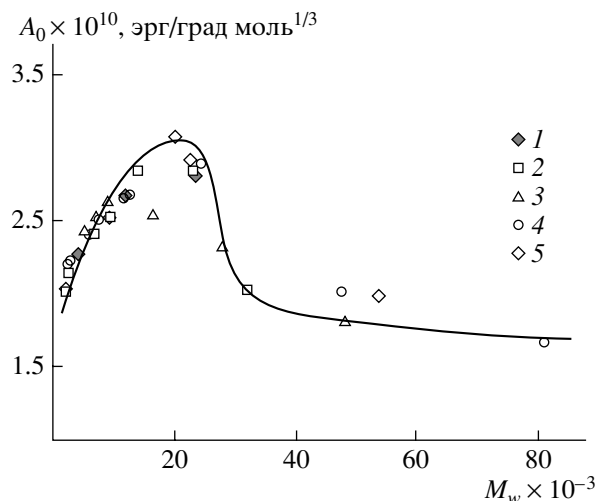


Рис. 4. Зависимость гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина от ММ образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (1–5 соответственно).

ристическую вязкость и ММ фракций ДЛ. Используя зависимость произведения $[\eta]M$ от M в логарифмических координатах [13], можно охарактеризовать по ее наклону тип полимерной системы. При больших ММ тангенс угла наклона зависимостей изменяется от 1.0 до 2.4 при переходе от дендримеров и глобулярных белков к гребнеобразным, затем к гибкоцепным и, наконец, к экстражестким макромолекулам. В нашем случае применительно к диоксанлигнину ели эта зависимость (рис. 5) имеет вид $\lg[\eta]M = 1.14 \lg M + 0.29$ при достоверности аппроксимации, равной 1.0. Данный факт свидетельствует о том, что по гидродинамическому поведению макромолекулы диоксанлигнина ели подобны макромолекулам дендримеров и глобулярных белков. Характеристическая вязкость полимеров, макромолекулы которых имеют строение разветвленного дендримера, практически не зависит от ММ [14]. Наиболее чувствительной к изменению ММ дендример-

Таблица 3. Параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка для образцов диоксанлигнина ели

Образец	$[\eta] = K_{\eta}M^a$			$D = K_D M^b$			$(a + 1)/3$
	a	K_{η}	R^2	b	K_D	R^2	
ДЛ-1	0.142	1.794	0.988	-0.256	0.678	0.999	0.381
ДЛ-2	0.123	2.138	0.971	-0.361	1.653	0.892	0.374
ДЛ-3	0.120	2.345	0.848	-0.393	2.028	0.942	0.373
ДЛ-4	0.122	2.282	0.962	-0.420	2.749	0.919	0.374
ДЛ-5	0.150	1.743	0.969	-0.390	2.282	0.887	0.383

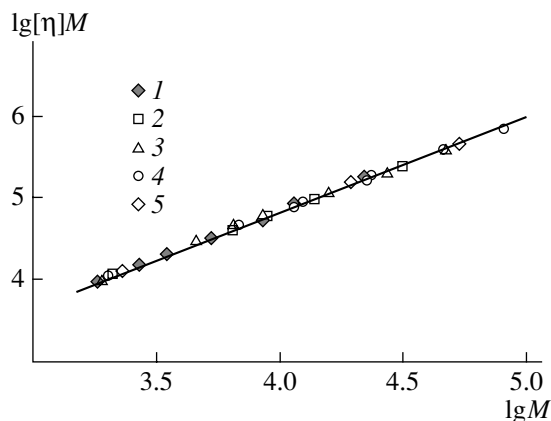


Рис. 5. Зависимость величины $[\eta]M$ от M в логарифмических координатах образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (1–5 соответственно).

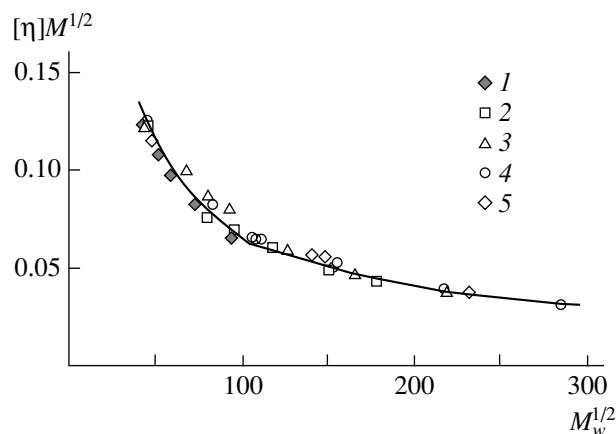


Рис. 6. Зависимость Штокмайера–Фиксмана образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (1–5 соответственно).

ных систем является величина, определяемая поступательным трением молекул. Принимая во внимание сказанное выше, а также непостоянство величины гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина, можно объяснить отклонение зависимости коэффициента диффузии от ММ в логарифмических координатах от линейности. Данная зависимость с большей достоверностью описывается уравнением второго порядка [15], которая для ДЛ-1–ДЛ-4 равна 1.0, а для ДЛ-5 – 0.979. Это является убедительным доказательством гетерогенности диоксанлигнина ели, выделенного при органосольвентной делигнификации.

Топологическую структуру фракций ДЛ оценивали, определяя фактор разветвленности G , который равен отношению характеристической

вязкости полимера к характеристической вязкости линейного аналога с такой же ММ [6, 7]. Из-за отсутствия в природе линейного аналога лигнина для определения фактора разветвленности использовали методику, примененную в работе [16]. Характеристическую вязкость линейного аналога рассчитывали из уравнения $[\eta]_{\text{л}} = K_{\theta}M^{1/2}$. Значение K_{θ} находили путем экстраполяции зависимости Штокмайера–Фиксмана $([\eta]/M^{1/2}) = f(M^{1/2})$ к нулевому значению ММ. Как видно из рис. 6, в нашем случае в области низких ММ имеет место положительное отклонение зависимости Штокмайера–Фиксмана, обусловленное влиянием эффекта исключенного объема. Некоторыми исследователями отклонение данной зависимости для лигнина в диоксане не было замечено [17–20]. По мнению Горинга [21], топология макромолекул лигнина с $M < 6 \times 10^3$ приближается к линейной, и для них может наблюдаться гауссово разбухание под влиянием эффекта исключенного объема. Pla [22] утверждает, что это явление может происходить в области $M < 3 \times 10^3$. Принимая во внимание гипотезу Пла, проводя экстраполяцию зависимости Штокмайера–Фиксмана в области $M > 3 \times 10^3$, мы получили K_{θ} для препаратов диоксанлигнина, выделенных на последовательных стадиях органосольвентной делигнификации (табл. 4). Определенные для диоксанлигнина ели значения K_{θ} не расходятся с литературными данными для лигнинов [23]. Полученные значения были применены для расчета фактора разветвленности макромолекул разных фракций диоксанлигнина. В табл. 4 приведены значения фактора раз-

Таблица 4. Значения структурного параметра K_{θ} и фактора разветвленности для фракций диоксанлигнина ели

Фракция, №	Фактор разветвленности ДЛ при K_{θ} , см ³ /г				
	0.108	0.101	0.111	0.101	0.088
	ДЛ-1	ДЛ-2	ДЛ-3	ДЛ-4	ДЛ-5
2	0.46	0.43	0.32	0.34	–
3	0.64	0.49	0.42	0.37	0.44
4	0.76	0.60	0.53	0.63	0.62
5	0.91	0.68	0.72	0.64	0.64
6	1.00	0.75	0.78	0.65	0.74
7	1.00	1.00	0.90	0.82	1.00
8	–	–	1.00	1.00	–

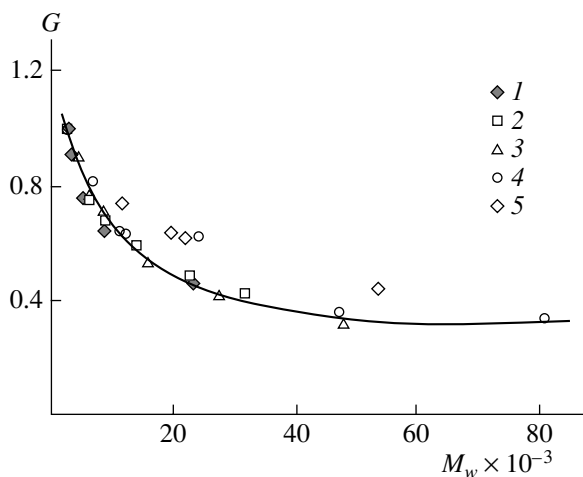


Рис. 7. Зависимость фактора разветвленности от ММ образцов ДЛ-1–ДЛ-5 (1–5 соответственно).

ветвленности, а на рис. 7 представлена зависимость данного параметра от ММ диоксанлигнина.

G -фактор является количественной характеристикой степени разветвленности полимера. С увеличением разветвленности диоксанлигнина ели G -фактор уменьшается, стремясь к некоторому постоянному значению, и выходит на плато при значении G , равном 0.4. Такой же характер зависимости $G = f(M)$ обнаружен в работах [17, 24]. При достижении определенного значения ММ дальнейший рост макромолекулы лигнина и соответственно увеличение числа боковых ветвей не приводит к заметному уменьшению фактора разветвленности. Это объясняется, согласно теории Когана–Гандельсмана–Будтова [25], тем, что с повышением ММ уменьшается длина ветвей, вырастающих в разные моменты времени. Теория Когана–Гандельсмана–Будтова вполне удовлетворительно описывает топологическую структуру разветвленных полимеров. В рамках этой теории находит подтверждение реалистичность полученных значений степени разветвленности для образцов лигнина хвойных пород [23].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлен полидисперсный характер природного биополимера лигнина. Показано, что с углублением делигнификации из древесного остатка в раствор переходят макромолекулярные фрагменты лигнина с более высокой ММ. Корреляция между ММ, гидродинамическим радиусом и коэффициентом диффузии сохраняется для всех

исследуемых фракций. Для образцов с $M > 2 \times 10^4$ гидродинамический радиус пропорционален ММ, при $M < 5 \times 10^3$ гидродинамический радиус макромолекул является величиной постоянной и составляет 1.6 нм.

Экспериментально доказана гетерогенность диоксанлигнина ели, выделенного на последовательных стадиях органосольвентной делигнификации. Предполагается, что макромолекулы диоксанлигнина имеют конформацию разветвленного полимера в области $M_w < 2 \times 10^4$ и шитую полимерную структуру при $M_w > 2 \times 10^4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rezanowich A., Yean W.O., Goring D.A.* // Svensk. Papperstidn. 1963. V. 66. № 5. P. 141.
2. *Закус Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987.
3. *Соколов О.М.* Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации. Л.: Лесотехническая академия, 1978.
4. *Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А.* Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев: Наукова думка, 1987.
5. *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963.
6. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
7. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
8. *Карманов А.П.* Дис. ... д-ра хим. наук. Уфа: Ин-т органической химии, 1995.
9. *Детерман Г.* Гель-хроматография. М.: Мир, 1970.
10. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1631.
11. *Szabo A., Goring D.A.I.* // TAPPI. 1968. V. 51. № 10. P. 440.
12. *Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н.* Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
13. *Павлов Г.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1872.

14. Павлов Г.М., Errington N., Harding S.E., Корнеева Е.В., Roy R. // *Высокомолек. соед. А*. 2001. Т. 43. № 2. С. 231.
15. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
16. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. // *Химия древесины*. 1994. № 2. С. 34.
17. Карманов А.П., Беляев В.Ю., Монаков Ю.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 1995. Т. 37. № 2. С. 266.
18. Pla F., Robert A. // *Holzforschung*. 1984. V. 38. № 1. P. 37.
19. Pla F., Fromer P., Mouttet B., Robert A. // *Holzforschung*. 1984. V. 38. № 3. P. 127.
20. Pla F., Robert A. // *Holzforschung*. 1984. V. 38. № 4. P. 213.
21. Goring D.A.I. // *Pure Appl. Chem*. 1962. V. 5. № 1–2. P. 233.
22. Pla F., Robert A. // *Cell. Chem. Technol*. 1974. V. 8. № 1. P. 11.
23. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
24. Гравитис Я.А., Столдере И.А. // *Химия древесины*. 1977. № 2. С. 10.
25. Коган С.И., Гандельсман М.И., Будтов В.П. // *Высокомолек. соед. А*. 1984. Т. 26. № 2. С. 418.

Macromolecular Properties and Topological Structure of Spruce Dioxane Lignin

N. I. Afanas'ev, A. V. Fesenko, A. P. Vishnyakova, and A. N. Chainikov

*Institute of Ecology of the North, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
nab. Severnoi Dviny 23, Archangelsk, 163061 Russia
e-mail: lignin@arh.ru*

Abstract—Samples of spruce dioxane lignin were isolated by means of six-stage extraction from spruce sawdust, their macromolecular characteristics were determined, and the hydrodynamic properties of the fractions were studied. The conformational properties and the topological structure of dioxane lignin were characterized. The heterogeneity of spruce dioxane lignin isolated in the successive steps of organosolv delignification was established, a property that is confirmed by the variability of the Tsvetkov–Klenin hydrodynamic invariant and a departure from linearity of the logarithmic dependence of the diffusion coefficient on the molecular mass. It was assumed that dioxane lignin macromolecules exist as branched polymers at $M_w > 2 \times 10^4$ and a network structure is formed at $M_w > 2 \times 10^4$.

УДК 541(64+24+49)

ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ПОЛЯ УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60} ¹

© 2008 г. Е. Б. Тарабукина*, И. Л. Краснов**, Э. В. Тарасова*, О. В. Ратникова*, Е. Ю. Меленевская*, А. П. Филиппов*, А. Laukkanen***, V. O. Aseev***, H. Tenhu***

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

***Laboratory of Polymer Chemistry, University of Helsinki
PB 55, FIN-00014 Helsinki, Finland

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 25.07.2007 г.

Методами скоростной седиментации, поступательной диффузии, вискозиметрии, статического и динамического светорассеяния исследованы разбавленные водные растворы поливинилкапролактама и его комплекса с фуллереном C_{60} . Эксперименты проводили с образцом с $M \approx 2.7 \times 10^5$. В отсутствие внешнего воздействия в растворах комплексов поливинилкапролактама- C_{60} формируются надмолекулярные структуры (кластеры), размеры и ММ которых во много раз превосходят соответствующие характеристики полимерной матрицы. Под действием большой центробежной силы или интенсивного сдвигового потока надмолекулярные структуры разрушаются, и молекулярные характеристики комплекса соответствуют таковым для макромолекул поливинилкапролактама. Методом скоростной седиментации изучена динамика разрушения кластерной организации водных растворов фуллерен-полимерных комплексов. При уменьшении угловой скорости вращения ротора ультрацентрифуги от 55000 до 10000 об/мин константа седиментации S_0 комплекса поливинилкапролактама- C_{60} увеличивается почти в 4 раза. Такое поведение отражает изменение размеров и ММ кластеров в зависимости от величины центробежной силы, действующей на макромолекулы комплекса.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, фуллерены имеют ограниченную растворимость, что заметно сужает рамки их практического использования. Для решения этой проблемы часто используют либо фуллерен-полимерные комплексы (ФПК) [1–4], либо фуллеренсодержащие полимеры [5–8]. Например, для введения гидрофобных молекул фуллеренов в воду создают нековалентные комплексы с водорастворимыми полимерами, такими как поливинилпирролидон (ПВП) или поливинилкапролактама (ПВКЛ) [9–12].

При изучении свойств водных растворов ПВП и ПВКЛ с фуллеренами C_{60} и C_{70} были обнаруже-

ны интересные экспериментальные закономерности. Методами статического и динамического рассеяния света показано [9–16], что в области разбавленных растворов формируются относительно стабильные надмолекулярные образования, которые авторы цитируемых работ назвали кластерами. M_w кластеров, определенные методом светорассеяния, на один–два порядка превосходят ММ полимеров, на основе которых приготовлены комплексы. Размеры и ММ кластеров зависят от содержания фуллерена, природы и ММ полимера. Аналогичное явление, т.е. образование надмолекулярных структур в разбавленных растворах, обнаружено и для других фуллеренсодержащих полимерных систем [17–19].

Изучение тех же растворов методами молекулярной гидродинамики приводит к существенно иным результатам. Обычно значения характеристической вязкости $[\eta]$, константы седиментации

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33152) и Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа № 4).

E-mail: len.ta@mail.ru (Тарабукина Елена Борисовна).

S_0 и коэффициента диффузии D_0 для растворов ФПК и полимера-носителя совпадают в пределах погрешности [10, 14, 15, 20]. Соответственно гидродинамические молекулярные массы M_{SD} комплексов, полученные методом седиментационно-диффузионного анализа, близки к ММ полимера, на основе которого приготовлен ФПК. Эти результаты свидетельствуют о том, что силы взаимодействия между макромолекулами в комплексе относительно слабые, и кластеры, по-видимому, разрушаются в гидродинамических полях. Качественным подтверждением данного предположения служат эксперименты по изучению поступательной диффузии, проведенные при малых осмотических градиентах [12, 13, 16, 21], в которых присутствие кластеров в растворах ФПК проявлялось в изменении вида зависимости дисперсии диффузионной границы от времени в области больших времен.

Отметим, что исследования влияния внешнего воздействия на характеристики растворов ПФК очень важны для понимания природы межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих возникновение надмолекулярных структур в системах полимер-фуллерен, тем более что на сегодняшний день в литературе нет единого мнения по данной проблеме. Однако число работ, посвященных анализу зависимости свойств ПФК от величины и характера внешнего воздействия, ограничено.

Одним из экспериментальных методов, позволяющим в достаточно широких пределах варьировать внешнюю силу, приложенную к растворенным объектам, является аналитическое ультрацентрифугирование. В ультрацентрифуге на частицу действует центробежная сила $F_{ц}$, пропорциональная квадрату угловой скорости ω вращения ротора и ее расстоянию x от оси вращения:

$$F_{ц} = (M/N_A)(1 - \bar{v}\rho_0)\omega^2 x, \quad (1)$$

где N_A – число Авогадро, \bar{v} – удельный парциальный объем, ρ_0 – плотность растворителя. Вследствие неоднородности центробежного поля в радиальном направлении силы, приложенные к взаимно удаленным частям больших по размеру объектов, заметно различаются. Это может привести к переориентации и деформации частиц, а в случае седиментации надмолекулярных образований со слабыми межмолекулярными взаимодействиями – к их разрушению.

При фиксированной ω на одинаковые по ММ элементы растворенного объекта с радиальными координатами $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$ действуют центробежные силы $F_{ц}^{(1)}$ и $F_{ц}^{(2)}$, разность которых $\Delta F_{ц} = F_{ц}^{(1)} - F_{ц}^{(2)}$ зависит от величины $\Delta x = x^{(1)} - x^{(2)}$:

$$\Delta F_{ц} = (M/N_A)(1 - \bar{v}\rho_0)\omega^2 \Delta x \quad (2)$$

Следовательно, варьируя угловую скорость вращения ротора ω и соответственно $\Delta F_{ц}$, можно проследить динамику разрушения надмолекулярных структур в том случае, когда силы взаимодействия между составляющими элементами (например, макромолекулами) невелики.

В предыдущих работах [22–24] мы исследовали гидродинамические свойства водных растворов комплексов ПВП с фуллереном C_{60} (ПВП- C_{60}) в зависимости от центробежной силы в ультрацентрифуге и обнаружили, что константа седиментации S_0 увеличивается более чем в 2 раза при уменьшении угловой скорости ω вращения ротора ультрацентрифуги от 55000 до 10000 об/мин, т.е. при изменении центробежной силы в 30 раз. Как показано в работе [24], такое поведение константы S_0 комплексов ПВП- C_{60} вызвано изменением размеров и ММ кластеров под действием центробежной силы.

Цель настоящей работы – анализ влияния угловой скорости ω вращения ротора на гидродинамические и молекулярно-массовые свойства комплекса ПВКЛ с фуллереном C_{60} (ПВКЛ- C_{60}) в водных растворах. При этом характеристики ФПК, полученные методами молекулярной гидродинамики, сопоставляются с данными светорассеяния. Кроме того, гидродинамические свойства растворов комплексов ПВКЛ- C_{60} сравниваются с поведением полимерной матрицы ПВКЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления ФПК использован фуллерен C_{60} производства фирмы “Фуллереновые технологии” (Россия) с содержанием основного вещества 99%. Полимером-носителем служил образец ПВКЛ с $M_w = 2.7 \times 10^5$ (ГПХ). Метод синтеза полимера подробно описан в работе [25]. Полимеризацию N-винилкапролактама (“Aldrich Chemicals”) проводили в бензоле, используя ДАК (“Aldrich Chemicals”) в качестве инициатора. Время реакции составляло 20 ч, температура 70°C. Полимер выделяли осаждением из гексана с по-

следующей очисткой путем двукратного переосаждения из ТГФ в гексан. В заключение образец диализировали от воды и лиофильно высушивали.

Водорастворимые комплексы получали в две стадии из совместного раствора в бензоле по методике, использованной ранее при приготовлении ПВП-С₆₀ [26]. При этом фуллерен и ПВКЛ растворяли отдельно, а затем растворы смешивали. Наличие общего растворителя (бензола) для ПВКЛ и фуллерена С₆₀ позволяет варьировать содержание фуллерена в интервале 0.1–5% с заданным соотношением компонентов в растворе. Совместный раствор подвергали обработке ультразвуком, после чего быстро удаляли растворитель переконденсацией в вакууме (10⁻³ мм рт. ст.). Вторая стадия заключается в лиофильной сушке отфильтрованной водорастворимой фракции полученного продукта. Эта процедура позволяет полностью удалить следы бензола, использованного на первой стадии. Содержание С₆₀ в комплексе определяли методом электронной спектроскопии растворов в хлороформе, используя коэффициент экстинкции полос поглощения фуллерена С₆₀ ($\lambda = 258$ нм, $k = 19000$). Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре СФ 2000. Содержание фуллерена составило $0.60 \pm 0.03\%$ по отношению к массе полимера.

Седиментационные исследования проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 с рефрактометрической системой регистрации при 21.0°C. Изучали водные растворы комплекса и полимера-носителя в диапазоне концентраций $c = (0.05\text{--}0.41) \times 10^{-2}$ г/см³. Седиментационную границу формировали методом наслаивания растворителя на раствор. Седиментационные диаграммы были унимодальными и симметричными как для растворов ПВКЛ, так и для растворов ПВКЛ-С₆₀. Коэффициенты седиментации S определяли как

$$S = \frac{d(\ln X)}{d(\omega^2 t)}, \quad (3)$$

где X – координата максимума седиментационной диаграммы.

Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли с помощью поляризационного диффузометра Цветкова [27, 28]. Эксперименты проводили при 23.0°C. Исследовали растворы полимера и ФПК концентрации $c = 0.06 \times 10^{-2}$ г/см³. Значения D рассчитывали по методу площадей и

максимальных ординат. Полагали, что зависимость D от c при таких концентрациях отсутствует, как это обычно бывает для полимеров [27]. Подобное поведение зафиксировано и для растворов ФПК [12, 20]. Поэтому в качестве значения константы диффузии D_0 брали величину D , полученную при конечной концентрации.

Удельный парциальный объем \bar{v} определяли пикнометрически, используя пикнометр объемом 2.33 см³. Для растворов ПВКЛ и его комплексов с С₆₀ получили одно и то же значение $\bar{v} = (0.76 \pm 0.01)$ см³/г. Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов комплекса и полимера измеряли при 21.0°C в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя 78.0 с.

Статическое рассеяние света исследовали на фотогониодиффузометре “Sofica” (Франция). Растворы и растворитель чистили через фильтры Millex (PVDF filter) с размерами пор 0.45 мкм. Избыточную интенсивность рассеянного света I в зависимости от концентрации c регистрировали в диапазоне углов 45°–135°. Измерения проводили при длине волны света $\lambda = 546$ нм; прибор калибровали по бензолу, $R_V = 2.32 \times 10^{-5}$ см⁻¹. Результаты обрабатывали методом Зимма [29], что позволило получить значения M_w и радиуса инерции R_g . Инкремент показателя преломления растворов dn/dc , равный 0.17 см³/г, измерен на рефрактометре ИРФ-23.

Динамическое рассеяние света изучали на приборе фирмы “Brookhaven”, включающем в себя ВИС-200 SM гониометр и коррелятор ВІ-9000АТ. Источником вертикально поляризованного света служил аргоновый лазер (LEXEL 85, 1W) с длиной волны $\lambda = 514.5$ нм. Мощность излучения варьировали в пределах 20–40 мВ. Автокорреляционную функцию интенсивности рассеяния $g_2(\tau)$ измеряли на углах 45°–150°. Обработку данных осуществляли с помощью программного обеспечения Brookhaven Instruments (6KDLWS, β -версия 1.30). Корреляционную функцию анализировали, используя программу CONTIN (версия 1.60), которая производит нелинейную среднеквадратичную подгонку для численного разрешения обратного преобразования Лапласа от корреляционной функции.

Таблица 1. Гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики ПВКЛ и комплекса ПВКЛ-С₆₀

Образец	$[\eta]$, см ³ /г	k'	S_0 , ед. Сведберга	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	R_g , нм	R_h^* , нм
ПВКЛ	40	0.77	3.6	1.8	2.0	2.7	28	-/12/16
ПВКЛ-С ₆₀	46	0.84	3.6	1.4	2.7	70	160	190/15/16

* Определены методом динамического рассеяния света (первое значение) и по соотношениям (4) и (5) с использованием экспериментальных величин D_0 (второе) и S_0 (третье).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики ПВКЛ и комплексов ПВКЛ-С₆₀

В табл. 1 приведены гидродинамические и молекулярно-массовые характеристики ПВКЛ и ПВКЛ-С₆₀, определенные в “стандартных” условиях, в частности при высоких скоростях вращения ротора ультрацентрифуги ($\omega = 55000$ об/мин).

Для растворов ФПК и полимера-носителя получены близкие значения $[\eta]$ и константы Хаггинса k' . Соответственно при исследовании характеристической вязкости, как и в работах других авторов [14, 15], не было зафиксировано существования надмолекулярных структур в растворах комплексов ПВКЛ-С₆₀. Это, по-видимому, обусловлено высокой величиной внешнего воздействия на макромолекулы в растворах комплексов – скорость сдвига в потоке составляла ~ 900 с⁻¹.

Зависимости логарифма смещения седиментационной границы от времени для исследованных

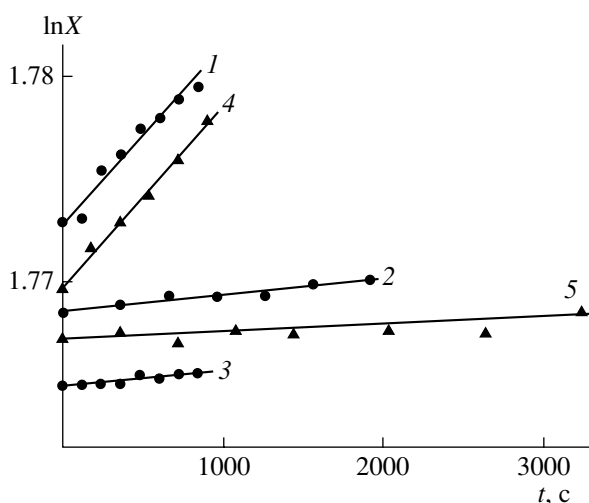


Рис. 1. Зависимости логарифма смещения седиментационной границы X от времени t для водных растворов комплекса ПВКЛ-С₆₀ при $\omega = 55000$ (1), 18000 (2) и 10000 об/мин (3), а также ПВКЛ при $\omega = 55000$ (4) и 18000 об/мин (5). Концентрация растворов $c \approx 0.3 \times 10^{-2}$ г/см³.

растворов имеют обычный линейный характер (рис. 1, прямые 1 и 4). Наклон прямых определяет величины коэффициента седиментации S (формула (3)). Экстраполяция S к бесконечному разбавлению (рис. 2, прямые 1 и 4) приводит к совпадающим в пределах погрешности значениям констант седиментации S_0 для полимерной матрицы и комплекса (табл. 1). Уже на основании этого факта в первом приближении можно считать, что при угловой скорости вращения ротора $\omega = 55000$ об/мин размеры и ММ частиц, седиментирующих в растворах ПВКЛ и ПВКЛ-С₆₀, практически одинаковы. Соответственно можно предположить, что в “стандартных” условиях эксперимента методом седиментации в растворах ПВКЛ-С₆₀ наблюдается движение либо индивидуальных макромолекул ПВКЛ, либо “унимолекулярных” комплексов, в которых одна макромолекула ПВКЛ связана с одной или несколькими молекулами С₆₀.

На рис. 3 представлены зависимости дисперсии диффузионных границ от времени для исследованных

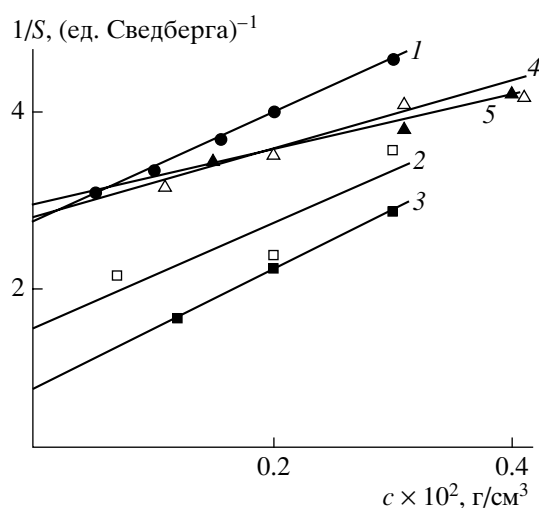


Рис. 2. Зависимости обратного коэффициента седиментации $1/S$ от концентрации c для водных растворов комплекса ПВКЛ-С₆₀ при $\omega = 55000$ (1), 18000 (2) и 10000 об/мин (3), а также ПВКЛ при $\omega = 55000$ (4) и 18000 об/мин (5).

дованных систем. По наклону полученных прямых определены коэффициенты диффузии D_0 , представленные в табл. 1. Значение D_0 для полимера несколько превосходит соответствующую величину для комплекса. Однако трудно предположить, что наблюдаемое различие обусловлено главным образом формированием в растворах ПВКЛ- C_{60} надмолекулярных структур. Во-первых, погрешность в определении коэффициента D_0 для таких сложных систем, как ФПК, может достигать 15–20%. Во-вторых, против этого свидетельствует проводимое ниже сопоставление различных типов ММ исследованных систем.

Гидродинамические ММ полимера и его комплекса с фуллереном рассчитывали по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho_0},$$

где T – абсолютная температура, R – универсальная газовая константа. Как и следовало ожидать, полученные для комплекса и полимера-носителя значения M_{SD} отличаются (табл. 1), что обусловлено различием в коэффициентах D_0 . При этом для ПВКЛ значение M_{SD} меньше величин M_w , определенных методами статического светорассеяния и ГПХ. Следует отметить, что соотношение $M_{SD} \leq M_w$ обычно для полимеров и обусловлено тем, что для полидисперсных образцов использованные методы регистрируют ММ различного характера усреднения [27]. Однако M_w полимера-носителя совпадает с M_{SD} комплекса ПВКЛ- C_{60} . Следовательно, если не придавать большого значения различию в величинах M_{SD} для ПВКЛ- C_{60} и ПВКЛ, можно заключить, что ММ частиц, седиментирующих и диффундирующих в водных растворах полимера и его комплекса с C_{60} , одинаковы.

Аналогичный вывод можно сделать и о размерах этих частиц. Величину гидродинамического радиуса R_h растворенных частиц, точнее говоря радиуса гидродинамически эквивалентной сферы, достаточно просто оценить, используя значения коэффициента диффузии D_0 и константы седиментации S_0 , по соотношениям

$$f = k_B T / D_0 = 6\pi\eta_0 R_h \quad (4)$$

$$S_0 = \frac{M(1 - \bar{v}\rho_0)}{f N_A} = \frac{M}{6\pi\eta_0 R_h} \frac{1 - \bar{v}\rho_0}{N_A} \quad (5)$$

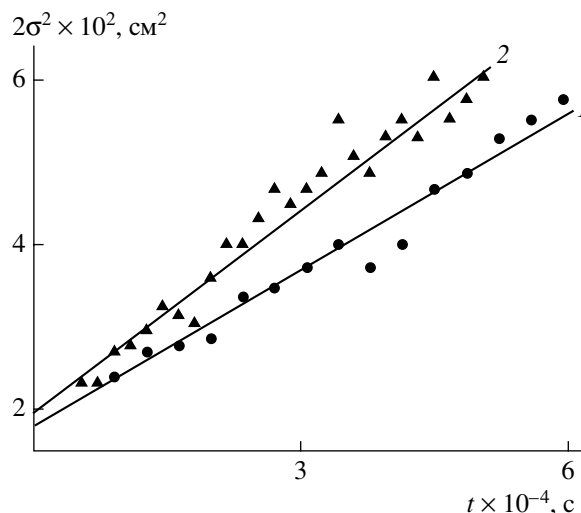


Рис. 3. Зависимости дисперсии σ^2 диффузионной границы от времени t для водных растворов комплекса ПВКЛ- C_{60} (1) и ПВКЛ (2) при концентрации $c = 0.6 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

В этих формулах f – коэффициент поступательного трения растворенных частиц, η_0 – вязкость растворителя, k_B – постоянная Больцмана. Как видно из табл. 1, гидродинамический радиус частиц, движущихся в растворах комплекса ПВКЛ- C_{60} , в пределах погрешности совпадает с размерами макромолекул ПВКЛ, определенными по результатам исследования растворов полимера.

Таким образом, при сопоставлении данных, полученных транспортными методами, т.е. при внешнем воздействии на системы (градиент скорости в потоке, центробежная сила, осмотический градиент), не было обнаружено существенного различия в гидродинамических, молекулярно-массовых и структурно-конформационных характеристиках ПВКЛ и его комплексов с фуллереном.

В отсутствие внешнего воздействия такое различие наблюдается. Найденная методом светорассеяния M_w комплекса в 25 раз превосходит M_w полимера-носителя и соответственно гидродинамические M_{SD} комплекса и полимера (табл. 1). Очень сильно различаются также определенные методами светорассеяния размеры R_g и R_h частиц в растворах полимера и комплекса. Эти факты находятся в соответствии с выводами работ [10, 13, 15, 21] о формировании кластеров в фуллеренсодержащих растворах полимеров и об их разрушении при внешнем механическом воздействии.

Таблица 2. Характеристики комплексов ПВКЛ–С₆₀ при разной скорости вращения ротора

ω , об/мин	S_0 , ед. Сведберга	$M^* \times 10^{-5}$	R_h^{**} , нм
0	–	70***	190***
10000	11.6	38/43/28	69/78/50
18000	5.4	7.3/7.8/6.5	28/29/24
30000	3.0	1.8/1.7/1.8	12/12/13
55000	3.6	2.7****	16

* Первое, второе и третье значения определены по формулам (6а), (7а) и (8а) соответственно.

** Определены с использованием ММ, вычисленных по указанным выше соотношениям.

*** Определены методами светорассеяния.

**** Гидродинамическая молекулярная масса M_{SD} .

Зависимость гидродинамических свойств комплексов ПВКЛ–С₆₀ от величины центробежной силы в ультрацентрифуге

Чтобы проследить влияние внешних воздействий на характеристики ФПК, изучена седиментация в водных растворах ПВКЛ–С₆₀ при вариации скорости вращения ω ротора ультрацентрифуги в интервале 10000–55000 об/мин. Для сравнения в тех же условиях исследованы растворы полимерной матрицы.

На рис. 1 приведены полулогарифмические зависимости смещения седиментационной границы раствора ПВКЛ–С₆₀ от времени t , полученные для различных значений ω . Экспериментальные

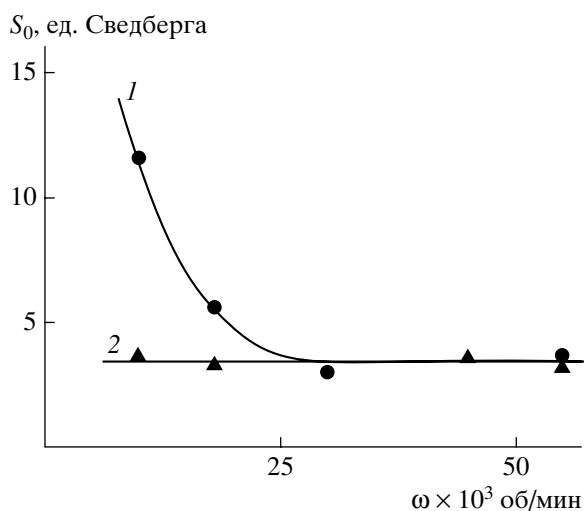


Рис. 4. Зависимости константы седиментации S_0 от угловой скорости вращения ротора ω для водных растворов комплекса ПВКЛ–С₆₀ (1) и ПВКЛ (2).

точки хорошо укладываются около прямых, наклон которых пропорционален коэффициенту седиментации S и ω^{-2} (формула (3)). Как и в “стандартных” условиях ($\omega = 55000$ об/мин), зависимости $1/S$ от концентрации c , определенные при разной скорости вращения ротора, хорошо аппроксимируются прямыми линиями (рис. 2). Величины отсекаемых ими на оси ординат отрезков дают константы седиментации S_0 при различных ω (табл. 2).

Значения S_0 для комплекса ПВКЛ–С₆₀ представлены на рис. 4 в зависимости от угловой скорости вращения ротора ω . Там же приведены S_0 для ПВКЛ. Хорошо видно, что для полимера в исследованном интервале ω не наблюдается систематического изменения константы S_0 . Ее величины лежат в интервале 3.1–3.6 ед. Сведберга, и среднее значение составляет $S_0 = (3.4 \pm 0.2)$ ед. Сведберга. Для ФПК в области высоких скоростей вращения ротора ($\omega > 25000$ об/мин) коэффициент седиментации не зависит от ω , оставаясь близким к S_0 для полимерной матрицы. При уменьшении ω ниже 25000 об/мин коэффициент седиментации комплекса ПВКЛ–С₆₀ начинает монотонно возрастать. Наблюдаемое изменение весьма велико: константа S_0 увеличивается более чем в 3 раза.

Зависимость S_0 от угловой скорости ротора ω может возникать по ряду причин. Например, к этому может привести изменение гидростатического давления в седиментационной ячейке, вызывающее изменения плотности и термодинамического качества растворителя [27, 30–33]. Однако, во-первых, вода – малосжимаемая жидкость, а, во-вторых, если бы влияние гидростатического давления проявлялось, то этот эффект был бы обнаружен и для растворов ПВКЛ. Необходимо также отметить, что при уменьшении ω от 55000 до 5000 об/мин указанные выше причины могут приводить к росту константы S_0 в пределах 25%. Для очень длинных цепных макромолекул существенным может оказаться влияние неоднородности центробежной силы на степень их свернутости и соответственно на величину коэффициента седиментации [34–36]. Однако в этом случае увеличение угловой скорости ω ротора ультрацентрифуги приводит к росту константы S_0 [37].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что полученные ранее экспериментально и предсказываемые теоретически зависимости S_0 от ω не могут объяснить обнаруженное в настоящей работе изменение константы седимен-

тации при вариации скорости вращения ротора. Наблюдаемый эффект имеет природу, отличную от описанной в цитируемых статьях. Поэтому мы, также как в работах, посвященных анализу гидродинамических свойств комплексов ПВП с фуллереном C_{60} [22–24], полагаем, что появление сильной зависимости константы S_0 от угловой скорости ротора обусловлено изменением размеров и ММ кластеров в растворах ПВКЛ– C_{60} , т.е. их разрушением под действием центробежной силы ультрацентрифуги.

В работе [24] показано, что для гидродинамических характеристик комплексов ПВП– C_{60} в воде остаются справедливыми зависимости типа Марка–Куна–Хаувинка, полученные для водных растворов полимерной матрицы ПВП. В частности изменение константы седиментации ПВП– C_{60} с ММ удовлетворительно описывается соотношениями для ПВП

$$S_0 = 1.5 \times 10^{-15} M^{0.44} \quad (6)$$

$$S_0 = 2.14 \times 10^{-15} M^{0.42} \quad (7)$$

$$S_0 = 8.81 \times 10^{-16} M^{0.5}, \quad (8)$$

приведенными в работах [38–40] соответственно. Полагая, что подобная ситуация сохраняется и для комплексов ПВКЛ– C_{60} , можно оценить ММ кластеров ПВКЛ– C_{60} при различных скоростях вращения ротора ω . Соотношение типа $S_0 = K_S M^{1-b}$ для ПВКЛ в литературе не известно. Однако, учитывая близкое химическое строение повторяющихся звеньев ПВП и ПВКЛ, для определения ММ последнего можно в первом приближении использовать соотношения (6)–(8). При этом значения K_S легко вычислить, подставив в формулы (6)–(8) величины M_{SD} и S_0 для исследованного образца ПВКЛ. Тогда, полагая, что значения b не очень сильно изменяются при переходе от ПВП к ПВКЛ, получаем соотношения для оценки ММ комплексов ПВКЛ– C_{60} :

$$S_0 = 1.48 \times 10^{-15} M^{0.44} \quad (6a)$$

$$S_0 = 1.9 \times 10^{-15} M^{0.42} \quad (7a)$$

$$S_0 = 6.99 \times 10^{-16} M^{0.5} \quad (8a)$$

Определенные по ним значения ММ кластеров ПВКЛ– C_{60} при разных ω приведены в табл. 2. ММ, полученные по формулам (6a)–(8a), достаточно хорошо согласуются друг с другом. Наиболее важен тот факт, что при $\omega < 25000$ об/мин с уменьше-

нием угловой скорости ротора ММ комплексов увеличиваются. Соответственно можно предположить, что при увеличении центробежной силы $F_{ц}$, действующей на молекулы в растворах ПВКЛ– C_{60} , происходит частичное или полное разрушение кластерных структур.

При этом изменяются и гидродинамические размеры частиц, седиментирующих в растворах ПВКЛ– C_{60} . Значения R_h кластеров при разных угловых скоростях ротора мы можем оценить по формуле (5), используя соответствующие величины ММ и констант S_0 . Как видно из табл. 2, радиус R_h гидродинамически эквивалентной сферы, моделирующей частицу, движущуюся в центробежном поле в растворах ПВКЛ– C_{60} , увеличивается при уменьшении скорости ротора. Величины R_h , вычисленные по формуле (5), совпадают с размерами макромолекул ПВКЛ при $\omega > 25000$ об/мин, а при меньших значениях ω размеры кластеров ПВКЛ– C_{60} всегда заметно меньше величины $R_h = 190$ нм, полученной для растворов ПВКЛ– C_{60} в статическом состоянии методом динамического рассеяния света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования комплексов ПВКЛ с фуллереном C_{60} показывают, что в статическом состоянии, когда отсутствует внешнее воздействие, в их водных растворах формируются надмолекулярные структуры (кластеры), размеры и ММ которых во много раз превосходят соответствующие характеристики полимерной матрицы ПВКЛ. Под действием центробежной силы в ультрацентрифуге или интенсивного сдвигового потока в вискозиметре кластеры разрушаются, и, если величина внешнего воздействия достаточно велика, молекулярно-массовые, гидродинамические и структурные характеристики комплексов ПВКЛ– C_{60} совпадают с таковыми для ПВКЛ. Следовательно, гидродинамическими методами в “стандартных” условиях эксперимента в растворах ФПК регистрируется движение частиц, близких по размерам и ММ к макромолекулам полимерной матрицы. Это – индивидуальные макромолекулы полимера или унимолекулярные комплексы.

Однако надмолекулярная структура растворов ФПК может быть выявлена не только статическими, но и гидродинамическими методами. При варьировании центробежной силы $F_{ц}$ путем изме-

нения угловой скорости вращения ротора ультрацентрифуги удалось определить гидродинамические характеристики, оценить ММ и размеры кластеров, находящихся в невозмущенном состоянии, а также кластеров, частично или полностью разрушенных гидродинамическим полем.

Экспериментальной величиной, непосредственно отражающей дезорганизацию кластерной структуры в растворах ПВКЛ–С₆₀, является константа седиментации S_0 . В интервале угловых скоростей вращения ротора $\omega = 55000$ – 25000 об/мин величина S_0 комплексов не изменяется и совпадает с S_0 для ПВКЛ. Оценка по формуле (1) показывает, что при таких ω на макромолекулы или унимолекулярные комплексы действует центробежная сила $F_{ц} = (5-25) \times 10^{-17}$ Н.

При $\omega < 25000$ об/мин константа седиментации ПВКЛ–С₆₀ начинает быстро возрастать, и при $\omega = 10000$ об/мин ее значение более чем в 3 раза превосходит величины S_0 для полимерной матрицы в тех же условиях. Увеличение константы S_0 отражает изменение ММ и размеров седиментирующих частиц и указывает на то, что центробежные силы $F_{ц} < 3 \times 10^{-17}$ Н не могут полностью разрушить надмолекулярные структуры в растворах ПВКЛ–С₆₀. Отметим, что разность $\Delta F_{ц}$ сил, действующих на наиболее удаленные в радиальном направлении точки кластера, зависит от ω слабее, чем $F_{ц} \sim \omega^2$, поскольку при уменьшении ω размеры R_h надмолекулярных образований быстро возрастают (табл. 2). Как показывают расчеты по формуле (2), когда $\Delta F_{ц} \leq 2.5 \times 10^{-23}$ Н, кластерная структура растворов комплексов ПВКЛ–С₆₀ еще сохраняется, хотя размеры и ММ надмолекулярных структур уменьшаются по сравнению с их значениями в статическом состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ungurenasu C., Airieni A. // J. Med. Chem. 2000. V. 43. № 16. P. 3186.
2. Murthy C.N., Geckeler K.E. // Chem. Commun. 2001. V. 13. P. 1194.
3. Wang Y. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 2. P. 764.
4. Sibley S., Campbell R.L., Silber H.B. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 15. P. 5274.
5. Song T., Goh S.H., Lee S.Y. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 10. P. 4133.
6. Wang C., Tai L.A., Lee D.D., Kanakamma P.P., Shen C.K.-F., Luh T.-Y., Cheng C.H., Hwang K.C. // J. Med. Chem. 1999. V. 42. № 22. P. 4614.
7. Williams R.M., Zwier J.M., Verhoeven J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 14. P. 4093.
8. Bunker C.E., Lawson G.E., Sun Y. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. P. 3744.
9. Sushko M.L., Aseyev V.O., Tenhu H., Klenin S.I. // Mol. Materials. 2000. V. 13. № 2. P. 339.
10. Sushko M.L., Tenhu H., Klenin S.I. // Polymer. 2002. V. 43. № 9. P. 2769.
11. Tarasova E., Aseev V., Tenhu H., Klenin S. // Polymer. 2003. V. 44. № 14. P. 4863.
12. Тарасова Э.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: СПбГУ, 2006.
13. Ратникова О.В., Тарасова Э.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Барановская И.А., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1211.
14. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрещеннова А.В., Сушков М.Л., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
15. Sushko M.L., Baranovskaya I.A., Vykova E.N., Klenin S.I. // J. Molec. Liq. 2001. V. 91. № 1. P. 59.
16. Кленин С.И., Тарасова Э.В., Асеев В.О., Тенху Х., Барановская И.А., Трусов А.А., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 6. С. 1099.
17. Dai S., Ravi P., Tan C.H., Tam K.C. // Langmuir. 2004. V. 20. № 20. P. 8569.
18. Song T., Dai S., Tam K.C., Lee S.Y., Goh S.H. // Polymer. 2003. V. 44. № 8. P. 2529.
19. Ravi P., Dai S., Tan C.H., Tam K.C. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 933.
20. Сушко М.Л. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 2000.
21. Кленин С.И., Сушко М.Л., Думнис М.А., Познякова Л.И., Пиотровский Л.Б. // Журн. техн. физ. 2000. Т. 70. № 3. С. 27.
22. Краснов И.Л., Ратникова О.В., Тарабукина Е.Б. // Тез. докл. Санкт-Петербургской конф. молодых ученых "Современные проблемы науки о полимерах". СПб.: ИВС РАН, 2005. Ч. 1. С. 42.
23. Tarabukina E., Krasnov I., Ratnikova O., Melenevskaya E., Filippov A. // Eur. Polym. Congress. M.: Moscow State University, 2005. P. 139.

24. Tarabukina E., Krasnov I., Ratnikova O., Melenevskaya E., Filippov A. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2007. V. 12. № 3. P. 203.
25. Laukkanen A., Valtola L., Winnik F.M., Tenhu H. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2268.
26. Ратникова О.В., Меленевская Е.Ю., Мокеев М.В., Згонник В.Н. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1620.
27. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
28. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
29. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
30. Dishon M., Stroot M.T., Weiss G.H., Yphantis D.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1971. V. 9. № 5. P. 939.
31. Klenine S., Benoit H., Daune M. // C. R. Acad. Sci. 1960. V. 250. № 13. P. 3174.
32. Jacob M., Varoqui R., Klenine S., Daune M. // J. Chim. Phys. 1962. V. 59. № 9. P. 866.
33. Некрасов И.К., Кулакова А.М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1775.
34. Будтов В.П. // Вестн. ЛГУ. 1969. Т. 16. Вып. 3. С. 58.
35. Chia D., Schumaker V.N. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1974. V. 56. № 1. P. 241.
36. Zimm B.H. // Biophys. Chem. 1974. V. 1. № 4. P. 279.
37. Eigner J., Schildkraft C., Doty P. // Biochim. Biophys. Acta. 1962. V. 55. № 1. P. 13.
38. Тарабукина Е.Б. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС РАН, 1992.
39. Павлов Г.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1015.
40. Sholtan W. // Makromol. Chem. 1952. B. 7. S. 209.

Effect of the Ultracentrifuge Centrifugal Force on the Molecular Characteristics of Poly(vinylcaprolactam) Complexes with Fullerene C₆₀

E. B. Tarabukina^a, I. L. Krasnov^b, E. V. Tarasova^a, O. V. Ratnikova^a, E. Yu. Melenevskaya^a, A. P. Filippov^a, A. Laukkanen^c, V. O. Aseev^c, and H. Tenhu^c

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 109004 Russia

^b Faculty of Physics, St. Petersburg State University (Petrodvorets Branch), ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

^c Laboratory of Polymer Chemistry, University of Helsinki, PO Box 55, FIN-00014 Helsinki, Finland

e-mail: len.ta@mail.ru

Abstract—The dilute solutions of poly(vinylcaprolactam) and its fullerene C₆₀ complex have been studied by high-speed sedimentation, translational diffusion, viscometry, and static and dynamic light scattering. The experiments have been performed for the sample with $M \approx 2.7 \times 10^5$. In the absence of external action, supramolecular structures (clusters) whose size and molecular mass are much higher than the corresponding characteristics of the polymer matrix appear in solutions of the poly(vinylcaprolactam)–C₆₀ complex. When subject to a strong centrifugal force or an intense shear flow, the supramolecular structures are destroyed and the molecular characteristics of the complex correspond to those of poly(vinylcaprolactam) macromolecules. The dynamics of destruction of the cluster organization in aqueous solutions of fullerene–polymer complexes has been investigated by high-speed sedimentation. As the angular speed of ultracentrifuge rotor rotation is decreased from 55 000 to 10 000 rpm, the sedimentation constant S_0 of the poly(vinylcaprolactam)–C₆₀ complex increases by a factor of \sim . This behavior reflects changes in the size and molecular mass of clusters with the centrifugal force acting upon complex macromolecules.

УДК 541.64:532.77

ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ РАСТВОРЫ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ СОЛИ РАЗНОЙ ВАЛЕНТНОСТИ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹

© 2008 г. О. А. Балашова, А. С. Павлов, П. Г. Халатур

Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 30.01.2007 г.
Принята в печать 29.06.2007 г.

Методом стохастической динамики исследованы свойства разбавленных растворов регулярных полиамфолитов. Среднечисленная концентрация полимерных звеньев в растворе не превышала 0.038, что ниже концентрации перекрывания клубков при $N = 1024$. Рассмотрено влияние заряда (валентности) ионов фонового электролита на размер макромолекулы и распределение соли внутри полимерного клубка при разной температуре. Обнаружено, что для исследованного интервала температур ($1 \leq T \leq 2\epsilon/k_B$) конденсация ионов соли происходит в случае многозарядных систем типа (+4 –4) и (+4 –2). Максимальное проникновение ионов соли в объем макромолекулы наблюдалось при добавлении фонового электролита типа (+2 –2).

ВВЕДЕНИЕ

Заряженные полимеры привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным свойствам. К таким системам относятся полиэлектролиты и полиамфолиты. В последнее время большое внимание уделяется изучению растворов этих полимеров в присутствии многозарядных контрионов и ионов фонового электролита.

Из всего многообразия работ, посвященных исследованию поведения полиэлектролитов при добавлении ионов соли разной валентности, можно выделить работы [1–3]. Радиус инерции отдельной цепи полиэлектролита уменьшается с ростом либо концентрации полимера, либо концентрации соли [4]. Двухвалентные ионы способствуют более сильному сжатию полиэлектролитной цепи по сравнению с одновалентными [4]. Приведенные результаты получены для системы из нескольких полиэлектролитных цепей методами компьютерного моделирования. В работе [5] экспериментальными методами обнаружено, что трехвалентные ионы соли обычно конденсиру-

ются на ДНК, в то время как только двухвалентные – на F -актине и вирусах $F\phi$ -семейств, а одновалентные не конденсируются ни на одном из этих объектов. Также обнаружено [6], что мультивалентные ионы, конденсируясь на ДНК, приводят к формированию торов и стержней. В работе [7] показано, что при малой концентрации трехвалентные ионы вызывают компактизацию макромолекулы ДНК. Авторы отмечают, что взаимодействие изученных ими ионов носит специфический характер.

Работ по изучению полиамфолитных систем в присутствии ионов соли немного [8–12], но имеется ряд исследований, посвященных белкам [13, 14]. Системы, содержащие большое количество частиц, требуют значительной затраты компьютерного времени; чтобы этого избежать, используют экранированный потенциал Кулона [15]. Данное приближение хорошо работает для слабо заряженных макромолекул в растворе одновалентной соли, но в системах с мультивалентными противоионами и(или) с низкой диэлектрической проницаемостью становится менее применимым [13].

Экспериментально обнаружено [16], что увеличение концентрации соли ведет к значительным колебаниям стабильности белков, вероятно,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00385 и 05-03-32952а).

E-mail: balashovaolgae@mail.ru (Балашова Ольга Андреевна).

из-за изменения кажущегося гидрофобного эффекта и экранирования заряда. В теоретической работе [17] показано, что с добавлением противоионов увеличивается стабильность белка. Добавление ионов может сильно менять термодинамические и физические свойства белков в растворе, что подтверждается экспериментально при исследовании процессов денатурации, всаливания и высаливания белков [14].

Известно [8], что при небольшом количестве соли в полиэлектролитном режиме экранирование заряда уменьшает размер цепи. Дальнейшее добавление соли вызывает набухание макромолекулы, подтверждаемое работами [11, 12].

В экспериментальных работах [9, 10] показано, что добавление соли влияет на вязкость и растворимость полиамфолитов. Нейтральные полиамфолиты не растворимы в чистой воде вследствие коллапса цепи, однако они становятся растворимыми при большой концентрации соли вследствие полного экранирования зарядов на цепи [9]. Известно [9], что природа электролита влияет на свойства раствора. В частности, чем больше поляризуемость аниона, тем лучше сольubilization нейтрального полиамфолита. Следует отметить, что двухвалентные катионы более эффективны, чем одновалентные. При низкой концентрации соли уменьшается вязкость, что является типичным полиэлектролитным эффектом [10]. При дальнейшем добавлении соли вязкость увеличивается.

Имеются работы по изучению полиамфолитных растворов в присутствии соли методом молекулярной динамики [11, 12]. Авторы работы [12] исследовали раствор, состоящий из шести полиамфолитных цепей длиной 32 мономерных звена со случайным распределением зарядов в присутствии положительно и отрицательно заряженных противоионов, причем количество ионов соли было таким, чтобы соблюдался принцип электронеutrальности. Показано, что радиус инерции системы случайных гибкоцепных полиамфолитов уменьшается с добавлением соли в низкотемпературном режиме. В случае отдельных цепей наблюдалось незначительное увеличение размеров цепи.

Цель нашего исследования – изучение влияния мультивалентных ионов соли на поведение регулярированных полиамфолитов и условий конденсации

противоионов фонового электролита на макромолекуле.

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Модель полиамфолита представляла собой молекулу линейного полимера, которая имела положительные и отрицательные заряды вдоль цепи. Заряды чередовались и распределялись регулярно (блоками по n звеньев). Противоионы отсутствовали. Расчеты проводили для макромолекулы, состоящей из 1024 мономерных звеньев при длине одноименно заряженного блока, равной 32.

Применяли модель свободносочлененной цепи, в которой мономерные звенья соединены связями фиксированной длины (1σ), ван-дер-ваальсовы радиусы мономерных звеньев σ считали одинаковыми. Величина заряда на мономерных звеньях полиамфолита одинакова и равна ± 1 элементарного заряда. Ионы соли моделировали как заряженные сферические частицы радиуса 1σ , отличие между катионом и анионом сводилось к величине и знаку заряда. Рассматривали пять случаев распределения зарядов соли: 1 – катионы имели заряд q_1 , равный +4, анионы $-q_2 = -1$, общее число частиц фонового электролита $n_+ = 256$, $n_- = 1024$; 2 – $q_{1,2} = \pm 4$, $n_+ = 256$, $n_- = 256$; 3 – $q_{1,2} = \pm 2$, $n_+ = 512$, $n_- = 512$; 4 – $q_1 = +4$, $q_2 = -2$, $n_+ = 256$, $n_- = 512$; 5 – $q_{1,2} = \pm 1$, $n_+ = 1024$, $n_- = 1024$. Количество ионов соли менялось в зависимости от их валентности таким образом, что суммарный заряд ионов каждого знака оставался неизменным. При увеличении заряда число частиц пропорционально уменьшалось. В целом система оставалась электронеutralной.

Короткодействующие силы притяжения между несвязанными частицами описывали потенциалом Юкавы

$$U_a(r_{ij}) = \begin{cases} -\frac{\epsilon_{\alpha\beta}\sigma}{r_{ij}} \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 \right]^2, & r_0 < r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (1)$$

Параметр $\epsilon_{\alpha\beta}$ задает качество растворителя. В наших расчетах $\epsilon_{\alpha\beta} = 0$ (для хорошего растворителя) или 0.3 (для плохого) и радиус обрезки $r_c = 2.8\sigma$.

На малых расстояниях $r \leq 2^{1/6}\sigma$ кроме потенциала притяжения (1) включали потенциал Леннарда–Джонса

$$U_{ev}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq r_0, \\ 0, & r_{ij} > r_0 \end{cases} \quad (2)$$

где $\sigma = \epsilon = 1$ и $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ – радиус обрезки. Параметр ϵ , входящий в уравнение (2), контролирует шкалу энергии, в то время как σ отражает равновесное расстояние между частицами.

Электростатические взаимодействия между заряженными частицами описывали кулоновским потенциалом

$$U_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3)$$

Здесь $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между i и j заряженными частицами, q_i – заряд данной частицы, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Расчеты проводили в системе с периодически граничными условиями в кубической ячейке с ребром $30\text{--}45\sigma$. Кулоновские взаимодействия учитывали по методу Эвальда [18, 19]. Значения параметров потенциалов (1) и (2) выбраны таким образом, что полимерная система без электростатических взаимодействий оказывается вблизи θ -точки при приведенной температуре $T = 1.0$. Таким образом, учитывается изменение качества растворителя с изменением температуры.

В расчетах варьировали температуру ($T = 0.1\text{--}3.0$) и валентность ионов соли ($q = 1\text{--}4$). Общая продолжительность моделирования на стационарном участке траектории для каждого случая составляла $(2\text{--}5) \times 10^6$ временных шагов. Следует отметить, что в работе используется стандартная для компьютерного моделирования система приведенных единиц, в которой длина измеряется в единицах σ , энергия – в единицах ϵ , температура T – в единицах ϵ/k_B . В работах по полиэлектролитной тематике единицей длины часто служит длина Бьеррума $l_B = e^2/\epsilon_r k_B T$, представляющая собой

расстояние между двумя элементарными зарядами e в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_r , взаимодействующими с энергией, равной $k_B T$. Рост l_B эквивалентен понижению температуры при фиксированных параметрах системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования структуры системы рассматривали функции радиального распределения плотности $g(r)$ для мономерных звеньев и пар мономерное звено–ионы соли, методика расчета которых изложена в работе [20]. Будем обсуждать зависимости при двух температурах $T = 1.0$ и 2.0 , для которых наблюдается максимальное различие в поведении приведенных систем.

На рис. 1 представлены внутримолекулярные функции $g(r)$ звеньев типа АВ для исследуемых систем типа $(+4 -1)$, $(+4 -4)$, $(+4 -2)$, $(+2 -2)$ и $(+1 -1)$, где числа в скобках обозначают заряды катиона и аниона соли, при $T = 1.0$. Видно, что для всех систем характерно наличие двух максимумов. Первый более высокий пик, отвечающий расстоянию между частицами 1.15σ , совпадает с минимумом энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий и обусловлен электростатическим вкладом. Вторым более низким максимумом на кривых радиального распределения плотности обусловлен связанностью звеньев в цепь. Таким образом, наблюдается только первая координационная сфера, что свидетельствует о нахождении системы в жидкоподобном состоянии, при этом звенья имеют достаточно высокую подвижность относительно друг друга. Следует отметить, что $g(r)$ для звеньев в системе типа $(+1 -1)$ лежит выше других кривых. Это связано с тем, что экранирование внутрицепных электростатических взаимодействий ионами низкой валентности является более слабым, несмотря на большее число ионов.

Для изучения процесса конденсации противоионов рассчитаны функции $g(r)$ для пар мономер типа А–катионы и мономер А–анионы соли, показанные на рис. 2. Звенья типа А полиамфолита заряжены положительно. Представленные зависимости отражают резкий рост плотности катионов соли до $r \approx 2\sigma$, а затем ее выход на плато (рис. 2а, кривая 2) или дальнейшее медленное увеличение (кривые 1, 3, 4). Вследствие того, что звенья типа А и катионы соли $C(+)$ одноименно

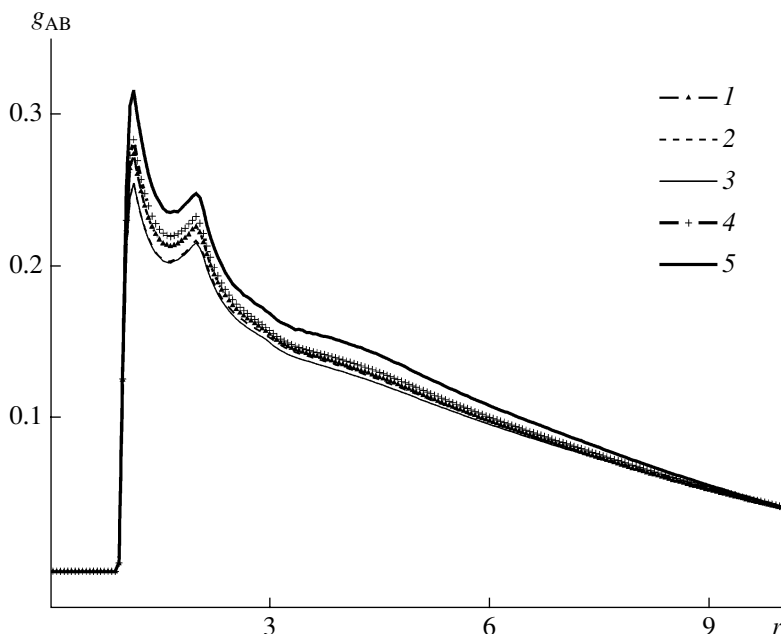


Рис. 1. Функции радиального распределения плотности $g(r)$ мономерных звеньев типа АВ при $T = 1.0$ для различных систем: 1 – (+4 –1), 2 – (+4 –4), 3 – (+4 –2), 4 – (+2 –2) и 5 – (+1 –1).

заряжены, на малых расстояниях превалирует отталкивание между зарядами. На расстоянии $r > 2\sigma$ взаимодействие зарядов оказывается экранированным противоположно заряженными звеньями типа В, что и подтверждается ходом кривых 1–4. На рис. 2а видно, что поведение системы 5 отличается от поведения других систем. Это, вероятно, связано с тем, что среднечисленная плотность одно-однозарядной соли выше, а ее проникновение внутрь глобулы незначительно.

На рис. 2б представлена функция $g(r)$ анионов соли относительно положительно заряженных звеньев полиамфолитной цепи. Как и следовало ожидать, противоположные заряды притягиваются, и для исследуемых систем наблюдается наличие двух максимумов при $r = 1.15\sigma$ и 2σ . Первый максимум соответствует увеличению концентрации в первой координационной сфере, где концентрация анионов в 2–3 раза выше, чем в среднем по системе. Второй максимум обусловлен связанностью звеньев в цепь. Если расстояние между звеном А и анионом равно r , то ближайшие по цепи мономерные звенья будут на расстоянии $r + 1$, что и следует из рис. 2б. Заметим также, что ход кривой для системы типа (+1 –1) сильно отличается от поведения других зависимостей. В отличие от систем 1–4, для кривой 5 в пер-

вой координационной сфере наблюдается пониженное содержание частиц фонового электролита. Однако с ростом r количество ионов соли возрастает до среднечисленной плотности фонового электролита в ячейке. Такое поведение $g(r)$ анионов можно объяснить только низкой концентрацией фонового электролита внутри глобулы полиамфолита.

Для более детального исследования распределения ионов фонового электролита мы рассматривали нормированную функцию радиального распределения плотности $\rho(r_{in})$ ионов соли относительно центра инерции цепи при $T = 1.0$ (рис. 3).

Зависимости 1 и 5 на рис. 3 ведут себя одинаково, т.е. вблизи центра инерции цепи до $r \leq 6\sigma$ плотность ионов низкая и незначительно меняется. С увеличением расстояния резко растет ρ до значения среднечисленной плотности ионов при их равномерном распределении в ячейке. Это свидетельствует о попадании ионов низкомолекулярного электролита только во внешние части макромолекулы. В наибольшей степени подобное поведение характерно для одно-однозарядного электролита, что объясняет отсутствие ионного окружения у мономерных звеньев полиамфолита (рис. 2б, кривая 5). Для зависимости 3 характерно подобное поведение, однако вблизи

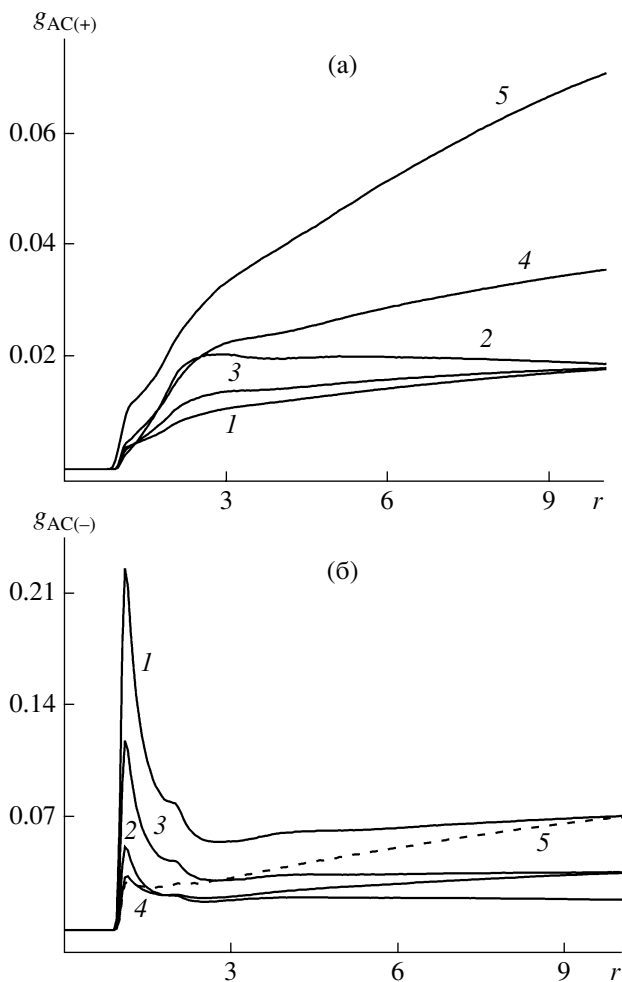


Рис. 2. Функции $g(r)$ для пар мономерное звено–ионы соли типа AC (+) (а) и AC (–) (б) при $T = 1.0$ для различных систем: 1 – (+4 –1), 2 – (+4 –4), 3 – (+4 –2), 4 – (+2 –2) и 5 – (+1 –1).

поверхности полиамфолитной глобулы происходит незначительная конденсация ионов фонового электролита.

На кривой 2 (рис. 3) имеется максимум при $r \approx 9\sigma$, который свидетельствует об увеличении конденсации противоионов на поверхности глобулы. Фоновый электролит типа (+2 –2) равномерно распределяется по объему ячейки, что подтверждается ходом кривой 4.

Для исследования структуры полиамфолитной макромолекулы были изучены функции $\rho(r_{in})$ для мономерных звеньев типа А относительно центра инерции цепи при $T = 2.0$ (рис. 4). Для всех представленных систем на расстояниях $r \leq 7\sigma$ равновесное распределение частиц выходит на пла-

то, положение которого практически не зависит от типа распределения зарядов в ионах соли. Для $T = 2.0$ такой вид функции радиального распределения плотности звеньев относительно центра инерции цепи соответствует рыхлой глобуле.

Количественная информация об изменении конформации цепи может быть получена из анализа среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 . Рисунок 5 показывает R_g^2 как функцию l_B при различных типах распределения зарядов соли. Размер цепи уменьшается с ростом длины Бьеррума (или с понижением температуры).

При $l_B = 0$ взаимодействие между зарядами отсутствует, и все определяется исключенным объемом, при этом цепь ведет себя подобно набухшему клубку. При низких значениях длины Бьеррума наблюдаются большие значения размеров цепи, т.е. молекула находится в набухшем клубкообразном состоянии. С увеличением l_B начинает больше влиять электростатика, способствующая сжатию макромолекулы в глобулу, при этом все зависимости совпадают в области $l_B \geq 4$, и размеры молекулы полиамфолита практически не зависят от наличия соли. Подобному поведению макромолекулы способствует и тот факт, что при $l_B > 1$ система оказывается в условиях плохого растворителя даже без учета электростатических взаимодействий. Из анализа этих данных можно заключить, что размер цепи зависит от заряда ионов соли. При этом следует заметить, что добавление ионов соли с валентностью больше двух значительно меняет размер цепи по сравнению со случаем одновалентной соли. Отметим также, что наибольшее значение размеров цепи наблюдалось при добавлении фонового электролита типа (+4 –2). Вероятно, это можно объяснить значительным проникновением ионов соли в объем макромолекулы и ростом электростатического вклада.

На рис. 6 представлена “мгновенная фотография” полиамфолита в присутствии ионов соли типа (+4 –4) при $T = 1.0$, соответствующей $l_B = 1.0$. Из анализа фотографии можно заключить, что ионы с валентностью, равной четырем, образуют ионные пары, а также более сложные агрегаты, и при этом не стремятся проникнуть внутрь полиамфолитной молекулы.

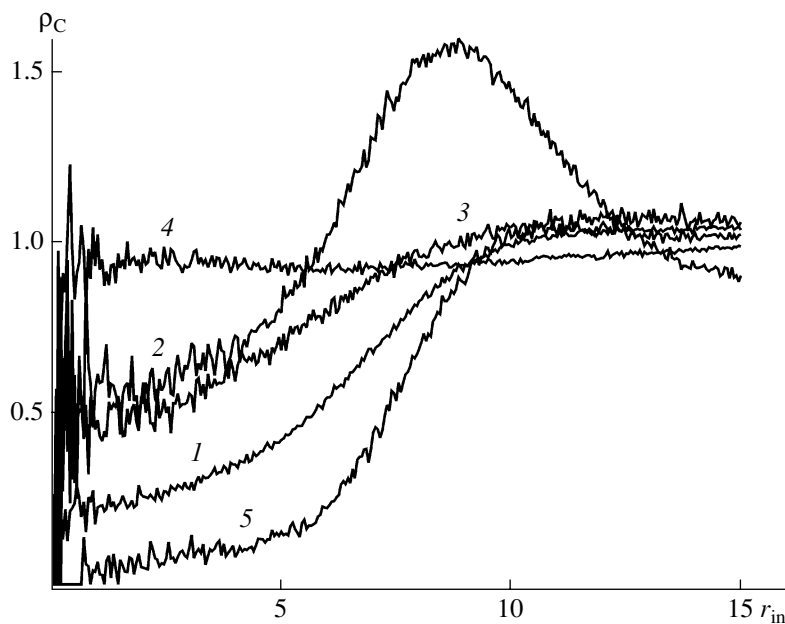


Рис. 3. Функции радиального распределения плотности ионов соли относительно центра инерции цепи при $T = 1.0$ для различных систем: 1 – (+4 –1), 2 – (+4 –4), 3 – (+4 –2), 4 – (+2 –2) и 5 – (+1 –1).

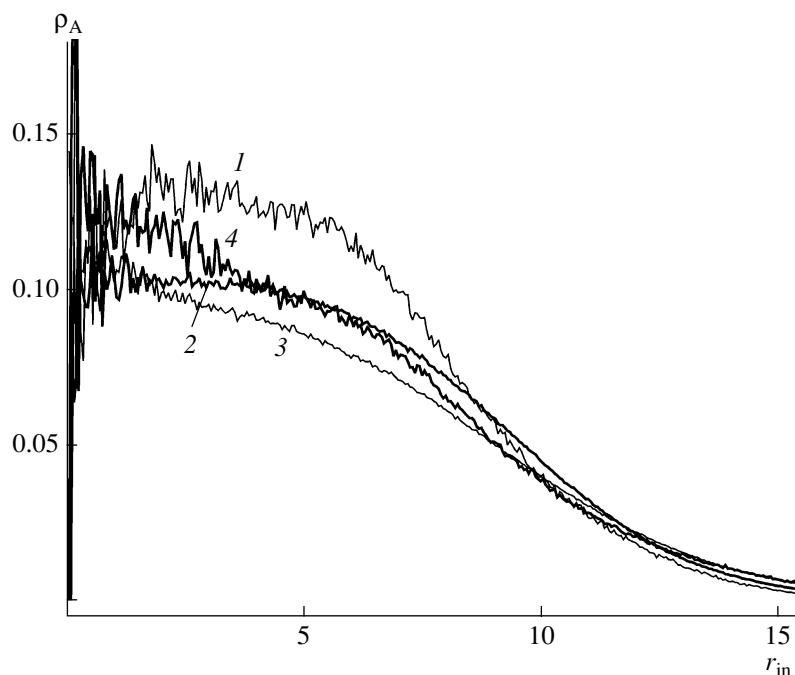


Рис. 4. Функции радиального распределения плотности мономерных звеньев типа А относительно центра инерции цепи при $T = 2.0$ для различных систем: 1 – (+4 –1), 2 – (+4 –4), 3 – (+4 –2) и 4 – (+2 –2).

Из сказанного выше следует, что наибольшее различие в поведении исследуемых систем проявлялось при температурах 1.0 и 2.0. Заметим, что максимальное значение размеров цепи наблюдалось при добавлении фонового электролита типа

(+4 –2), что, вероятно, можно объяснить значительным проникновением ионов соли внутрь макромолекулы и ростом электростатического вклада. Из функций радиального распределения частиц относительно центра инерции цепи видно,

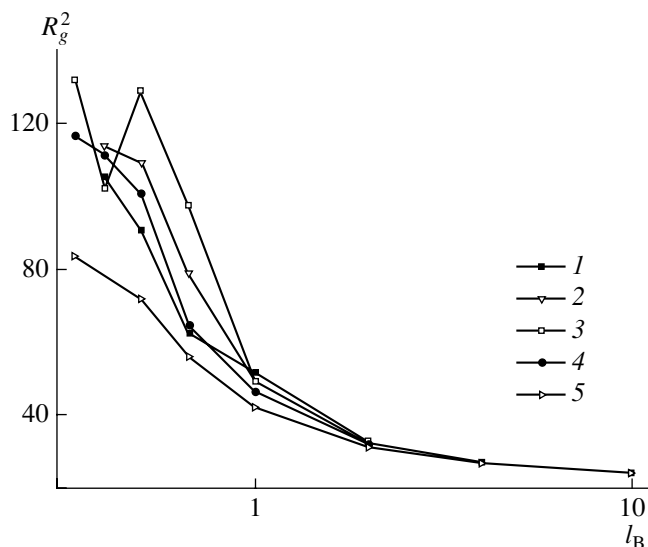


Рис. 5. Зависимость R_g^2 от длины Бьеррума для различных систем: 1 – (+4 –1), 2 – (+4 –4), 3 – (+4 –2), 4 – (+2 –2) и 5 – (+1 –1).

что конденсация соли происходит в случае фонового электролита типов (+4 –4) и (+4 –2); во всех остальных случаях частицы низкомолекулярного электролита попадают преимущественно во внешние части полиамфолитной глобулы.

Полученные результаты согласуются с работами других авторов [9, 12], показывающими, что при добавлении соли происходит набухание макромолекулы полиамфолита. Следует отметить, что ионы соли с валентностью больше единицы приводят к большему увеличению размеров цепи по сравнению с однозарядными ионами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты, выполненные методом стохастической динамики, для разбавленного раствора регулярного полиамфолита в присутствии фонового электролита показывают существенные изменения структурных свойств полиамфолита в зависимости от температуры и валентности ионов соли. Соответствующие заключения делаются из анализа функций радиального распределения плотностей мономеров и ионов соли относительно центра инерции макромолекулы. Найдено, что максимальное проникновение ионов соли в объем макромолекулы происходит при добавлении фонового электролита типа (+2 –2). Обнаружено, что наибольшее значение размера цепи наблюда-

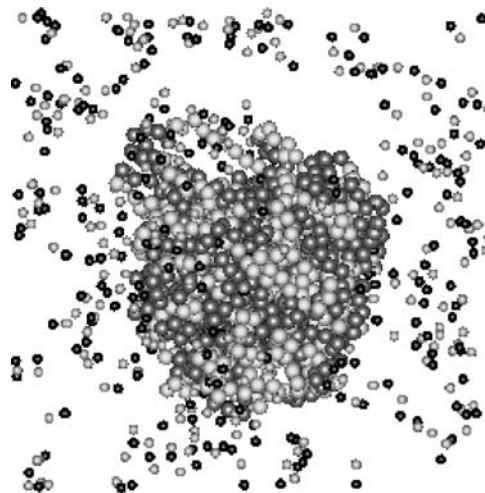


Рис. 6. “Мгновенная фотография” полиамфолита в присутствии ионов соли типа (+4 –4) при $T = 1.0$.

ется в системе в присутствии ионов соли типа (+4 –2). Для исследованного интервала температур ($1 \leq T \leq 2\epsilon/k_B$) конденсация ионов соли происходит в случае соли типов (+4 –4) и (+4 –2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barrat J.-L., Joanny J.-F.* // *Adv. Chem. Phys.* 1996. V. 94. P. 1.
2. *Oosawa F.* *Polyelectrolytes.* New York: Marcel Dekker, 1971.
3. *Kuhn P.S., Barbosa M.C.* // *Physica A.* 2005. V. 357. № 1. P. 142.
4. *Liu S., Ghosh K., Muthukumar M.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 3. P. 1813.
5. *Butler J.C., Angelini T., Tang J.X., Wong G.C.L.* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 92. № 2. P. 028301.
6. *Bloomfield V.A.* // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 1996. V. 6. № 3. P. 334.
7. *Касьяненко Н.А., Дьяконова Н.Е., Фрисман Э.В.* // *Молек. биология.* 1989. Т. 23. № 4. С. 975.
8. *Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2004. V. 42. № 19. P. 3513.
9. *Corpect J.-M., Candau F.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 6. P. 1333.
10. *Ohlemacher A., Candau F., Munch J.P., Candau S.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 16. P. 2747.

11. Tanaka M., Grosberg A.Yu., Tanaka T. // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 12. P. 4052.
12. Tanaka M., Grosberg A.Yu., Tanaka T. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 16. P. 8176.
13. Lund M., Jönsson B. // *Biophys. J.* 2003. V. 85. № 5. P. 2940.
14. Ibragimova G.T., Wade R.C. // *Biophys. J.* 1998. V. 74. № 6. P. 2906.
15. Carlsson F., Linse P., Malmsten M. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. № 38. P. 9040.
16. Kohn W.D., Kay C.M., Hodges R.S. // *J. Mol. Biol.* 1997. V. 267. № 4. P. 1039.
17. York D.M., Darden T.A., Pedersen L.G., Anderson M.W. // *Biochemistry*. 1993. V. 32. № 6. P. 1443.
18. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987.
19. Pollock E.L., Glosli J. // *Comput. Phys. Commun.* 1996. V. 95. № 2–3. P. 93.
20. Балашова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 3. С. 481.

Polyampholyte Solutions in the Presence of Salt Ions Having Different Valences: Computer Simulation

O. A. Balashova, A. S. Pavlov, and P. G. Khalatur

Tver State University, Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia

e-mail: balashovaolga@mail.ru

Abstract—The properties of dilute solutions of regular polyampholytes in the presence of a low-molecular-mass salt were studied by means of stochastic dynamics simulation. The number-average concentration of polymer units in solution did not exceed 0.038, a value that is below the coil overlap concentration at $N = 1024$. The effect of charge (valence) of ions of an added salt on the macromolecule size and distribution of the salt inside the polymer coil at different temperatures was considered. It was found that the condensation of salt ions over the temperature range examined ($1 \leq T \leq 2\epsilon/k_B$) takes place in the case of multiply charged systems of the (+4 –4) or (+4 –2) type. The maximal penetration of salt ions into the volume of the macromolecule was observed in the case of a (+2 –2) salt.

УДК 541.64:537.3

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТЖИГА ДОЗОВЫХ ЭФФЕКТОВ В РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2008 г. А. П. Тютнев*, Р. Ш. Ихсанов**, В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев*

*Московский государственный институт электроники и математики
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3/12

**Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский институт приборов”
140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

Поступила в редакцию 11.01.2007 г.

Принята в печать 04.06.2007 г.

Проведено численное моделирование дозовых эффектов в радиационной электропроводности полимеров и их отжига при комнатной температуре, используя для этой цели обобщенную модель Роуза–Фаулера–Вайсберга, учитывающую биполярность электронного транспорта носителей заряда и генерацию радиационных ловушек в процессе облучения. Показано, что объяснение ярко выраженного дозового эффекта, как и очень больших времен его отжига, невозможно без принятия во внимание радиационно-химического аспекта радиолиза. Установлено, что при разумном выборе параметра введения радиационных ловушек (свободных радикалов) можно добиться удовлетворительного согласия теоретического прогноза с опубликованными данными для ряда полимеров (ПС, ПЭТФ, ПЭНП, поливинилкарбазол), хотя отмечаются и определенные трудности. Подобного совпадения удастся достичь в условиях, когда все остальные параметры модели фиксированы и определены заранее из независимых экспериментов.

ВВЕДЕНИЕ

В наших предыдущих работах [1, 2] выполнен теоретический анализ радиационной электропроводности полимеров для случая как монополярной, так и биполярной проводимости, используя для этой цели модель Роуза–Фаулера–Вайсберга. Такие свойства радиационной электропроводности при непрерывном облучении, как ее немонотонная кинетика, значительное отличие кривых переходного тока при начальном и повторном облучении и необычно большие времена отжига дозовых эффектов (времена восстановления), а также отсутствие стационарного состояния получают естественное объяснение в рамках модели при учете образования радиационных ловушек, в качестве которых предположительно выступают макрорадикалы, стабилизирующиеся в облучаемом полимере.

В настоящей работе представлены результаты численных расчетов по влиянию предварительно-

го облучения на радиационную электропроводность полимеров при импульсном и непрерывном облучении, определены времена восстановления и проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Снижение нестационарной радиационной электропроводности полимеров после предварительного облучения является классическим примером дозового эффекта. Наведенная проводимость обычно регистрируется в режиме малого сигнала при длительности импульса излучения 0.1–1.0 мс, а полученные данные используются для определения параметров модели Роуза–Фаулера–Вайсберга. Количественной характеристикой дозового эффекта выступает величина ψ , равная отношению полезных сигналов в предварительно облученном и исходном полимере соответственно.

Полная система уравнений биполярной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, учитывающей образование радиационных ловушек в процессе облучения, приведена в работе [2]. Там же подробно

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32312).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

изложена и методика проведения численных расчетов.

В настоящей работе выбраны следующие базовые значения параметров основных носителей заряда, близкие к таковым для ПС [2–4]: дисперсионный параметр $\alpha = 0.3$, микроскопическая подвижность основных носителей заряда (в случае монополярной проводимости – электронов) $\mu_0 = 10^{-5}$ м²/В с, коэффициент бимолекулярной рекомбинации $k_r = 7 \times 10^{-14}$ м³/с, константа скорости захвата квазисвободных носителей заряда $k_c = 3.3 \times 10^{-15}$ м³/с, их время жизни в квазисвободном состоянии $\tau_0 = 3 \times 10^{-11}$ с (полная концентрация ловушек $M_0 = 10^{25}$ м⁻³) и частотный фактор $\nu_0 = 2 \times 10^7$ с⁻¹. Важный для теории параметр $\gamma = k_c/k_r = 0.047$ вместо традиционно принимаемого значения 0.014 (см. ниже).

Кроме того, считаем, что при мощности дозы $R_0 = 100$ Гр/с скорость объемной генерации носителей заряда $g_0 = 10^{22}$ м⁻³ с⁻¹ (что приблизительно соответствует радиационно-химическому выходу свободных зарядов 1.6 на 100 эВ поглощенной энергии в ПС в электрическом поле 5×10^7 В/м при комнатной температуре).

Предполагается, что скорость введения радиационных ловушек пропорциональна мощности дозы и равна λg_0 (как правило, $\lambda \ll 1.0$). Фактически параметр λ представляет собой отношение радиационно-химических выходов стабилизированных макрорадикалов и свободных зарядов. Гибелью радиационных ловушек и термическим освобождением захваченных ими носителей заряда пренебрегаем. Поскольку свободные радикалы одинаково эффективно акцептируют как электроны, так и дырки, можно считать $\lambda = \lambda'$ (соответствующие параметры неосновных носителей заряда в случае биполярной проводимости обозначены величиной со штрихом). Таким образом, задача сводится к определению (или оценке) радиационно-химического выхода свободных радикалов, стабилизирующихся в полимерной матрице при температуре облучения.

Степень биполярности $\zeta = \mu'_0/\mu_0$, при этом $k'_r/k_r = \zeta$, но $\tau'_0 = \tau_0$. Величины ζ и λ варьировали для нескольких значений дисперсионного параметра.

Рассмотрены два варианта постановки эксперимента [5, 6]. В первом из них регистрируют значение переходного тока в конце зондирующего импульса излучения длительностью 1 мс с мощностью дозы 10^3 Гр/с в исходном (γ_{re}) и облученном (γ'_{re}) полимере для различных интервалов времени t_a между окончанием предварительного облучения и прохождением зондирующего импульса, при этом

$$\Psi_p = \gamma'_{re}/\gamma_{re} \quad (1)$$

Заметим, что при рассмотрении зависимости $\Psi_p(D)$ для фиксированного времени t_a получаем дозовую кривую (D – доза предварительного облучения). Если же изучается зависимость $\Psi_p(t_a)$ при $D = \text{const}$, то налицо кривая восстановления или отжига.

Представляет интерес рассмотрение еще одного коэффициента восстановления Ψ_d , относящегося к радиационной электропроводности уже на этапе релаксации, например, при $t = 10$ мс (момент времени $t = 0$ соответствует началу импульса). Все сказанное выше относительно Ψ_p остается справедливым и для Ψ_d . Обычно $\Psi_d \leq \Psi_p$.

Во втором варианте рассчитывают кривые переходного тока для первого γ и повторного γ'_r облучения (в настоящей работе принято, что мощность дозы равна 100 Гр/с, а длительность 10^4 с) при изменении времени паузы t_a между ними (другими словами, речь идет только о кривых восстановления). Сравнивают значения обеих электропроводностей в момент времени t_m , отвечающий максимуму тока при первом облучении. Дозовый коэффициент в этом случае рассчитывают по формуле

$$\Psi_c = \gamma'_r(t_m)/\gamma_{rm} \quad (2)$$

Зависимость $\Psi_c(t_a)$ известна как кривая восстановления.

На практике получение отжиговой информации в полном объеме, т.е. определение кривых восстановления $\Psi_p(t_a)$ и $\Psi_c(t_a)$, крайне затруднительно. Поэтому обычно исследуют восстановление образца полимера, получившего определенную дозу, в зависимости от времени отжига в тех или иных условиях, используя общепринятое

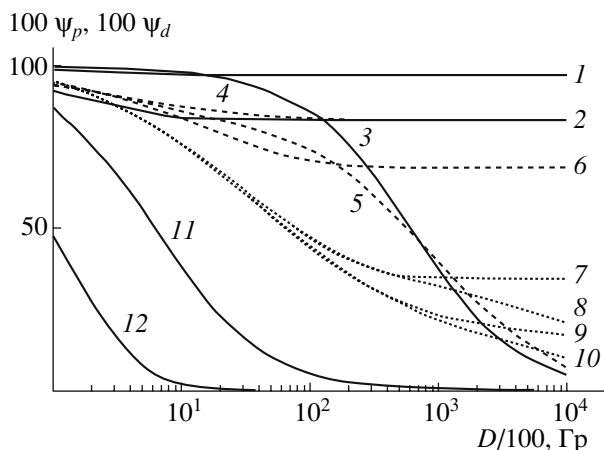


Рис. 1. Расчетные дозовые кривые $\psi_p(D)$ (1, 3–11) и $\psi_d(D)$ для $t = 10$ мс (2, 12), $\alpha = 0.5$ (1–3, 11, 12), 0.3 (4–6) и 0.1 (7–10); $\zeta = 0$ (1, 2, 6, 9, 10), 1.0 (3, 11, 12) и 0.01 (4, 5, 7, 8); $\lambda = 0$ (1, 2, 4, 6, 7, 9), 0.01 (3, 5, 8, 10) и 1.0 (11, 12). Длительность зондирующего импульса 1 мс.

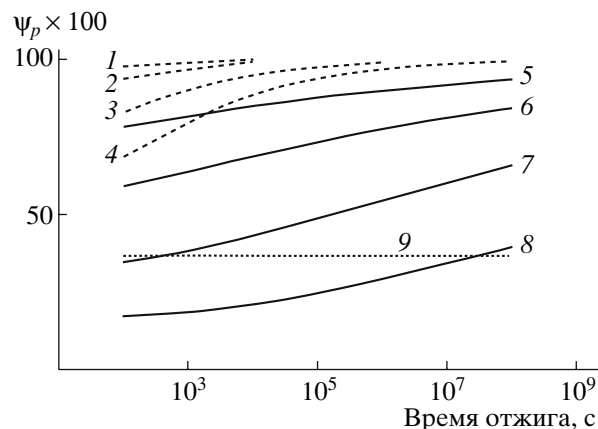


Рис. 2. Расчетные кривые восстановления для импульсного облучения $\alpha = 0.3$ (1–4), 0.1 (5–8) и 0.5 (9); $\zeta = 1.0$ (1, 5, 9), 0.1 (2, 6), 0.01 (3, 7) и 0 (4, 8); $\lambda = 0$ (1–8) и 0.001 (9).

определение коэффициента восстановления, или отжига

$$\theta = (\psi_e - \psi_i) / (1 - \psi_i) \quad (3)$$

Здесь ψ_i и ψ_e – начальное и конечное значения дозовых коэффициентов, относящихся к импульсному или непрерывному облучению соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлены зависимости $\psi_p(D)$ и $\psi_d(D)$. Различные дозы набраны путем изменения времени облучения полимера с мощностью дозы 100 Гр/с ($t_a = 100$ с). При расчете кривых восстановления (рис. 2) доза предварительного облучения фиксирована и равна 10^6 Гр. Следует иметь в виду, что для соответствующих параметров полимера конечная точка дозовой зависимости совпадает с начальной для кривой восстановления. Например, для кривых 9 (рис. 1) и 8 (рис. 2) это значение составляет 0.17.

Анализ расчетных данных позволяет сделать ряд выводов. В отсутствие генерации радиационных ловушек ($\lambda = 0$) дозовый эффект полностью обратим и сильно зависит от значения дисперсионного параметра. Для $\alpha \geq 0.3$ о проявлении дозового эффекта можно говорить только в монопо-

лярных полимерах ($\zeta = 0$), поскольку наличие даже слабой биполярности резко снижает величину эффекта.

Для меньших значений α дозовая чувствительность радиационной электропроводности значительно возрастает, особенно для $\alpha \leq 0.1$. Так, для кривой 7 на рис. 1 параметр ψ_p снижается до 0.34 даже в биполярном случае, если только доза превышает 10^5 Гр. Соответствующая кривая восстановления (рис. 2, кривая 7) сильно затянута и за время 10^7 с параметр ψ_p увеличивается от 0.34 до 0.60 ($\theta \approx 39\%$). Отличительной особенностью дозовых кривых является их выход в пределе больших доз на плато, величина которого определяется параметрами α и ζ (рис. 1, кривые 1, 2, 4, 6 и 7, для кривой 9 подобный выход только намечается).

Ситуация заметно изменяется при учете генерации радиационных ловушек. Теперь сильный и стабильный дозовый эффект наблюдается независимо от значений α и ζ . Проявление этого эффекта наиболее драматично в биполярном полимере с высоким значением дисперсионного параметра, особенно если параметр λ достаточно велик (рис. 1, кривые 3, 5, 11, 12). Теперь дозовое плато исчезает, а ψ с набором дозы стремится асимптотически к нулю. Времена восстановления становятся астрономически большими (рис. 2, кривая 9), и говорить об отжиге дозовых эффектов при комнатной температуре уже не приходится. Для этой кривой ψ_p вообще не изменяется за время отжига 10^8 с, составляя ~ 0.365 , хотя для нее

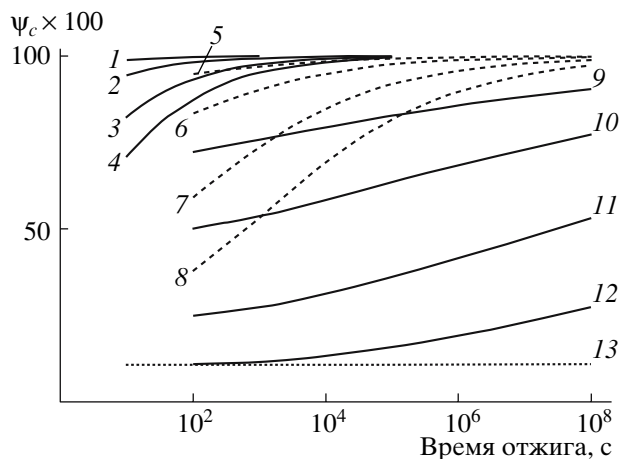


Рис. 3. Расчетные кривые восстановления для ступенчатого облучения $\alpha = 0.5$ (1–4, 13), 0.3 (5–8) и 0.1 (9–12); $\zeta = 1.0$ (1, 5, 9, 13), 0.1 (2, 6, 10), 0.01 (3, 7, 11) и 0 (4, 8, 12); $\lambda = 0$ (1–12) и 0.01 (13).

подвижность электронов и дырок равна ($\zeta = 1.0$), дисперсионный параметр достаточно велик ($\alpha = 0.5$), а скорость введения радиационных ловушек, наоборот, достаточно мала ($\lambda = 10^{-3}$).

С другой стороны, при $\alpha \leq 0.1$ влияние радиационных ловушек в значительной мере ослабляется и проявляется только с набором очень больших доз порядка 10^5 Гр, опять же устранив дозовое плато и устремляя ψ_p к нулю в пределе больших доз. Однако начальное, почти трехкратное снижение ψ_p обусловлено в первую очередь уже особенностями энергетического распределения исходных (биографических) ловушек (рис. 1, кривые 7–10). Кривые 8 и 10 подчеркивают важность учета биполярности при малых значениях дисперсионного параметра.

Характер кривых восстановления при непрерывном облучении (рис. 3) в целом подобен ранее рассмотренному случаю импульсного облучения, причем при $\lambda = 0$ ($t_a = \text{const}$) параметр ψ_p всегда несколько больше ψ_c (естественно, для равных доз облучения). Повышенные значения $\alpha \geq 0.3$ обеспечивают достаточно малые времена восстановления, к тому же дополнительно уменьшающиеся с ростом биполярности транспорта.

Как и раньше, генерация радиационных ловушек делает эти времена действительно большими (дни и недели при комнатной температуре), тем самым придавая удивительную устойчивость дозовым эффектам. Для параметров модели, соот-

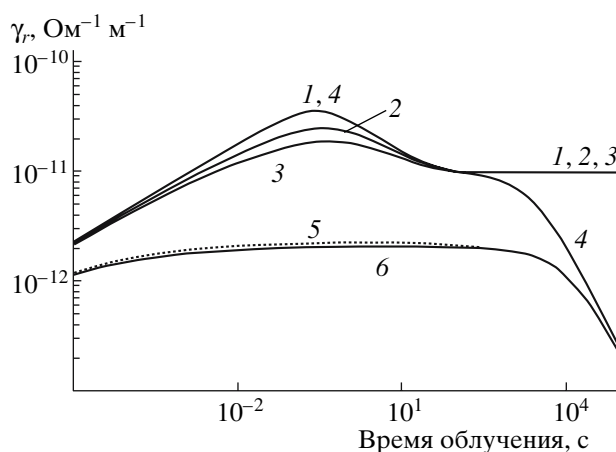


Рис. 4. Кривые переходного тока при ступенчатом облучении длительностью 10^5 с (мощность дозы 10^2 Гр/с). $\alpha = 0.3$, $\zeta = 0$ и $\lambda = 0$ (1–3) и 0.001 (4–6). Первое (1, 4) и повторное (2, 3, 5, 6) облучение. Длительность отжига 10^4 (2), 10^3 (3), 10^6 (5) и 10^2 с (6). Если степень восстановления для кривой 2 за время 10^4 с составила 35%, то для кривой 5 она не превысила и 0.7% за время отжига, в 100 раз большее.

ветствующих кривой 9 на рис. 2, отжиг отсутствует и в рассматриваемом случае (рис. 3, кривая 13, $\psi_c = 0.105$). Данные рис. 4 и 5 наглядно иллюстрируют сказанное выше.

В отсутствие генерации радиационных ловушек наблюдается заметное восстановление за времена отжига порядка нескольких часов, хотя с учетом их образования даже за 10 дней θ не достигает и 1% (рис. 4). Как следует из рис. 5, снижение дозы от 10^6 до 3×10^3 Гр значительно сокращает времена восстановления. Теперь при времени отжига 10^6 с (переход от кривой 3 к кривой 2) параметр θ становится равным 31%, что находится в разительном контрасте с данными предыдущего рисунка (кривые 5 и 6).

Снижение ψ в результате предварительного облучения полимера (дозовая кривая) и переходного тока после прохождения максимума обусловлено одной и той же причиной, а именно набором дозы. Представляет интерес сравнить эти два проявления дозового эффекта количественно. Однако при проведении такого сравнения следует иметь в виду некоторый произвол в выборе условий определения дозовой кривой.

На рис. 6 приведены результаты подобного сравнения расчетных кривых $\psi_p(D)$ опять же с

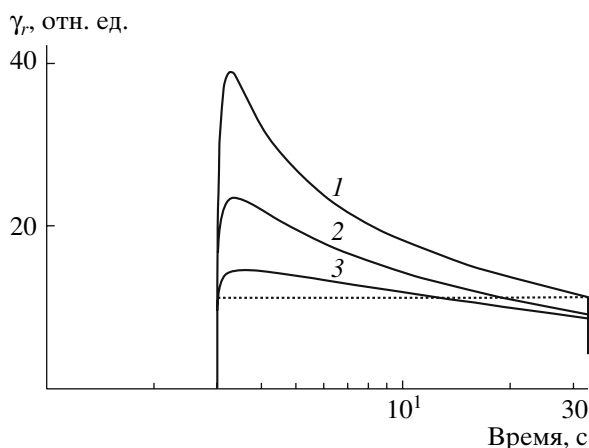


Рис. 5. Кривые переходного тока при ступенчатом облучении длительностью 30 с (мощность дозы 10^2 Гр/с) для первого (1) и повторного (2, 3) облучения (длительность паузы 10^6 и 10^2 с соответственно). $\alpha = 0.3$, $\zeta = 0$ и $\lambda = 0.04$. При дозе облучения 3×10^3 Гр (3) максимум тока при повторном облучении превысил конечное значение при первом облучении на 14% от значения в максимуме. Дальнейший отжиг за время 10^6 с (кривая 2) привел к заметному восстановлению ($\theta \approx 31\%$).

расчетными и нормированными кривыми переходного тока $\gamma_r(t)/\gamma_{rm}$ первого облучения, представленными в виде функции дозы, набранной после прохождения максимума. Качественное подобие кривых налицо. Из рисунка видно, что дозовые кривые охватывают кривую проводимости. Вполне возможно, что путем соответствующего выбора длительности импульса или времени регистрации можно добиться их приемлемого совпадения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанная нами программа численного анализа радиационной электропроводности полимеров, дозовых эффектов и их отжига на базе модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, учитывающей как биполярность транспорта носителей заряда, так и образование глубоких радиационных ловушек, позволяет достаточно корректно интерпретировать экспериментальные результаты. К сожалению, большинство данных получено до 1986 г., т.е. до выхода работы [7], в которой было продемонстрировано, насколько эффективно использование этой модели для анализа дозовых эффектов и их отжига. Пробные расчеты выполнены только для одного набора параметров ($\alpha = 0.5$,

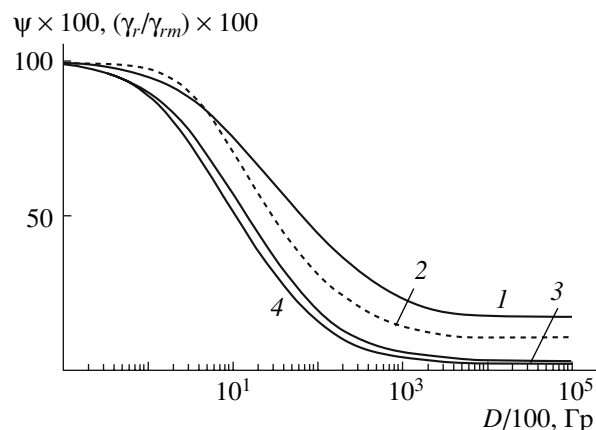


Рис. 6. Сравнение дозовых кривых (1, 3, 4) с зависимостью γ_r/γ_{rm} (2), рассматриваемой как функция дозы, набранной после прохождения максимума. Длительность зондирующего импульса 1 мс, время регистрации сигнала 1 (1), 2 (2) и 10 мс (3). $\alpha = 0.1$, $\zeta = 0$, $\lambda = 0$.

$\nu_0 = 10^4$ с $^{-1}$) в приближении монополярной проводимости ($\zeta = 0$) для трех значений λ (10^{-3} , 10^{-2} и 0.1). Кроме того, $g_0 = 10^{21}$ м $^{-3}$ с $^{-1}$, длительность облучения 10 4 с, а t_a изменяли в пределах (3×10^2)–(9×10^4) с. Программа счета, предложенная в работе [7] и предназначенная для использования на ЭВМ БЭСМ-6, не получила, однако, широкого распространения в лабораторной практике. Расчеты по новой программе полностью подтвердили старые результаты (с точностью до 0.1%).

Численный анализ обобщенной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга показывает, что три основных параметра определяют общие закономерности дозовых и отжиговых эффектов в радиационной электропроводности полимеров, а именно дисперсионный параметр α и два коэффициента λ и ζ , характеризующие скорость введения радиационных ловушек и биполярность транспорта соответственно. Отсутствию заметных дозовых эффектов и их быстрому отжигу способствуют повышенные значения α (≥ 0.4) и ζ (≥ 0.01), при этом именно учет образования радиационных ловушек позволяет понять причину сильной дозовой чувствительности радиационной электропроводности в данном случае. И, наоборот, при малых α (≤ 0.2) и ζ (≤ 0.001) дозовые эффекты, как и времена отжига, особенно велики, а влияние радиационных ловушек несколько смягчается.

Имеющиеся в литературе данные по дозовым эффектам и их отжигу носят крайне ограниченный и несистемный характер. Такое обстоятельство сильно затрудняет сравнение теории с экспериментом, как и то обстоятельство, что надежные данные по коэффициентам ζ и λ практически отсутствуют. Тем не менее, даже в такой ситуации анализ имеющихся экспериментальных данных представляет определенный интерес, хотя бы в свете прояснения программы будущих исследований.

Подобный анализ целесообразно начать с рассмотрения вопроса о влиянии дозы на малосигнальные кривые переходного тока при импульсном (0.1–1 мс) облучении. Это тем более оправдано, поскольку в середине 80-х годов нами выполнена обширная программа экспериментальных исследований по данной тематике, так и не получившая удовлетворительного объяснения [8].

Для нас наиболее важны данные для полимеров со свободно-зарядовым механизмом радиационной электропроводности. Особенно чувствительным к облучению является ПЭТФ ($\alpha \approx 0.05$ при $t \geq 1$ мс), несколько менее чувствительным – ПС (≈ 0.2 – 0.3) [6, 8], что в целом согласуется с выводами теории. Действительно, именно у ПЭТФ дисперсионный параметр наименьший в области больших времен. Однако тот факт, что и поливинилкарбазол ($\alpha \geq 0.5$) обнаружил дозовую зависимость, близкую к ПС, является уже удивительным. Не менее удивительно и поведение полипиромеллитимида ($\alpha \approx 0.25$) [8], у которого дозовый эффект вообще не обнаружен. Во всех упомянутых полимерах отжиг в вакууме при комнатной температуре длительностью порядка 1 ч вообще не сопровождается каким-либо восстановлением ($\theta \approx 0$).

Если поведение поливинилкарбазола еще можно объяснить генерацией радиационных ловушек, то в случае полипиромеллитимида необходимо, наоборот, полностью пренебречь их образованием, а также считать его биполярным ($\zeta \geq 0.1$). Оба требования достаточно проблематичны, поскольку, судя по высокой радиационной стойкости ПС и полипиромеллитимида, можно ожидать, что параметр λ у них не должен сильно отличаться. Известно, что оба полимера обладают дырочной проводимостью. Поэтому ситуация

с полипиромеллитимидом остается в значительной степени неопределенной.

Умеренно низкая дозовая чувствительность ПЭНП ($\psi_p = 0.6$ для D порядка 10^6 Гр [8]), полимера с высоким значением α и $\zeta \approx 1.0$, опять же может быть объяснена образованием радиационных ловушек ($\lambda = 0.05$ [1]).

Обсудим теперь данные, относящиеся к непрерывному облучению [4, 9]. Времена восстановления в облученных полимерах достаточно велики, а с повышением дозы они еще более возрастают. Кроме того, среда (вакуум или воздух) имеет в некоторых из них решающее значение, как это имеет место, например, в ПС. Так, если при отжиге в течение 1 ч в вакууме $\theta \approx 0.14$, то на воздухе $\theta \approx 0.75$. Далее, с ростом дозы θ закономерно снижается. При отжиге облученного полимера при 347 К на воздухе в течение 2 ч получены следующие данные: в ряду доз 4.4×10^3 , 2.2×10^4 и 6.5×10^5 Гр значения параметра θ составили ≈ 1.0 , 0.35 и 0.2 соответственно. Похоже, что именно эта ситуация реализуется и в ПВК. Согласно эксперименту, $\theta \approx 0.2$ (ПВК, доза 1.8×10^4 Гр, $t_a = 80$ мин) [4, 9].

По всей видимости, быстро обратимый зарядовый аспект радиолиза все-таки проявляется при малой дозе облучения (рис. 5). Однако с ее дальнейшим увеличением роль медленно обратимого радиационно-химического аспекта быстро возрастает, ожидаемого запределивания дозового эффекта так и не происходит, а времена отжига значительно удлиняются, поскольку теперь они контролируются не бимолекулярной рекомбинацией носителей заряда, а кинетикой исчезновения макрорадикалов, которая может быть и очень затянута.

В работах [2–4] для описания нестационарной радиационной электропроводности ПС использованы два набора значений параметров k_c и M_0 , обеспечивающих $\tau_0 = 3 \times 10^{-11}$ с. Подобный подход гарантирует как инвариантность результатов расчета при импульсном воздействии, так и постоянство величин γ_{rm} и t_m при непрерывном облучении. Однако стационарное значение радиационной электропроводности $\tilde{\gamma}_r$ или отношение $\gamma_{rm}/\tilde{\gamma}_r$, важные для описания дозовых эффектов в последнем случае, уже претерпят изменения. По-

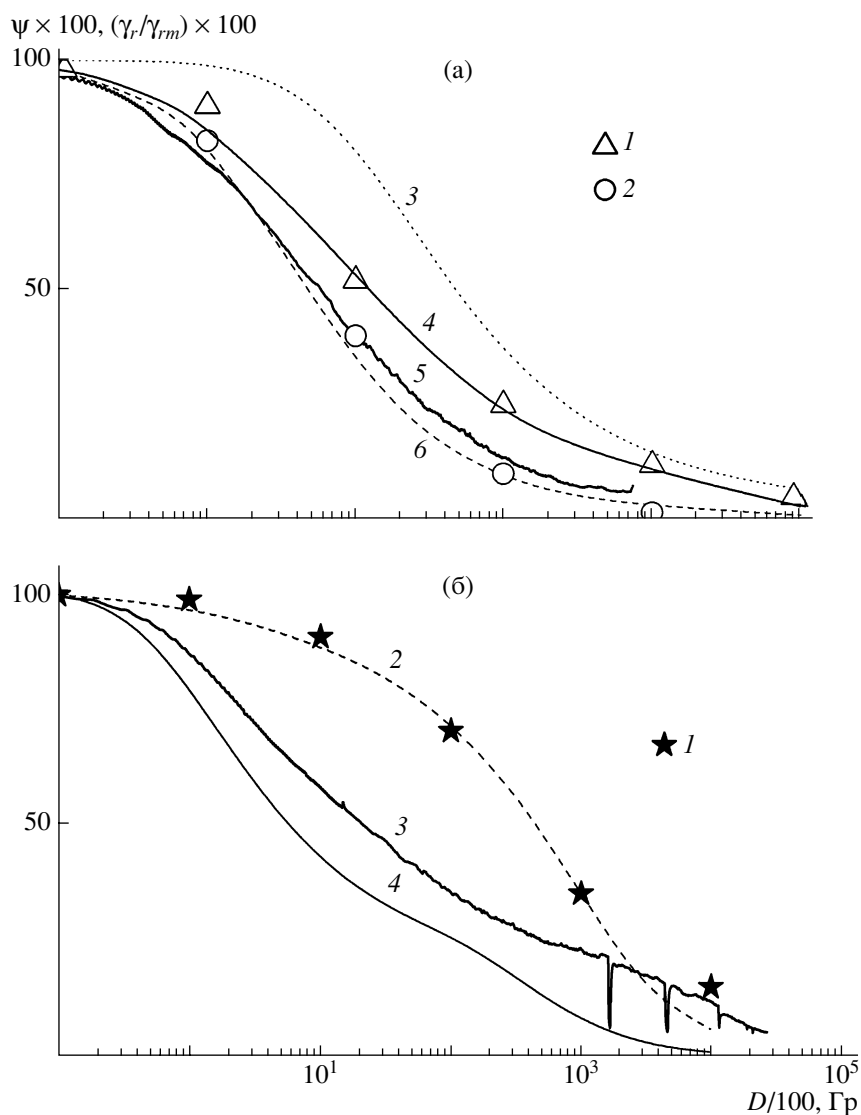


Рис. 7. Сравнение дозовых кривых с зависимостью γ_r/γ_{rm} , рассматриваемой как функция дозы, набранной после прохождения максимума для ПЭТФ (а) и ПС (б), как и на рис. 6. а – Дозовые зависимости при импульсном зондировании (1, 2, 4, 6) и кривые переходного тока при непрерывном облучении (3, 5). 1, 2, 5 – эксперимент, 3, 4, 6 – расчет. $\zeta = 0$ и $\lambda = 0.01$. Длительность зондирующего импульса 3 (1), 0.3 (4) и 0.1 мс (6); время регистрации сигнала 3 (1, 6) и 0.3 мс (2, 4). Для зондирующего импульса $\alpha = 0.3$. При непрерывном облучении (набор дозы) $\alpha = 0.05$ (3, 6) или 0.15 (4). Данные для кривых 1 и 2 заимствованы из работы [11], для кривой 5 – из работы [4]. б – Дозовые зависимости при импульсном зондировании (1, 2) и кривые переходного тока при непрерывном облучении (3, 4). 1, 3 – эксперимент, 2, 4 – расчет. $\alpha = 0.3$, $\zeta = 10^{-3}$ и $\lambda = 10^{-2}$. Длительность зондирующего импульса и время регистрации сигнала 0.3 мс (1, 2). Данные для кривой 1 заимствованы из работы [11], для кривой 3 – из работы [4].

этому при проведении расчетов с целью сравнения теории с экспериментом в ПС применены оба набора параметров (рис. 7 и 8).

На рис. 7 видно, что достаточно точное описание как кривых переходного тока, так и дозовых зависимостей для ПЭТФ и ПС вполне возможно (для расчетов использованы данные работы [4], дополненные подгоночными значениями пара-

метров λ и ζ), хотя этот вопрос заслуживает более детального рассмотрения.

Уже в ходе выполнения настоящих исследований получен ряд интересных результатов для ПС (рис. 8). Образец полимера облучали дозой 6.3×10^4 Гр за 100 с в вакууме. Зафиксированный дозовый эффект достаточно велик ($\psi_p = 2.3$, а

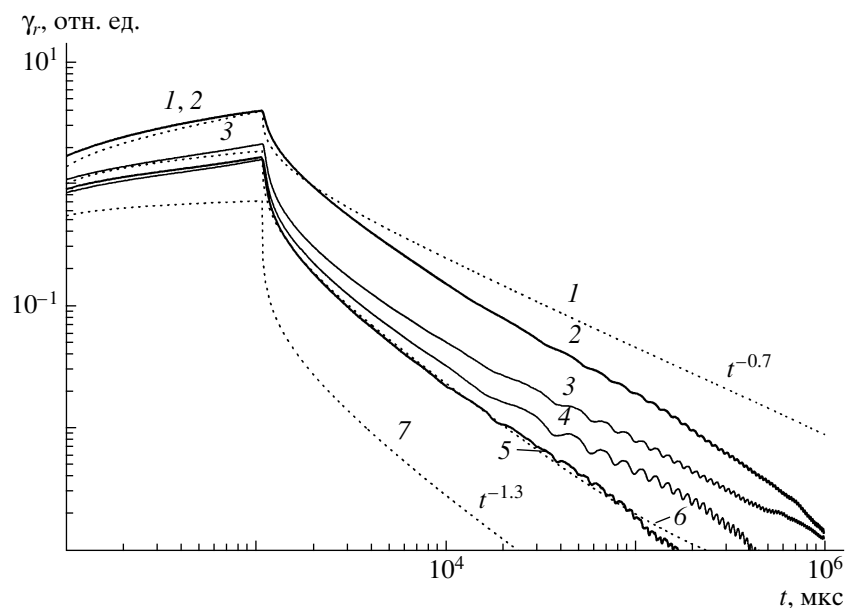


Рис. 8. Сравнение расчетных кривых переходного тока (1, 6, 7) с экспериментальными (2–5) для ПС при импульсном облучении в режиме малого сигнала. 1, 2 – исходный полимер, 3–7 – полимер, облученный дозой 6.3×10^4 (3–6) и 3×10^5 Гр (7). $\alpha = 0.3$, $\zeta = 10^{-2}$ и $\lambda = 1.1 \times 10^{-2}$. Регистрация сигнала после выдержки образца в течение 7 суток в вакууме и дополнительно 2 ч на воздухе (3), 7 суток (4) или 100 с (5, 6) в вакууме.

$\psi_d = 6.8$ для $t = 10$ мс). Примечательно, что за 7 суток отжига в вакууме произошел лишь незначительный отжиг образца (кривая 4), хотя всего за 2 ч последующего пребывания на воздухе (кривая 3) наблюдали значительно большее восстановление. Используемые параметры подгонки достаточно хорошо воспроизводят форму кривой переходного тока на этапе возгорания и несколько хуже на этапе спада (рассчитанное значение $\psi_p = 2.0$ почти на 15% меньше экспериментального). Расхождение теории и эксперимента для исходного ПС в последнем случае обусловлено, скорее всего, влиянием затянутости процесса геминальной рекомбинации, заметно снижающей кажущееся значение дисперсионного параметра (с 0.3–0.35 до 0.15–0.22), как отмечено в работе [10].

Дополнительно укажем и на то, что расчетное значение приведенной радиационной электропроводности в конце импульса излучения 9.13×10^{-14} Ф/(м Гр) почти в 2 раза ниже экспериментального (1.7×10^{-13} Ф/(м Гр)), что опять же свидетельствует в пользу несколько большей величины дисперсионного параметра в ПС, например, 0.35 [3]. Примечательно, что теория предсказывает выход кривой спада на асимптотическую форму $j \propto t^{-1.3}$ при дозе облучения 3×10^5 Гр, на-

чиная с времен порядка 10 мс (кривая 7), в то время как при меньшей дозе 6.3×10^4 Гр спад тока ближе к закону $j \propto t^{-1.0}$ (кривые 5 и 6) в полном соответствии с теоретическим прогнозом.

Обсудим теперь кратко двухловушечную модель Гросса [5, 12, 13], предложенную для описания немонотонной кинетики радиационной электропроводности, впервые наблюдавшейся именно этой группой исследователей. Считается, что в полимерах при длительном облучении все же достигается стационарное состояние. Максимальная мощность дозы в цитируемых работах составляет только 2.2 Гр/с, так что набранная доза за время облучения (~1 ч) не превышает 0.8×10^4 Гр.

Предполагается, что основные носители заряда (дырки) в проводящем состоянии имеют постоянную подвижность μ (2×10^{-14} м²/В с), обусловленную присутствием мелких ловушек, параметры которых не конкретизируются. Дополнительно вводятся два уровня захвата, концентрации которых (10^{26} и 8×10^{15} м⁻³) и времена термического освобождения дырок с которых (20 и 3×10^6 с) сильно различаются. Тем не менее предполагается, что время захвата дырок на каждый из этих уровней одно и то же (7 с).

Модель Гросса неплохо описывает общую форму кривых переходного тока: прохождение тока через максимум, его последующее снижение в 4–6 раз и выход на стационарное значение, а также чрезвычайно большие времена восстановления (порядка нескольких суток). Некоторая искусственность модели налицо. Ее существенным недостатком является то, что время достижения максимума практически не зависит от мощности дозы, составляя около 10 с, хотя в действительности эта зависимость ярко выражена.

Вопрос о влиянии продуктов радиолитического распада на радиационную электропроводность органических веществ имеет давнюю историю. Еще в 60–70-е годы было установлено, что свободные радикалы эффективно акцептируют как электроны, так и дырки. Радиационно-химический выход радикалов составляет при температуре жидкого азота величину порядка 1–5 на 100 эВ поглощенной энергии [14]. Так, в работе [15] сообщается, что при радиолитическом расходе гептана (77 К) доза 5×10^5 Гр приводит к образованию 1.5×10^{26} м⁻³ радикалов. Анализ корреляции кинетики уменьшения радиационной проводимости с кинетикой накопления радикалов позволил оценить концентрацию исходных (биографических) ловушек $\approx 10^{26}$ м⁻³.

При облучении полимеров при комнатной температуре радиационно-химический выход радикалов уже заметно ниже единицы. Стабилизирующиеся радикалы неустойчивы, и с течением времени их число продолжает уменьшаться. Учет этого обстоятельства приведет к некоторому сокращению расчетных времен восстановления полимеров, получивших большие дозы ($\geq 10^5$ Гр). Однако теоретическая оценка такого эффекта затруднительна, поскольку неясно, каким образом описать кинетику гибели заполненных радикалов (она будет определена более затянутой по сравнению со свободными) и какова судьба освободившихся носителей заряда.

Дальнейший прогресс в обсуждаемой области связан с проведением дополнительных испытаний нескольких модельных полимеров по специально разработанной программе, включающей в себя детальное изучение зависимости $\theta(t_d)$ для нескольких доз предварительного облучения при проведении отжига как в вакууме, так и на воздухе.

Естественно, что здесь нет никакой уверенности в том, что при этом будет достигнуто удовлетворительное совпадение расчетных данных с экспериментальными, поскольку кинетика распада радиационных ловушек (в первую очередь, макрорадикалов) в модель не заложена. Наблюдаемое расхождение теории с экспериментом в части времен отжига следует сопоставить с известными из литературы данными по временам жизни макрорадикалов, что в свою очередь, может послужить основанием для установления природы радиационных ловушек.

Предложенный нами подход к анализу радиационной электропроводности во всей ее многогранности представляется вполне логичным. Действительно, в основу интерпретации данных по дозовому эффекту и его отжигу положена модель Роуза–Фаулера–Вайсберга, удачно зарекомендовавшая себя при анализе закономерностей нестационарной радиационной электропроводности при малосигнальном импульсном облучении, по результатам которого и определяются параметры модели того или другого полимера.

Далее теория распространена на случай биполярного транспорта. Полученные результаты существенно изменяют наши представления относительно хода кривых переходного тока при непрерывном облучении. Однако настоящий прорыв теории связан с учетом радиационно-химического аспекта радиолитического распада (в первую очередь с образованием в облучаемом полимере свободных радикалов). Это обстоятельство существенно ослабляет роль неосновных носителей заряда, позволяя в ряде случаев ограничиться приближением монополярного транспорта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2015.
2. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1279.
3. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 1971.
4. Тютнев А.П., Саенко В.С., Смирнов И.А., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 364.

5. Gross B., Faria R.M., Ferreira G.F.L. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 2. P. 571.
6. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Akkerman A.F. // Phys. Status Solidi. A. 1982. V. 73. № 1. P. 81.
7. Mingaleev G.S., Tyutnev A.P., Gerasimov B.P., Kulchitskaya I.A. // Phys. Status Solidi. A. 1986. V. 93. № 1. P. 251.
8. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Abramov V.N., Sichkar V.P., Karpechin A.I., Pozhidaev E.D., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi. A. 1985. V. 89. № 2. P. 311.
9. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
10. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 8. С. 61.
11. Tyutnev A.P., Mingaleev G.S., Saenko V.S., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 79. № 2. P. 651.
12. Gross B., Seggern H., Berkley D.A. // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 79. № 2. P. 607.
13. Filho R.G., Gross B. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 11. P. 5476.
14. Франкевич Е.Л. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.
15. Яковлев Б.С., Франкевич Е.Л. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 6. С. 1327.

Numerical Simulation of Annealing of Dose Effects in Radiation-induced Conductivity of Polymers

A. P. Tyutnev^a, R. Sh. Ikhsanov^b, V. S. Saenko^a, and E. D. Pozhidaev^a

^a Moscow State Institute of Electronics and Mathematics,
Trekhsvyatitel' skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia

^b Research Institute of Instrumentation,
promzona Turaevo 8, Lytkarino, Moscow oblast, 140080 Russia
e-mail: aptyutnev @yandex.ru

Abstract—Numerical simulation of dose effects in radiation-induced conductivity in polymers and of room-temperature annealing these effects was performed in the formalism of the generalized Rose–Fowler–Vaisberg model, which allows for bipolar electron transport of charge carriers and for generation of radiation-induced traps. It was shown that neither the distinct dose effect nor its long annealing time, can be explained unless the radiation-chemical aspect of irradiation is taken into account. It was found that satisfactory fit of theoretical prediction to published data for a number of polymers (PS, PET, LDPE, polyvinylcarbazole) can be achieved in the case of reasonable choice of the parameter for the injection of radiation-induced traps (free radicals), although certain difficulties are met. This coincidence is attainable providing that the other parameters of the model are fixed and their values have been determined in independent experiments.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 2, с. 342–348

УДК 541(64+14):535.3

ПОЛИМЕРНЫЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ¹

© 2008 г. А. С. Сонин, Н. А. Чурочкина, А. В. Казначеев

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 20.02.2007 г.

Принята в печать 27.08.2007 г.

Получен композиционный материал – жидкокристаллический гель, полученный полимеризацией диметакрилата дифенилолпропана в присутствии коммерческого нематического жидкого кристалла ЖК-1277 (94.3 мас. %). Полимеризацию осуществляли УФ-излучением. Показано, что под действием электрического напряжения изменяется рассеяние и двулучепреломление образцов. Найдено, что критическое поле электрооптического эффекта равно 2 В, время включения эффекта 9 мс (уменьшается при увеличении напряжения), время выключения 6 мс (не зависит от напряжения). Полученный материал может быть использован в устройствах управления оптическим излучением.

Хорошо известно, что жидкие кристаллы сейчас широко применяют в устройствах отображения оптической информации – различного рода индикаторах, дисплеях и т.д. Не так широко, но так же эффективно, жидкие кристаллы используются в устройствах для управления оптическим излучением – низкочастотных модуляторах, аттенюаторах, девиаторах и коммутаторах световых пучков. Однако во всех случаях основным недостатком жидких кристаллов является их жидкостная реология. Поэтому уже в течение последних 20 лет во многих странах прилагаются усилия для создания материалов, как минимум сохраняющих удивительные оптические и электрооптические свойства жидких кристаллов, но лишенных их реологических недостатков. Одним из направлений этих поисков является разработка ЖК-

композиатов, в которых матрицей являлся бы полимер, а рабочим веществом – жидкий кристалл. На этом пути достигнуты определенные успехи [1–3].

Наиболее перспективными сегодня считаются ЖК-композиаты, получившие название ЖК-гели или иначе жидкие кристаллы, стабилизированные полимерной сеткой. Такие композиаты в западной литературе называют Polymer Network Liquid Crystal (PNLC). Полимерную матрицу этих гелей можно представить в виде сетки, в ячейках которой находится нематический жидкий кристалл. В зависимости от соотношения полимер-нематик и величины интенсивности УФ-излучения в процессе полимеризации формируются ячейки с разными размерами. Так, например, при соотношении полимер : ЖК = 1 : 1 и величине интенсивности УФ-излучения порядка 5–10 мВт/см² образуются ячейки с размером меньше одного микрона [1–3]. Ориентация поля ЖК-директора в каждой ячейке имеет свое случайное направление, и материал сильно рассеивает падающий

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-01-00666а).

E-mail: son@ineos.ac.ru (Сонин Анатолий Степанович), kazna@ineos.ac.ru (Казначеев Анатолий Викторович).

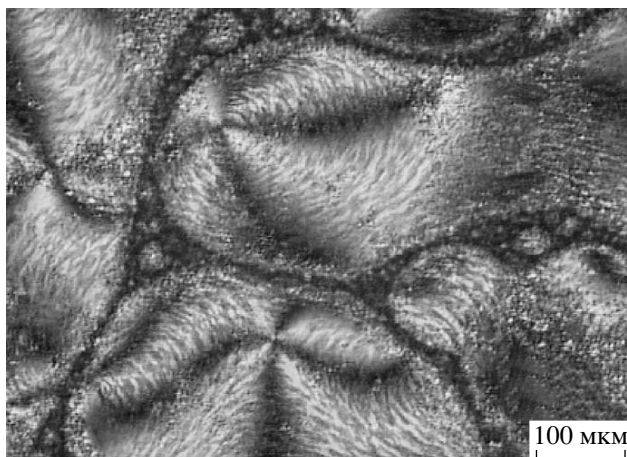


Рис. 1. Микрофотография неориентированного образца ЖК-геля второго типа (PNLC-2).

свет. При приложении электрического напряжения образец просветляется. Оптические свойства таких гелей (их называют гели первого типа, PNLC-1) аналогичны свойствам классических ЖК-композиов, которые в западной литературе называют Polymer Dispersed Liquid Crystal (PDLC).

Гели второго типа (PNLC-2), образующиеся при соотношении полимер : нематик = 0.1 : 1.0 и величине интенсивности УФ-излучения порядка 10^{-2} мВт/см², обладают крупными ячейками [1–3], ориентация поля директора в которых коррелирована. Такие гели почти прозрачны, обладают ДЛП и в оптическом отношении ведут себя как объемные препараты нематика – под действием электрического напряжения изменяется их ДЛП.

Нами получены и исследованы оба типа таких гелей. Результаты, относящиеся к гелям первого типа, недавно опубликованы в работе [4]. В настоящем сообщении мы представляем результаты, касающиеся получения и электрооптических свойств гелей второго типа.

Гели второго типа были получены полимеризацией диметакрилата дифенилолпропана ($T_{пл} = 72\text{--}74^\circ\text{C}$, “Aldrich”) УФ-излучением в среде коммерческого продукта ЖК-1277 ($T_{пр} = 60^\circ\text{C}$, Научный институт органических полупродуктов и красителей). Особенность исходного мономера состоит в том, что он растворяется в этом жидком кристалле, и его молекулы в роли “гостей”, по-видимому, ориентируются жидким кристаллом.

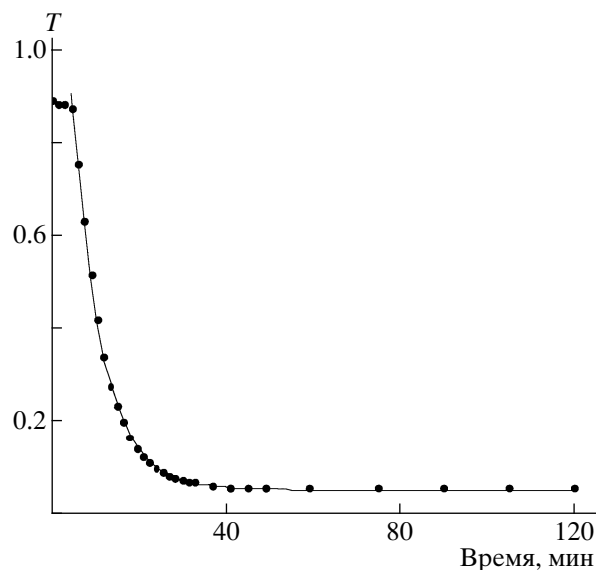


Рис. 2. Зависимость пропускания $T = I/I_0$ образца толщиной 113 мкм от времени УФ-облучения. Интенсивность УФ-излучения на длине волны 365 нм составляла 0.04 мВт/см².

К смеси добавляли фотоинициатор полимеризации – бензоинметилэфир (“Aldrich”). Соотношение компонентов в исходной смеси мономер : нематик : фотоинициатор = 5.2 : 94.3 : 0.5 мас. %. Полученную смесь помещали в плоский капилляр, состоящий из двух стекол, на внутренние поверхности которых были нанесены прозрачные ИТО-электроды. Расстояние между стеклами фиксировали тефлоновыми прокладками. Толщину собранных пустых измерительных ячеек измеряли интерференционным методом.

Чтобы убедиться в том, что добавление мономера и его полимеризация в среде жидкого кристалла не нарушает структуру последнего, была проведена полимеризация неориентированного образца. На рис. 1 приведена микрофотография этого образца изучаемого геля. Видно, что после полимеризации сохраняется структура нематика, в данном случае, шпирен-текстура. Кроме того, здесь же наблюдается мелкозернистая структура, которая появляется после полимеризации. По-видимому, она ответственна за слабое рассеяние света PNLC.

В дальнейшем для измерения оптических характеристик в образцах создавали планарные текстуры. Для этого внутренние поверхности стекол обрабатывали ПАК-лаком и натирали в од-

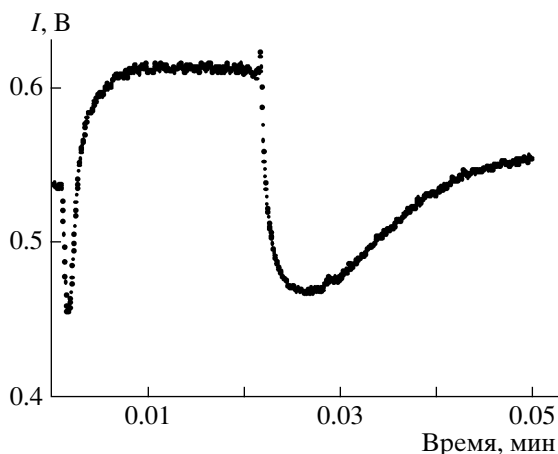


Рис. 3. Зависимость интенсивности I рассеянного света от времени при воздействии на образец PNLC-2 толщиной 7.5 мкм импульсного напряжения 15 В длительностью 22 мс.

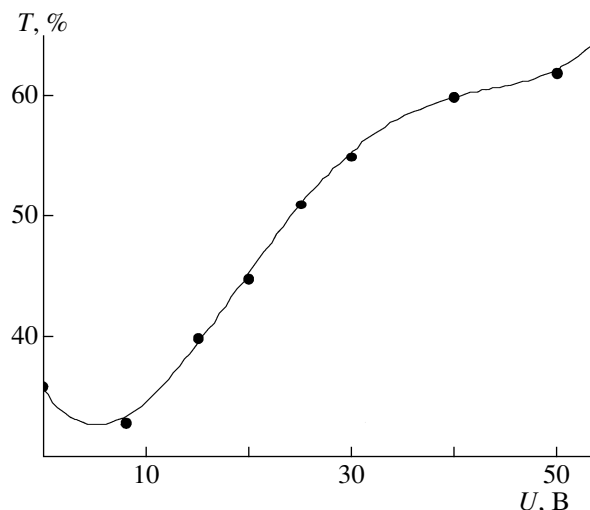


Рис. 4. Зависимость максимального пропускания T от величины импульсного напряжения U .

ном направлении с помощью натирочной машины. После этого за счет поверхностных сил в капилляры затягивалась смесь исходных веществ. Образование анизотропной планарной текстуры контролировали с помощью поляризационного микроскопа. Затем образцы полимеризовали УФ-излучением с величиной интенсивности 0.04 мВт/см^2 при комнатной температуре.

Кинетику полимеризации контролировали по пропусканию образцов разной толщины в процессе полимеризации. Для этого через каждые 1.5 мин УФ-облучения измеряли пропускание образца. Результаты представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что пропускание образцов с течением времени уменьшается по экспоненциальному закону и через $\sim 30\text{--}40$ мин достигает насыщения, что свидетельствует о завершении полимеризации. При этом время релаксации τ для образцов различной толщины составляет порядка 8 мин. Для полной уверенности в завершении полимеризации все образцы для электрооптических измерений при данной величине интенсивности УФ-излучения полимеризовали в течение 120 мин.

Полученные таким образом образцы PNLC имели следующие особенности. Во-первых, они обладали ДЛП; ориентация их оптической оси лежала в плоскости слоя и совпадала с первоначальной ориентацией директора неполимеризованной смеси; во-вторых, они анизотропно рассеивали

свет, т.е. величина интенсивности рассеянного света (при постоянной апертуре) зависела от угла между плоскостью поляризации падающего света и оптической осью образца (анализатор при этом отсутствовал). Наибольшая интенсивность рассеянного света достигалась при совпадении оптической оси образцов с плоскостью поляризации падающего света.

Для использования ЖК-гелей в устройствах управления оптическим излучением наиболее важными являются электрооптические свойства.

Электрооптические свойства гелей исследовали по описанной нами ранее электрооптической методике в импульсных полях [5]. К образцам прикладывали прямоугольные электрические импульсы длительностью 20–50 мс, “набитые” переменным полем высокой частоты ($\nu = 10^4$ Гц). Оптический отклик позволял измерять пропускание, времена включения и выключения электрооптического эффекта в зависимости от величины подаваемого напряжения.

Результаты исследований показали, что под действием электрического напряжения в образцах гелей изменяется как ДЛП слоя, так и рассеяние света.

Экспериментальные результаты, относящиеся к эффекту рассеяния света образцом ЖК-геля толщиной 7.5 мкм, приведены на рис. 3. Измеряли интенсивность рассеянного света образ-

цом по описанной выше методике, но без анализатора. В качестве источника излучения использовался гелий–неоновый лазер ЛГН-207А. Угол между плоскостью поляризации падающего света и оптической осью образца составлял 45° . Под действием импульса напряжения 15 В образец вначале немного затемняется, а затем выходит на максимальное пропускание. Этот необычный для рассеяния факт мы связываем с тем обстоятельством, что полученные нами ЖК-гели изначально анизотропно рассеивают свет. Аналогичные зависимости получены при разных напряжениях, что позволяет построить зависимость максимального пропускания от приложенного электрического напряжения (рис. 4). Хорошо видно, что при напряжении $U = 40$ В максимальное пропускание достигает насыщения и составляет $\sim 60\%$.

Для экспериментального исследования электрооптики PNLC, обусловленной ДЛП, измерительные ячейки помещали между скрещенными поляроидами так, что их оптическая ось образовывала угол 45° с плоскостью поляризации падающего излучения. На рис. 5 представлена зависимость интенсивности I света, прошедшего образец толщиной 7.5 мкм, от времени при приложении к нему импульсного напряжения величиной 6 В. Немонотонное изменение интенсивности в процессах включения и выключения импульсного напряжения связано с интерференцией поляризованного света, распространяющегося в оптически анизотропной среде. Аналогичные зависимости наблюдаются в планарных слоях чистых жидких кристаллов. Особенностью нашего случая является то, что с течением времени изменяется величина максимальной и минимальной интенсивностей. Это связано с тем, что PNLC, в отличие от чистого жидкого кристалла, рассеивает свет. Тем не менее наличие максимумов и минимумов интенсивности на рис. 5 свидетельствует о том, что природа электрооптического эффекта в рассматриваемом случае связана с ДЛП. Используя представленные выше экспериментальные результаты, мы рассчитали зависимость

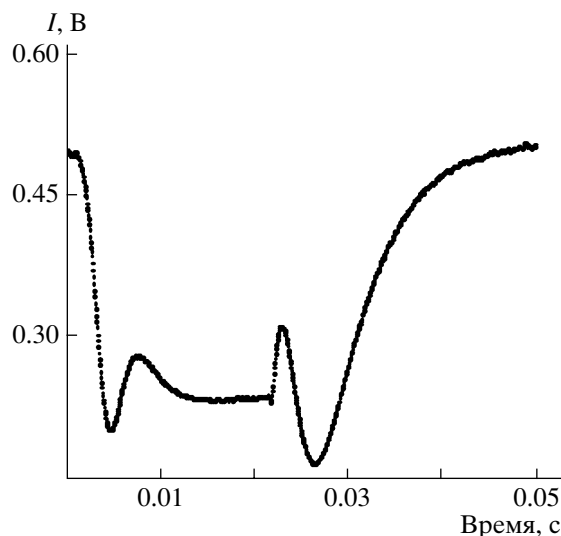


Рис. 5. Зависимость интенсивности I света, прошедшего образец толщиной 7.5 мкм, от времени при приложении к нему импульсного напряжения величиной 6 В длительностью 22 мс.

ДЛП Δn слоя ЖК-геля от времени. Для ее расчета использована формула Малюса [6]

$$I = I_0 \sin^2 \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего света, I – интенсивность прошедшего света, d – толщина слоя PNLC, $\lambda = 0.628$ мкм – длина волны гелий–неонового лазера, Δn – ДЛП слоя. Если $I_0 = \text{const}$, то монотонное изменение Δn , согласно формуле (1), приводит к периодическому изменению интенсивности I с наибольшим значением I_0 . При переходе от максимального значения I к соседнему минимальному значению (и наоборот) разность фаз $\Delta\Phi = 2\pi d \Delta n / \lambda$ обыкновенной и необыкновенной волн, распространяющихся в анизотропной среде, изменяется на π .

В наших экспериментах величина I_0 изменяется за счет эффекта рассеяния. Поэтому для учета данного эффекта использовали значение I_0 , равное разности интенсивностей, соответствующих соседним максимумам и минимумам кривой пропускания (рис. 5). Такую процедуру применяли к каждому интервалу времени, границы которого соответствовали соседним максимумам и минимумам интенсивности регистрируемого сигнала.

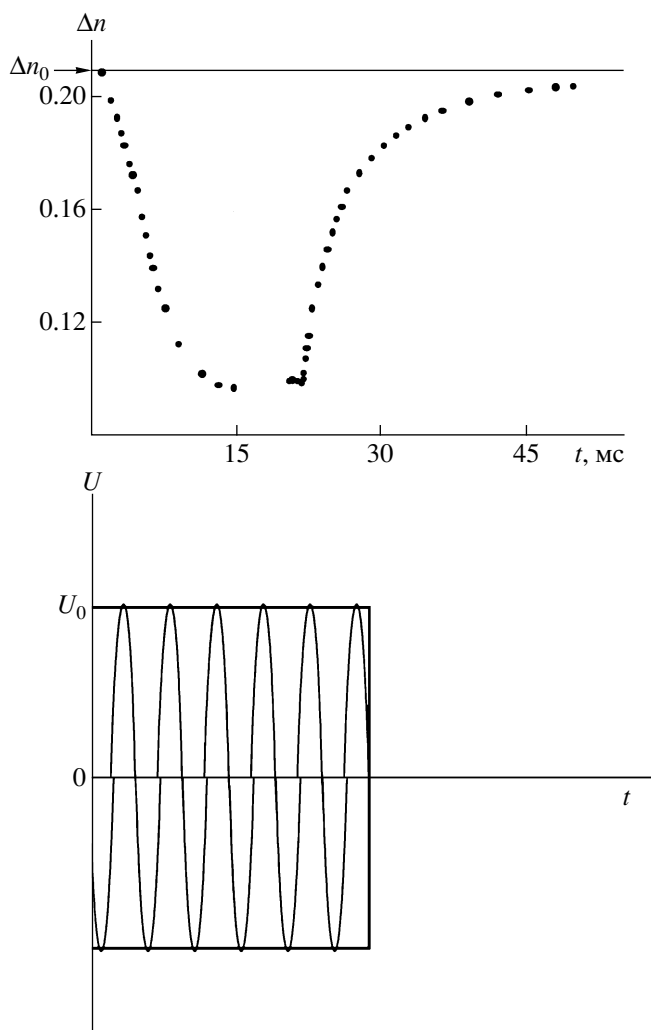


Рис. 6. Зависимость ДЛП Δn слоя PNLC-2 толщиной 7.5 мкм от времени t при действии на него электрического импульса длительностью 22 мс и амплитудой 6 В. На нижней части рисунка схематически показана форма импульса.

На рис. 6 приведены результаты расчета зависимости Δn от времени при действии электрического импульса длительностью 22 мс и амплитудой 6 В.

Электрооптические параметры жидкокристаллических композитов PDLC, PNLC-1 и PNLC-2

Электрооптические параметры	PDLC [5]	PNLC-1 [4]	PNLC-2
Природа эффекта	Рассеяние	Рассеяние	ДЛП
Пороговое напряжение	~20 В	~20 В	2 В
Время включения	4 мс	50 мс	9 мс
Время выключения	2 мс	12 мс	6 мс

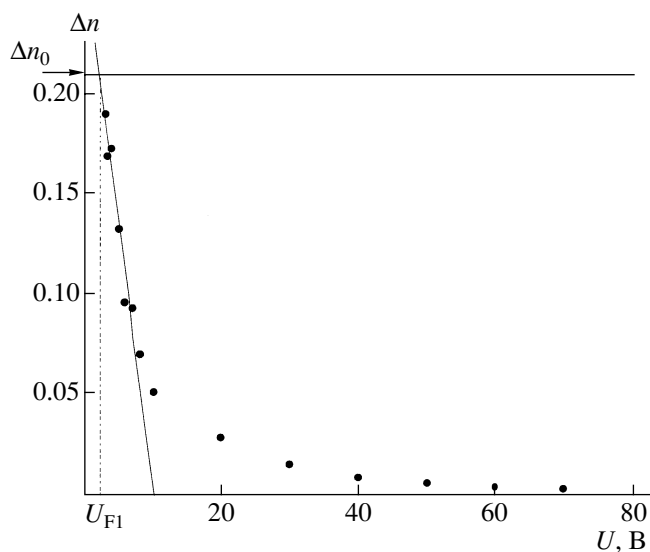


Рис. 7. Зависимость минимально достигаемого ДЛП Δn от напряжения U импульса.

тудой 6 В, полученные с помощью формулы (1). На нижней части рисунка схематически показан сам импульс. Хорошо видно, что вначале ДЛП образца уменьшается и к концу действия напряжения выходит на насыщение, что свидетельствует о переориентации образца с положительной диэлектрической анизотропией. Теперь оптическая ось нематика направлена почти перпендикулярно плоскости образца, и ДЛП существенно уменьшилось.

После окончания действия импульса ДЛП начинает возрастать – образец возвращается в первоначальное состояние.

Нами измерена зависимость минимально достигаемого ДЛП от напряжения (рис. 7). С ростом напряжения Δn уменьшается, так как при переориентации оптическая ось образца все ближе подходит к нормали к его поверхности, вдоль которой распространяется свет и направлено электрическое поле. Экстраполяцией линейного участка зависимости Δn от напряжения к значению Δn_0 – ДЛП планарного невозмущенного слоя, определено пороговое напряжение U_{F1} , равное 2 В. Можно считать, что при этом напряжении начинается процесс переориентации молекул нематика в геле.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 6, позволяют определить времена включе-

ния и выключения электрооптического эффекта. Временные зависимости ДЛП хорошо описываются соотношением

$$\Delta n = A \pm B e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где A и B – константы, τ – характерное время.

Время включения τ_{on} находится при сопоставлении функции (2) со знаком “плюс” с экспериментальными результатами рис. 6, где показано уменьшение ДЛП за время действия импульса. Время выключения τ_{off} находится при сопоставлении функции (2) со знаком “минус” с экспериментальными данными по изменению ДЛП после действия импульса (рис. 6).

Нами измерены времена включения и выключения при разных амплитудах импульса. Зависимость τ_{on} от напряжения представлена на рис. 8а. Как и следовало ожидать, τ_{on} уменьшается с ростом напряжения от 8.5 мс при напряжении 3 В до 0.7 мс при напряжении 10 В. При дальнейшем увеличении импульсного напряжения τ_{on} становится меньше погрешностей наших экспериментов.

Время выключения τ_{off} , как видно из рис. 8б, не зависит от напряжения и равно ~ 6 мс.

Интересно сравнить полученные электрооптические данные ЖК-гелей второго типа (PNLC-2) с аналогичными данными для ЖК-гелей первого типа (PNLC-1) и типичных ЖК-композитов (PDLC), полученными нами ранее. Сравнение электрооптических характеристик трех типов ЖК-гелей представлено в таблице.

Как видно, полученные ЖК-гели второго типа обладают малыми пороговыми напряжениями. Однако их времена включения и выключения несколько больше, чем для PDLC, но меньше, чем для PNLC-1. Здесь следует отметить, что при практическом использовании ЖК-композитов важно знать не только пороговое напряжение, но и напряжение, при котором ДЛП или пропускание достигают насыщения. Именно это напряжение является рабочим. В нашем случае (PNLC-2) напряжение насыщения порядка 30 В (рис. 7), в то время как для PNLC-1 и PDLC оно близко к значе-

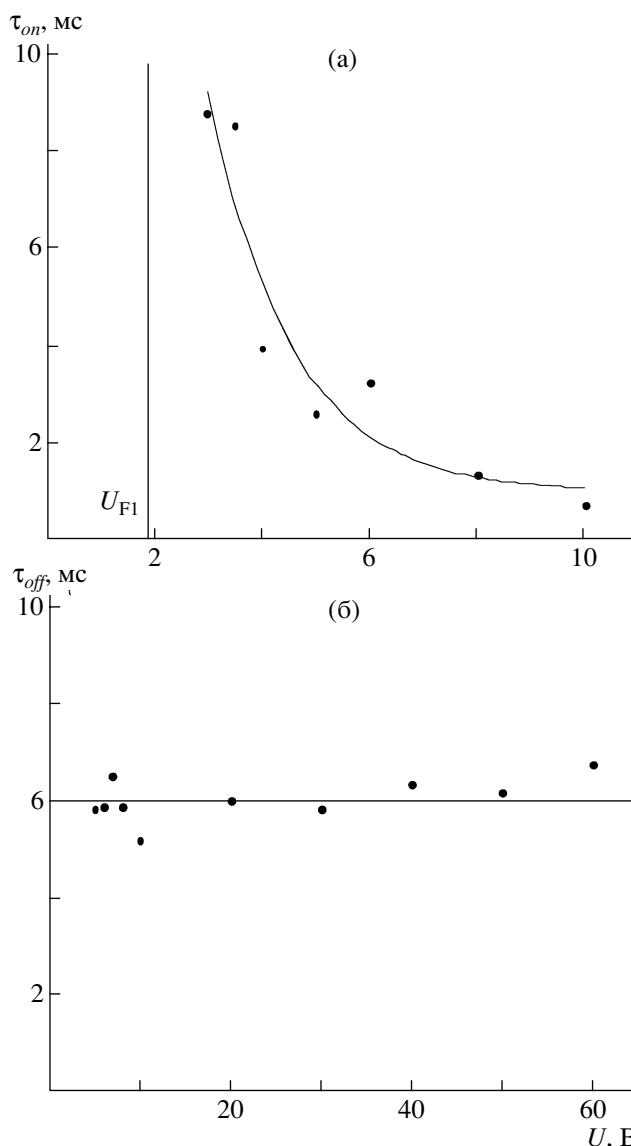


Рис. 8. Зависимость времени включения τ_{on} (а) и выключения τ_{off} (б) электрооптического эффекта от напряжения U импульса.

нию 80 В [4, 5]. Из этого следует, что полученные нами ЖК-гели второго типа обладают хорошими электрооптическими свойствами и являются удобными материалами для использования в устройствах управления оптическим излучением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994.
2. Drzaic P.S. Liquid Crystal Dispersions. Singapore: World Scientific, 1995.

3. Liquid Crystals in Complex Geometries / Ed. by Grawford G., Zumer S. London: Taylor and Francis Publ. Ltd., 1996.
4. Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1–2 (15–16). С. 15.
5. Генералова Э.В., Носов Г.Б., Синани В.А., Сонин А.С., Шибатов В.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 3. С. 166.
6. Сиротон Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: наука, 1979.

Polymer Liquid Crystalline Composite for Optical Irradiation Control

A. S. Sonin, N. A. Churochkina, and A. V. Kaznacheev

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: son@ineos.ac.ru; kazna@ineos.ac.ru

Abstract—A composite material based on a liquid-crystalline gel has been prepared via the polymerization of diphenylolpropane dimethacrylate in the presence of a commercial nematic liquid crystal LC-1277 (94.3 wt %). Polymerization is performed under the action of UV irradiation. In the presence of the applied electric voltage, light scattering and birefringence of the samples are changed. The critical field of the electrooptical effect is found to be 2 V, the turn-on time of the effect is 9 ms (this time decreases with increasing voltage), and the turn-off time is 6 ms (independent of voltage). This material can be used in devices for optical irradiation control.

УДК 541.64:547.85

ПИРИМИДИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИ-бис-ИТАКОНИМИДЫ

© 2008 г. Е. В. Санжиева*, Ф. Э. Калинина**, Л. Д. Раднаева*, **, В. П. Боровик***, О. П. Шкурко***, Д. М. Могнонов**

*Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

**Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

***Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

Поступила в редакцию 27.02.2007 г.

Принята в печать 17.09.2007 г.

Реакцией полиприсоединения синтезированы термостойкие пиримидинсодержащие поли-бис-итаконимиды, с температурой стеклования 240–250°C. Пленочные материалы на основе пиримидинсодержащего поли-бис-итаконимида и ароматического полибензимидазола после допирования фосфорной кислотой обладают хорошими электрическими и механическими свойствами.

Перспективным направлением создания новых полиимидов является использование в качестве исходных соединений бисимидов [1]. В отличие от значительного объема информации, связанной с малеимидами, работы по исследованию полимеров на основе бис-итаконимидов единичны, хотя и свидетельствуют об их более высокой реакционной способности по сравнению с бис-малеимидами [2]. Введение в полимерную цепь пиримидиновых циклов повышает термостойкость, прочность и гибкость полиимидных волокон [3]. Производные пиримидина также представляют интерес для получения пленкообразующих материалов, обладающих нормируемой горючестью и высокими сорбционными свойствами [4].

Синтез пиримидинсодержащих полимеров полиприсоединением бис-итаконимидов с диаминами несомненно имеет большой интерес с точки зрения возможности получения материалов с улучшенными свойствами.

Кроме того, последнее время внимание исследователей привлекает создание и использование протонпроводящих мембран для топливных элементов. Предъявляемым требованиям в значи-

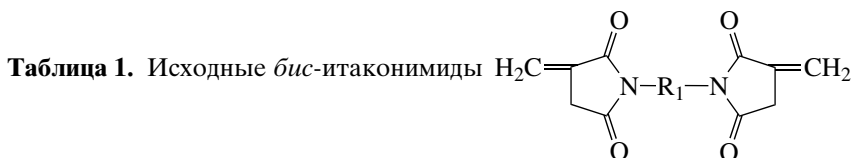
тельной мере отвечают полимерные мембраны на основе полибензимидазолов (ПБИ) в комплексе с *o*-фосфорной кислотой. Повышение механической прочности таких пленок может быть достигнуто получением смесей ПБИ с другими полимерами [5–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных веществ представлена в табл. 1 и 2.

Синтез поли-бис-итаконимидов (ПБИИ) проводили следующим образом. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и вводом-выходом инертного газа (аргона), загружали 0.0002–0.002 моля бисимида и 0.0002–0.002 моля диамина в *N*-метилпирролидоне-2, при 115–120°C добавляли в качестве катализатора бензойную кислоту и бензоат лития в соотношении 1 : 1 и перемешивали в течение 0.25–8 ч. Затем предварительно охлажденную реакционную смесь высаживали в дистиллированную воду, фильтровали и промывали ацетоном. Далее сушили в вакууме при 60°C.

E-mail: geny_p@mail.ru (Санжиева Евгения Владимировна).



Бис-итаконимид	R ₁	T _{пл} , °C
4,4'-Дифенилоксид-бис-итаконимид (БИИ-1)	$-\text{n}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4-\text{n}-$	198–200
4,4'-Дифенокси- <i>n</i> -фенилен-бис-итаконимид (БИИ-2)	$-\text{n}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{n}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n}-$	183–185
2,5-Бис-(<i>n</i> -итаконимидофенил)пиримидин (БИИ-3)		296–298
2-Фенил-4-(<i>n</i> -итаконимидофенил)-6-(<i>m</i> -итаконимидофенил)пиримидин (БИИ-4)		262 (с превращением)
2-Фенил-4,6-бис-(<i>m</i> -итаконимидофенил)-пиримидин (БИИ-5)		230–232

ИК-спектры поглощения (с KBr) снимали на спектрометре “Specord” IR-75 и UR-20 в области 500–4000 см⁻¹.

ТГА выполняли на дериватографе фирмы MOM Q-1500 (Венгрия) при скорости нагревания 5 К/мин в атмосфере воздуха.

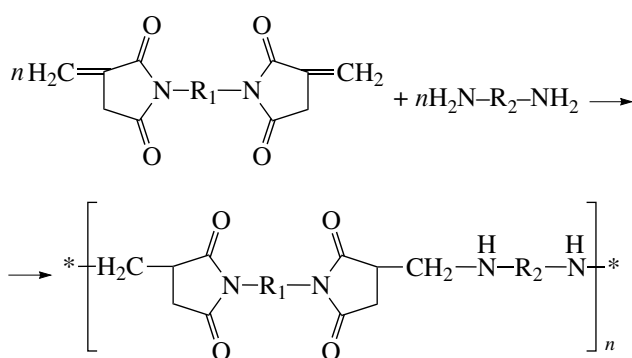
Элементный состав (С, Н, N) определяли на автомате фирмы “Карло-Эрба” КЭ-1106.

Приведенную вязкость 0.5%-ных растворов полимеров находили с помощью вискозиметра Оствальда–Пинкевича при 20°C.

Удельную проводимость полимерных пленок измеряли четырехзондовым методом Ван-дер-Пау [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ПБИИ проводили по схеме:



(R₁ и R₂ указаны в табл. 1 и 2).

При соотношении бисимид : диамин = 2 : 1 значения приведенной вязкости изменялись в пределах 0.05–0.26 дл/г, что свидетельствует о преимущественном образовании олигомерных продуктов. Осуществление реакции полиприсоединения при температуре выше 120°C приводит к преимущественному протеканию конкурирующих реакций, способствующих гелеобразованию. С увели-

Таблица 2. Исходные диамины $H_2N-R_2-NH_2$

Диамин	R_2	$T_{пл}, ^\circ C$
2,5- <i>Бис</i> -(<i>n</i> -аминофенил)пиримидин (ДА-1)		263–265
2-Фенил-4,6- <i>бис</i> -(<i>n</i> -аминофенил)пиримидин (ДА-2)		303–305
2-Фенил-4-(<i>n</i> -аминофенил)-6-(<i>m</i> -аминофенил)пиримидин (ДА-3)		211–212
2-Фенил-4,6- <i>бис</i> -(<i>m</i> -аминофенил)пиримидин (ДА-4)		211–212
6-Тиенил-2,4- <i>бис</i> -(<i>n</i> -аминофенил)пиримидин (ДА-5)		259–262
4,4'-Диаминодифенилоксид (ДА-6)	$-n-C_6H_4OC_6H_4-n-$	189–191
4,4'-Диаминодифенокси- <i>n</i> -фенилен (ДА-7)	$-n-C_6H_4O-n-C_6H_4O-C_6H_4-n-$	164–166
4,4'-Диамино-3,3'-дихлордифенилметан (ДА-8)		98–100
4,4'-Диаминодифенилметан (ДА-9)	$-n-C_6H_4CH_2C_6H_4-n-$	90–92
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан (ДА-10)		146–148
4,4'-Диаминодифенилоксидифенилпропан (ДА-11)		118–120

Таблица 3. Условия реакции, выход и значения $\eta_{\text{пр}}$ ПБИИ

Исходные мономеры	Концентрация, %		Продолжительность, ч	Выход ПБИИ, %	$\eta_{\text{пр}}$ (0.5%-ный раствор ДМАА), дл/г
	мономеров	катализатора			
БИИ-1 + ДА-1	10	0.6	8.00	87	1.16
БИИ-1 + ДА-3	20	1.0	1.20	76	0.66
БИИ-1 + ДА-4	20	1.0	0.45	92	1.14
БИИ-2 + ДА-1	20	5.0	7.00	75	0.81
БИИ-2 + ДА-2	20	5.0	6.00	80	0.35
БИИ-2 + ДА-3	20	1.0	4.00	96	1.22
БИИ-2 + ДА-5	20	3.0	1.00	79	0.57
БИИ-3 + ДА-1	10	0.4	0.75	85	0.76
БИИ-3 + ДА-6	20	5.0	5.00	82	1.59
БИИ-3 + ДА-7	20	1.0	5.50	67	1.37
БИИ-3 + ДА-8	20	5.0	0.42	93	0.40
БИИ-3 + ДА-9	10	0.5	1.50	78	1.25
БИИ-3 + ДА-10	10	0.4	2.00	73	1.36
БИИ-3 + ДА-11	20	5.0	4.00	87	1.81
БИИ-4 + ДА-6	20	1.0	5.00	84	0.41
БИИ-4 + ДА-11	20	1.0	0.25	62	0.48
БИИ-5 + ДА-5	20	0.5	3.25	78	0.38

чением продолжительности синтеза наблюдается образование сшитых продуктов.

ПБИИ представляют собой порошки коричневого цвета. Условия синтеза, выход и вязкостные характеристики полимеров, полученных при эквивальном соотношении исходных мономеров, указаны в табл. 3. Элементный состав ПБИИ соответствует расчетным данным.

В ИК-спектрах ПБИИ наблюдаются валентное карбонильное поглощение имидных циклов при 1700–1780 см^{-1} , деформационные колебания ароматических и гетероциклических структур при 1520–1580 см^{-1} . В длинноволновой области спектра имеется полный набор полос внеплоскостных деформационных колебаний ароматических ядер СН при 650–1100 см^{-1} . Широкая полоса малой интенсивности при 3400 см^{-1} характеризует валентные колебания третичного атома азота. У всех полимеров присутствуют полосы деформационных колебаний групп CH_2 , активированных карбонильной группой при 1450 см^{-1} , а также де-

формационные колебания двух смежных атомов водорода при 860 см^{-1} и четырех смежных атомов водорода при 780 см^{-1} .

ПБИИ хорошо растворимы в амидных растворителях (ДМАА, ДМФА). На растворимость в хлороформе, диоксане заметно влияет наличие пиримидинового цикла в диаминном компоненте ПБИИ. Так, полимеры, содержащие пиримидиновый фрагмент в диаминной части, растворяются в диоксане. В хлороформе частично растворяются образцы, содержащие пиримидиновый и тиенильный фрагменты.

ПБИИ с наиболее высокими значениями приведенной вязкости были получены с пиримидиновым циклом в бисимидной части и эфирными мостиками в диаминном фрагменте полимера.

Термомеханические испытания образцов показали, что температура стеклования для ПБИИ выше, чем для соответствующих пиримидинсо-

держащих поли-*бис*-малеимидов, и составляет 240–250°C.

Согласно данным ТГА на воздухе, ПБИИ, имеющие пиримидиновый цикл как в диаминном, так и в бисимидном компоненте, более термостабильны, чем содержащие цикл в одном из них. Температура 10%-ной потери массы при нагревании на воздухе пиримидинсодержащих полимеров составляет 380–420°C.

Пиримидинсодержащий олигомер (табл. 3, последний образец) использовали для изготовления пленочных материалов на матрице линейного полимера – ароматического ПБИ. Допирование полимерных пленок выполняли путем их погружения в раствор H_3PO_4 . Удельная проводимость пленки (90% ПБИ + 10% ПБИИ) с повышением температуры до 400 К возрастает от 0.024×10^{-3} до 29.50×10^{-3} См/см. При этом сохраняются хорошие механические показатели [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабекова О.А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979.
2. Solanki A., Choudhary V., Varma I. K. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. № 84. P. 2277.
3. Белобородова Е.В., Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В., Михайлов Г.М., Лебедева М.Ф., Маричева Т.А., Боброва Н.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 82.
4. Артемьева В.Н., Шаманин В.В., Боровик В.П., Шкурко О.П., Некрасова Е.М., Любимова Г.В., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 1. С. 123.
5. Русанов А.Л., Лихачёв Д.Ю., Мюллен К. // Успехи химии. 2002. № 9. С. 862.
6. Ленская Е.В., Жейвот В.И., Могнонов Д.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. Т. 67. № 5. С. 1025.
7. Могнонов Д.М., Изынеев А.А. А. с. № 123849 СССР // Б.И. 1986.
8. Хахинов В.В., Мазуревская Ж.П., Могнонов Д.М., Ильина О.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 649.
9. Трофимов Б.А., Могнонов Д.М., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Мячина Г.Ф., Волкова Л.И., Мазуревская Ж.П., Бальжинов С.А., Ленская Е.В., Калинина Ф.Э., Ильина О.В., Фарион И.А., Санжиева Е.В. Пат. 2284214 Россия // Б.И. 2005. № 27.

Pyrimidine-Containing Poly[bis(itaconimide)]s

E. V. Sanzhieva^a, F. E. Kalinina^b, L. D. Radnaeva^{a,b}, V. P. Borovik^c,
O. P. Shkurko^c, and D. M. Mognonov^b

^a Buryat State University,

ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, 670000 Buryatia, Russia

^b Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
ul. Sakh'yanovoi 6, Ulan-Ude, 670047 Buryatia, Russia

^c Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 630090 Russia

e-mail: geny_p@mail.ru

Abstract—Heat-resistant pyrimidine-containing poly[bis(itaconimides)] with a glass transition temperature of 240–250°C were synthesized via the polyaddition reaction. The film materials based on a pyrimidine-containing poly[bis(itaconimide)] and an aromatic polybenzimidazole acquired good electric and mechanical characteristics after doping with phosphoric acid.

УДК 541.64:532.73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2008 г. А. К. Дадиванян*, О. В. Ноа**, Д. Н. Чаусов*, Ю. А. Игнатов*

*Московский государственный областной университет
105005 Москва, ул. Радио, 10а

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 19.04.2007 г.
Принята в печать 25.09.2007 г.

Определен вклад ближнего ориентационного порядка в химические потенциалы компонентов в системе полимер–растворитель. Получена зависимость степени ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей от температуры в системе полиизобутилен–бензол. Установлено, что ближний ориентационный порядок в системе полимер–растворитель разрушается с повышением температуры значительно слабее, чем в чистом растворителе. Найдены выражения для верхней и нижней критических температур смешения, учитывающие вклад ближнего ориентационного порядка в энтропию и свободную энергию растворения, а также в химические потенциалы компонентов. Показано, что в системе полимер–растворитель могут существовать две верхние и две нижние температуры растворения.

Основы статистической физики растворов полимеров были заложены Флори и Хаггинсом [1]. Эта теория достаточно хорошо описывает свойства растворов, образующихся при повышении температуры, т.е. имеющих ВКТР, но не объясняет существования НКТР.

В системах с ВКТР энтальпия и энтропия смешения положительны, для систем с НКТР – отрицательны, для систем, имеющих ВКТР и НКТР, параметры должны менять знак между ВКТР и НКТР, что не объясняется в рамках статистической теории. В ряде работ были сделаны попытки объяснить существование НКТР [2, 3], однако эти теории использовали характеристики, не являющиеся молекулярными.

Существование НКТР может быть объяснено с использованием концепции ближнего ориентационного порядка [4, 5] – корреляции ориентаций полимерных цепей и контактирующих с ними молекул растворителя, который оказывает существенное влияние на оптические [4, 5], спектральные [6], электрические [7] и релаксационные [8, 9]

свойства макромолекул и молекул растворителя. Ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей также влияет на термодинамические характеристики растворов полимеров, такие как теплота плавления растворителя в системе полимер–растворитель [10] и энтропия смешения [11].

Цель настоящей работы – определение критических температур и концентраций смешения с учетом ориентационного порядка полимер–растворитель.

Согласно теории Флори–Хаггинса, энтропия смешения, обусловленная изменением позиционного порядка, равна

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{поз}} = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right) = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

(n_1 , ϕ_1 – число молекул и мольная доля первого компонента, n_2 , ϕ_2 – число молекул и мольная доля второго компонента).

Как было показано [9], вклад ориентационного порядка в энтропию смешения определяется соотношением

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-81035-Бел_а).

E-mail: olganoah@inbox.ru (Ноа Ольга Викторовна).

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{оп}} = -k \frac{x n_1 n_2}{n_1 + n_2} \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)$$

Здесь Z_1 и Z_2 – координационные числа молекул компонентов 1 и 2 соответственно, α_1 и α_2 – числа ориентационных состояний молекул чистых компонентов, β_1 и β_2 – числа ориентационных состояний молекул компонентов 1 и 2 в растворе.

Полная энтропия смешения, равная разности энтропии раствора S_p и суммы энтропий чистых компонентов $S_1 + S_2$

$$\Delta S_{\text{см}} = S_p - S_1 - S_2,$$

запишется так:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= \Delta S_{\text{см}}^{\text{поз}} + \Delta S_{\text{см}}^{\text{оп}} = \\ &= -k \left(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \frac{x n_1 n_2}{n_1 + x n_2} \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right) \end{aligned}$$

Значения химических потенциалов компонентов определяются как

$$\Delta \mu_i = \frac{\partial \Delta H_{\text{см}}}{\partial n_i} - T \frac{\partial \Delta S_{\text{см}}}{\partial n_i} \quad (1)$$

С учетом того, что энтальпию можно представить в виде $\Delta H_{\text{см}} = kT \chi_H Z_2 \frac{n_1 n_2 X}{n_1 + n_2 X}$, изменения химических потенциалов раствора полимера выражаются уравнениями

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1 &= \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1 = \\ &= RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{x} \right) \varphi_2 + \right. \\ &\quad \left. + \left\{ \chi_H + \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\} \varphi_2^2 \right] \\ \Delta \mu_2 &= \Delta \bar{H}_2 - T \Delta \bar{S}_2 = \\ &= RT \left[\ln(1 - \varphi_1) - \left(1 - \frac{1}{x} \right) x \varphi_1 + \right. \\ &\quad \left. + \left\{ \chi_H + \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \right\} x \varphi_1^2 \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\chi_H = \frac{\Delta \omega_{12}}{kT}$ – параметр взаимодействия, а $\Delta \omega_{12}$ – разность энергий взаимодействия, приходящаяся на один контакт, при замене контактов полимер–полимер, растворитель–растворитель на контакты полимер–растворитель.

Из уравнений (2) видно, что выражение перед φ_2^2 и $x \varphi_1^2$ – это χ_1 в теории Флори, равное $\chi_1 = \chi_H + \chi_S$. Однако у Флори χ_S – эмпирический параметр, который вводится для объяснения экспериментальных данных, а в нашей теории он получается естественным путем и равен

$$\chi_S = \left(Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right)$$

При расслоении раствора на две фазы в критических точках соблюдаются условия:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} &= 0, & \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2^2} &= 0 \\ \frac{\partial \Delta \mu_2}{\partial \varphi_2} &= 0, & \frac{\partial^2 \Delta \mu_2}{\partial \varphi_2^2} &= 0 \end{aligned}$$

Дважды продифференцировав уравнения (2) по φ_2 и приравняв полученные результаты к нулю, получим

$$\begin{cases} -\frac{1}{1 - \varphi_{2cr}} + \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \\ + 2 \left(\chi_{Hcr} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \varphi_{2cr} = 0 \\ -\frac{1}{(1 - \varphi_{2cr})^2} + 2 \left(\chi_{Hcr} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{1 - \varphi_{1cr}} - (x - 1) + \\ + 2x \left(\chi_{Hcr} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \varphi_{1cr} = 0 \\ -\frac{1}{(1 - \varphi_{1cr})^2} + 2x \left(\chi_{Hcr} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

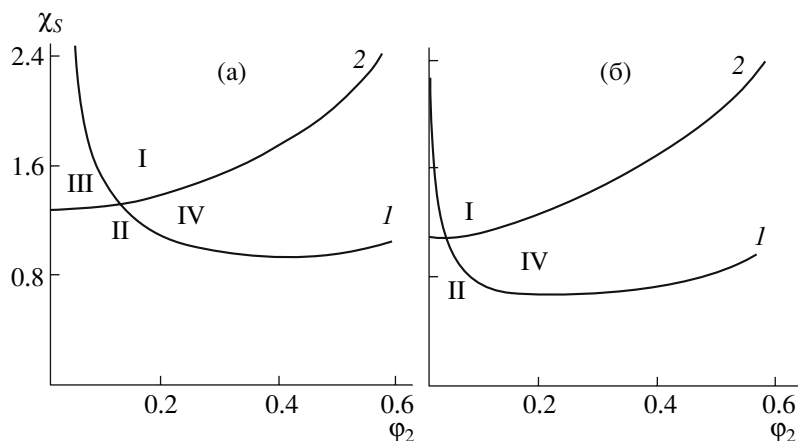


Рис. 1. Области с верхней и нижней критическими точками смешения. $x = 10$ (а), 50 (б).

Здесь ϕ_{1cr} и ϕ_{2cr} – критические концентрации растворителя и полимера соответственно, а χ_{Hcr} значение χ_H в критической точке.

Из решения систем уравнений (3) и (4) получим

$$\phi_{2cr} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \quad (5)$$

$$\chi_{Hcr} = \frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2} - Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} - Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \quad (6)$$

Из выражений (5) и (6) следует, что при очень больших значениях x , т.е. при очень большой ММ полимера, ϕ_{2cr} стремится к нулю (рис. 1), а χ_{Hcr} стремится к $\frac{1}{2} - Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} - Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2}$. Следовательно, теория предсказывает, что критическая концентрация при расслаивании полимерных растворов на две фазы должна быть мала, поэтому кривая фазового равновесия смещена в область больших разбавлений.

Для разбавленных растворов уравнение (2) может быть упрощено. Если слагаемое $\ln(1 - \phi_2)$ разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами, то $\ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 \left(1 + \frac{\phi_2}{2}\right)$, и

$$\Delta \bar{S}_1 = R \left(\frac{1}{2} - Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} - Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \phi_2^2 \quad (7)$$

Если обозначить выражение в скобках ψ_1^* ,

$$\Delta \bar{S}_1 = R \psi_1^* \phi_2^2, \quad \Delta \bar{H}_1 = RT \chi_H \phi_2^2$$

Для разбавленного раствора уравнение (2) преобразуется в

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1 = RT (\chi_H - \psi_1^*) \phi_2^2$$

Из выражения (1) с учетом (7) получим

$$\Delta \mu_1 = RT \left(\chi_H - \frac{1}{2} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} \right) \phi_2^2$$

Тогда

$$\chi_H - \frac{1}{2} + Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} + Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} = \chi_H - \psi_1^*$$

Если ввести “идеальную температуру” θ

$$\theta = \frac{\Delta \bar{H}_1}{\Delta \bar{S}_1} = \frac{\chi_H T}{\psi_1^*},$$

то химический потенциал растворителя будет равен

$$\Delta \mu_1 = -RT \psi_1^* \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \phi_2^2,$$

а параметр взаимодействия

$$\begin{aligned} \chi_{H,cr} &= \frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2} - Z_2 \ln \frac{\alpha_1}{\beta_1} - Z_1 \ln \frac{\alpha_2}{\beta_2} = \\ &= -\psi_1^* \left(1 - \frac{\theta}{T_{cr}} \right) \end{aligned}$$

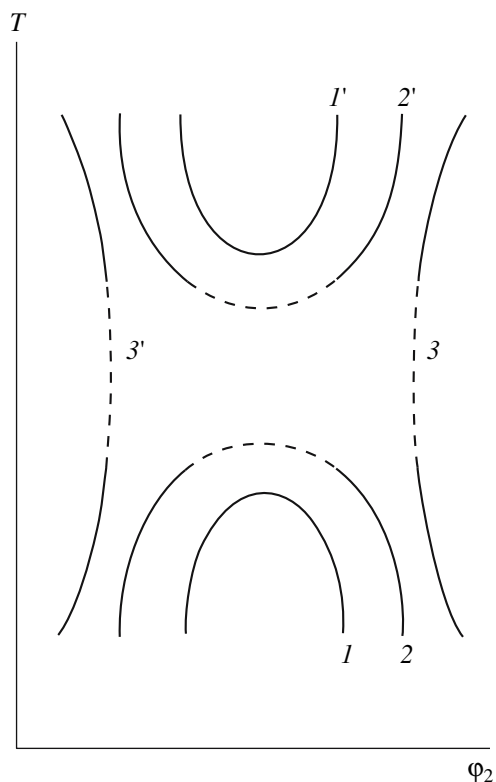


Рис. 2. Фазовая диаграмма.

Для критической температуры получается значение

$$\frac{1}{T_{cr}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta \psi_1^*} \left(\frac{1}{2x} + \frac{1}{\sqrt{x}} \right)$$

Соотношения (2) позволяют установить условия фазового равновесия при изменении температуры. При $\Delta \bar{H}_i > 0$ и $\Delta \bar{S}_i > 0$ растворение происходит при повышении температуры, что приводит к ВКТР (температура Флори), а при $\Delta \bar{H}_i < 0$ и $\Delta \bar{S}_i < 0$ полимер растворяется при понижении температуры, в результате получим НКТР (температура Роулинсона).

На рис. 1 показаны области растворения при различных условиях. Кривые соответствуют условиям $\Delta \bar{S}_1 = 0$, $\Delta \bar{S}_2 = 0$. В области I $\Delta \bar{S}_1 < 0$ и $\Delta \bar{S}_2 < 0$, т.е. растворение наблюдается при понижении температуры и наблюдается НКТР, в области II $\Delta \bar{S}_1 > 0$ и $\Delta \bar{S}_2 > 0$, т.е. растворение происходит при повышении температуры и наблюдается ВКТР.

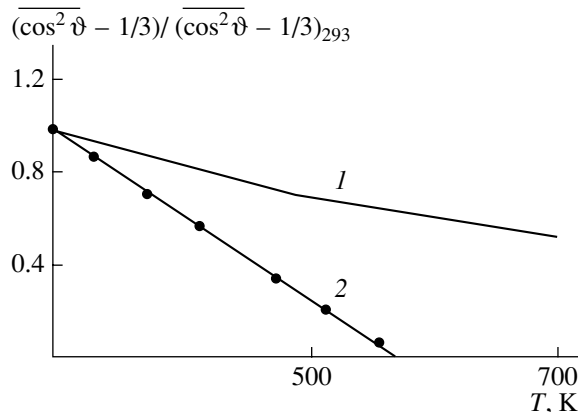


Рис. 3. Зависимость фактора ориентации от температуры: 1 – раствор полиизобутилена в бензоле, 2 – чистый бензол.

В областях III и IV парциальные энтропии смешения различных компонентов имеют разные знаки, т.е. для одних с ростом температуры растворимость увеличивается, для других уменьшается. Поэтому в этих областях не может быть стабильного равновесия раствор–двухфазная система.

На рис. 2 приведены фазовые диаграммы. Если ВКТР соответствует значению χ_s в области II, а НКТР – в области I, на диаграмме не может быть нестабильных или метастабильных состояний (кривые 1 и 1'). Если же значения χ_s находятся в областях III или IV, то на фазовой диаграмме им соответствуют нестабильные или метастабильные состояния (штриховые участки кривых 2, 2', 3, 3').

Можно показать, что при определенных условиях система с ВКТР при повышении температуры будет иметь НКТР и наоборот.

Рассмотрим в качестве примера систему полиизобутилен–бензол.

На рис. 3 приведены температурные зависимости величин $(\overline{\cos^2 \vartheta} - 1/3)_T / (\overline{\cos^2 \vartheta} - 1/3)_{293}$, полученные по соотношению

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{\sum_{i,k,l,m,n,p} \cos^2 \vartheta_i e^{-E_{i,k,l,m,n,p}/kT} r_p \sin \vartheta_i}{\sum_{i,k,l,m,n,p} e^{-E_{i,k,l,m,n,p}/kT} r_p \sin \vartheta_i}$$

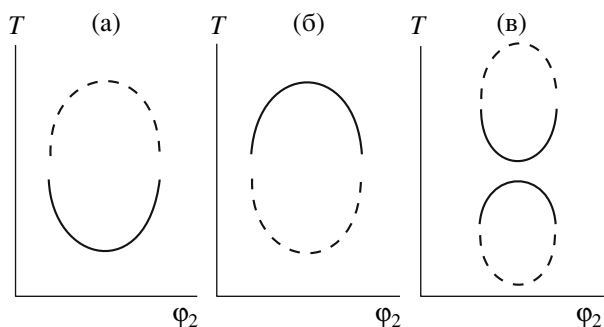


Рис. 4. Типы фазовых диаграмм. Пояснения в тексте.

где ϑ_i – угол между осью симметрии шестого порядка молекулы бензола, $E_{i,k,l,m,n,p}$ – значения энергии взаимодействия между молекулой бензола и полимерной цепью, рассчитанные при фиксированных значениях координат ϑ_i , Φ_k , ψ_l , α_m , r_p , Z_n , которые определяют положение центра инерции молекулы бензола и ее ориентацию в системе координат, связанной с главной цепью валентностей молекулы полиизобутилена.

На этом же рисунке приведены данные для чистого бензола, полученные при исследовании температурной зависимости деполяризации рассеяния света [10]. Как видно, с повышением температуры ориентационный порядок в бензоле разрушается сильнее, чем в системе полиизобутилен–бензол, при критической температуре бензола (563 К) он исчезает, а в растворе после верхней критической (297 К) появляется нижняя критическая температура (433 К).

С дальнейшим ростом температуры ориентационный порядок в растворе продолжает разрушаться, тогда как в бензоле он не меняется, поскольку выше критической температуры в чистом растворителе молекулы ориентированы хаотично, вклад ориентационного порядка в энтропию смешения уменьшается, достигая нуля ($\chi_s = 0$), и она становится положительной, что должно привести к появлению ВКТР.

Таким образом, в системе полиизобутилен–бензол при определенных условиях может существовать ВКТР выше НКТР.

На рис. 4 показаны возможные типы фазовых диаграмм, соответствующие существующей классификации (сплошные линии) и дополненные полученными нами результатами (штриховые).

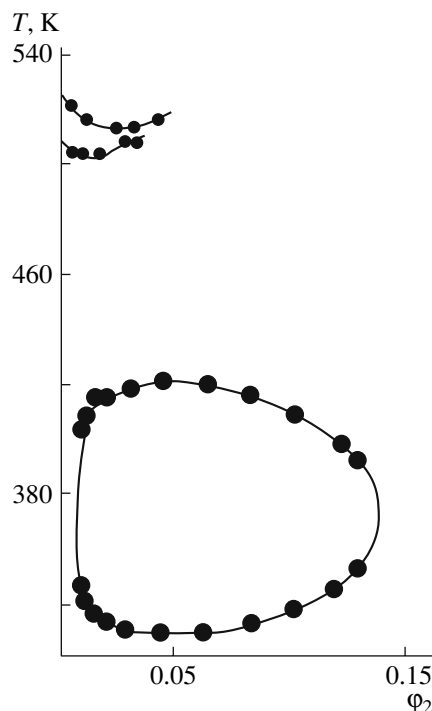


Рис. 5 Фазовые диаграммы для растворов поливинилового спирта в воде [12, 13].

Случай ВКТР выше НКТР соответствует фазовой диаграмме, приведенной на рис. 4а.

Для систем с ВКТР при понижении температуры ориентационный порядок в растворе может оказаться совершеннее, чем в компонентах, и при достаточно низкой температуре система будет иметь НКТР (рис. 4б), и если НКТР выше ВКТР, то система может иметь две НКТР и две ВКТР (рис. 4в).

Отметим, что участки, отмеченные на рис. 4а и 4в (верхняя кривая) штриховыми линиями, возможны, если при повышении температуры компоненты раствора не разрушаются, а участки на рис. 4б и 4в (нижняя кривая) – если при понижении температуры раствор и его компоненты не замерзают, и ориентационный порядок в компонентах совершенствуется больше, чем в растворе.

На рис. 5 приведены фазовые диаграммы системы ПВС–вода, построенные по данным работ [12, 13]. Как видно, в этой системе наблюдаются одна ВКТР и две НКТР, что согласуется с полученными нами результатами.

Авторы хотят отметить, что в обсуждении результатов работы принимал участие Николай Альфредович Платэ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
2. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 9. P. 3507.
3. Пригожин И. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
4. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5. С. 1063.
5. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Открытия. Изобретения. 1987. № 43.
6. Dadivanyan A.K. // Polym. Prepr. 1975. Т. 16. № 2. С. 654.
7. Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Степанова Т.П. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 1. С. 28.
8. Дадиванян А.К., Джавриян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 674.
9. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1995.
10. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Киракосян Л.Х. // Вестн. Московского государственного областного университета. Труды Центра фундаментальных научных исследований. 2005. № 2. С. 23.
11. Дадиванян А.К., Ноа О.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 313.
12. Андреева В.М., Тагер А.А., Анিকেева А.А., Кузьмина Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 8. С. 555.
13. Koningsveld R., Kleintjens L.A. // J. Polym. Sci. C. 1977. № 61. P. 221.

Determination of the Critical Parameters of Polymer Solutions

A. K. Dadivanyan^a, O. V. Noah^b, D. N. Chausov^a, and Yu. A. Ignatov^a

^a Moscow State Regional University,
ul. Radio 10a, Moscow, 105005 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: olganoah@inbox.ru

Abstract—The contribution of short-range orientation order to the chemical potentials of components in the polymer–solvent system was determined. The temperature dependence of the degree of orientation of solvent molecules relative to polymer chains in a polyisobutylene–benzene system was obtained. It was shown that the short-range order in the polymer–solvent system fails with temperature to a much lesser extent than in the pure solvent. The expressions for the upper and lower critical solution temperatures with allowance for the contribution of short-range order to the entropy and the free energy of solution, as well as to the chemical potentials of components were found. It was demonstrated that, in the polymer–solvent system, two upper and two lower critical solution temperatures can exist.

УДК 541.(64+49):547.551

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ АНИЛИНА

© 2008 г. О. В. Каргина, О. П. Комарова

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 24.04.2007 г.

Принята в печать 26.09.2007 г.

На основе анилина, полиакриловой кислоты и полифосфата натрия был получен трехкомпонентный интерполимерный комплекс с одноосновным амином, имеющим в своем составе ароматический цикл без каких-либо заместителей, и двумя поликислотами. Исследованы его состав, структура и поведение в водных растворах, содержащих низкомолекулярную неорганическую соль.

Изученные нами ранее трехкомпонентные интерполимерные комплексы (**ИПК**) представляли собой соединения, образованные двумя различными по силе и по химической природе полимерными кислотами и низкомолекулярным органическим основанием. В качестве такого соединения выступали либо двухосновное ароматическое или гетероциклическое основание [1], либо одноосновное соединение, имеющее в своем составе азотсодержащий ароматический гетероцикл с гидрофобным заместителем в ароматическом ядре [2]. В настоящей работе исследована возможность получения трехкомпонентного ИПК с одноосновным амином, где в ароматическом цикле отсутствуют какие-либо заместители. Таким амином является анилин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиакриловую кислоту (**ПАК**) получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в диоксане при 60°C. В качестве инициатора использовали перекись бензоила. ММ полимера определяли вискозиметрически в 0.5 N растворе хлористого натрия. ММ находили по соотношению $[\eta] = 2.9 \times 10^{-4} M^{0.5}$ [3]; она равна 2.8×10^5 .

Полифосфат натрия (**ПФ**) синтезировали поликонденсацией $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в расплаве при 800°C в течение 10 ч. Вязкость измеряли в 0.0035 M водном растворе NaBr. ММ узнавали по формуле $[\eta] = 1.76 \times 10^{-5} M$ [4].

E-mail: tips@ips.ac.ru (Каргина Ольга Валентиновна).

Анилин фирмы “Chemapol” использовали без дополнительной очистки.

Состав ИПК рассчитывали на основании данных элементного анализа. Определение С, Н и N проводили на С-, Н-, N-анализаторе EA 1108 – Elemental Analyzer фирмы “Carlo Erba Instruments”. Содержание фосфора устанавливали калориметрически в продуктах сгорания образцов. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре “Rigku D_{max}-RC” (CuK_α, Ni-фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего необходимо было выяснить, образуется ли действительно при взаимодействии водных растворов ПАК, ПФ и анилина ИПК. Наблюдения показали, что при смешении всех трех реагентов в кислой области pH самопроизвольно выпадает белый осадок. Данные элементного анализа свидетельствуют о содержании в составе осадка всех трех исходных компонентов. В этом случае осадок может быть не только трехкомпонентным ИПК, но и смесью солей анилина с ПАК и с ПФ. Чтобы убедиться в способности ПАК, ПФ и анилина образовывать единый ИПК, необходимо найти такие условия, в которых соли анилина и поликислот не образовывали бы водонерастворимый осадок. Тогда получающийся в этих условиях осадок может быть только трехкомпонентным ИПК. Такие условия для исследуемой системы были найдены. Соль ПАК с анилином растворима в воде при любом значении pH среды и при любых концентрациях исходных реагентов,

а соль ПФ с анилином при концентрации анилина ≤ 0.1 моль/л, ПФ ≤ 0.05 моль/л и при pH 2 не осаждается в течение 90 мин и более с момента сливания растворов анилина и ПФ. Взаимодействие всех трех компонентов приводит к немедленному образованию осадка. Следовательно, в реакции между ПАК, ПФ и анилином в кислой области pH образуется именно трехкомпонентный комплекс как единое соединение с участием равноправного низкомолекулярного компонента. При исходном мольном соотношении реагентов в реакционном растворе ПАК : анилин : ПФ = 1 : 2 : 1 и $[\text{ПФ}] = [\text{ПАК}] = 0.05$ моль/л, $[\text{анилин}] = 0.1$ моль/л состав комплекса ПАК : анилин : ПФ равен 0.5 : 1 : 1.75, т.е. наблюдается избыток одного из поликислотных компонентов (ПФ) по отношению к низкомолекулярному основанию – анилину. Это соотношение, вероятно, диктуется структурой комплекса.

Поликомплекс на основе ПАК, ПФ и анилина существует в водонерастворимом состоянии в области pH 0.5–4.5. Первоначально скоагулировавшийся трехкомпонентный ИПК представляет собой набухший вязкий осадок. Высушенный в вакууме при комнатной температуре, он теряет растворимость в тех областях pH, при которых растворяется свежеполученный комплекс.

Рентгеноструктурные исследования показали, что трехкомпонентный ИПК на основе анилина является высокоупорядоченным ИПК, структура которого отличается от структуры соли анилина с ПФ. Это еще раз свидетельствует о том, что продукт взаимодействия двух поликислот и анилина является единым самостоятельным ИПК, а не смесью солей анилина с каждой из поликислот.

Реакция образования трехкомпонентного ИПК на основе анилина чувствительна к присутствию в реакционной системе неорганической низкомолекулярной соли – NaCl. Так, если при концентрации соли NaCl 0.1 моль/л реакция наблюдается сразу при сливании исходных реагентов, то при концентрации NaCl 0.5 моль/л реакция вообще не протекает. Можно полагать, что это происходит из-за снижения концентрации катионов протонированного анилина вблизи макромолекул поликислот в присутствии NaCl как результат конкуренции между $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ и ионами натрия, что в свою очередь ведет к снижению

скорости образования трехкомпонентного ИПК вплоть до полного прекращения реакции.

Была предпринята попытка установить, является ли общим правилом факт образования трехкомпонентного ИПК на основе двух поликислот и одноосновного органического основания, имеющего в своем составе ароматический цикл. С этой целью мы попытались получить трехкомпонентный ИПК на основе ПАК, ПФ и γ -пиколина – основания, имеющего в своем составе ароматический цикл с малообъемным гидрофобным заместителем. Однако в данном случае во всей кислой области pH вплоть до нейтральной осаждения осадка не происходило, т.е. трехкомпонентный ИПК не образовывался. Таким образом, наличия ароматического цикла в азотсодержащем одноосновном органическом основании еще недостаточно, чтобы обеспечить образование трехкомпонентного ИПК. Для этого, очевидно, необходимо определенное геометрическое соответствие между структурными единицами компонентов, формирующих ИПК. Одной из таких единиц является низкомолекулярное основание, а другими – звенья поликислот, входящих в состав поликомплекса. По-видимому, необходимое соответствие имеет место в системе ПАК–анилин–ПФ, но не реализуется в системе ПАК– γ -пиколин–ПФ.

Хорошо известно, что в присутствии сильных окислителей, таких как $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и другие [5], в кислой водной среде происходит окислительная полимеризация анилина с образованием темно-зеленого осадка соли полианилина. Представляло интерес выяснить, сохраняет ли анилин, включенный в трехкомпонентный ИПК, свою реакционную способность и не создают ли макромолекулярные компоненты ИПК стерических препятствий для вступления анилина в химические реакции, в частности в реакцию окислительной полимеризации. С целью выяснения этого вопроса мы вводили в кислый надосадочный раствор свежеполученного трехкомпонентного ИПК раствор окислителя – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Наблюдалось изменение окраски осадка – из светло-серого он превращается в темно-зеленый, что свидетельствует об образовании в реакционной системе полианилина. Данные элементного анализа показали, что внутрикмплексная полимеризация анилина происходит с разрушением трехкомпонентного ИПК. Так, в продукте реакции не об-

наруживается ПФ, но присутствует комплекс полианилина с ПАК состава 1 : 0.92.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргина О.В., Комарова О.П., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 12. С. 2232.
2. Каргина О.В., Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Бадина Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 22.
3. Кабанов В.А., Каргина О.В., Ульянова М.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1038.
4. Гвоздецкий А.Н., Ким В.О., Сметанюк В.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2409.
5. Гескин В.М. // Электрохимия полимеров / Под ред. Тарасевича М.Р., Хрущевой Е.И. М.: Наука, 1990.

Ternary Interpolymer Complex Based of Aniline

O. V. Kargina and O. P. Komarova

*Torchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: tips@ips.ac.ru*

Abstract—On the basis on aniline, poly(acrylic acid), and sodium polyphosphate, a ternary interpolymer complex with a monobasic amine comprising an aromatic ring without any substituents and two polyacids has been prepared. The composition, structure, and behavior of the complex in aqueous solutions containing a low-molecular-mass salt have been investigated.

УДК 541.64:539.3:547.422

АВТОВОЛНОВОЙ РЕЖИМ КРИОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА, ИНИЦИИРОВАННЫЙ ЛОКАЛЬНЫМ ХРУПКИМ РАЗРУШЕНИЕМ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ 77 К¹

© 2008 г. Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 22.05.2007 г.

Принята в печать 17.09.2007 г.

Осуществлен автоволновой режим полимеризации в предварительно радиолизованном стеклообразном эпихлоргидрине при 77 К. Инициирование бегущей волны полимеризации происходит в результате локального хрупкого разрушения образца. Скорость распространения фронта волны реакции достигает 15 мм/с при дозе предварительного облучения 680 кГр. Бегущая волна полимеризации обеспечивается действием положительной обратной связи между химическим превращением в твердом теле и его хрупким разрушением из-за появления в ходе реакции температурных или плотностных градиентов. Процесс протекает по катионному механизму с раскрытием эпоксидного цикла в эпихлоргидрине.

Особенности радиационно-инициированной полимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) изучали в работах [1–3], основные итоги этих исследований подведены в монографии [4]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в интервале 77–313 К радиационная полимеризация ЭХГ протекает по ионному механизму, а при более высоких температурах – по радикальному. Основываясь на данных по выходу полимера, авторы приходят к сложной картине температурной зависимости скорости полимеризации. Эффективная энергия активации полимеризации, определенная из этих данных, в области 77–213 К оказалась равной 1.1 кДж/моль. При дальнейшем увеличении температуры (213–313 К) эффективность полимеризации уменьшается, и реакция имеет отрицательную энергию активации –10.9 кДж/моль. Выше 313 К скорость полимеризации снова резко возрастает (эффективная энергия активации 64.9 кДж/моль). Следует отметить, что выводы авторов [1–4] о механизме полимеризации ЭХГ в твердой фазе (температура плавления ЭХГ равна 210 К) и возможности цепного процесса при 77 К (радиационно-химический выход полимера при

77 К из приведенных данных равен 30 молекулам на 100 эВ поглощенной энергии) основаны на определении выхода полимера при комнатной температуре. При этом не учитывалась сложная картина фазовых превращений ЭХГ в интервале 77–210 К и возможность образования полимера в постэффекте в области фазовых превращений при нагревании образцов до комнатной температуры. Действительно, в нашей работе [5] показано, что в зависимости от условий приготовления образцов ЭХГ при 77 К может быть либо в кристаллическом, либо в стеклообразном состоянии. Причем оказалось, что радиационно-инициированная полимеризация в стеклообразном состоянии протекает существенно более эффективно, чем в кристаллическом.

Цель настоящей работы – определение условий реализации и исследование автоволнового процесса криополимеризации ЭХГ, инициированного локальным хрупким разрушением предварительно радиолизованных твердых образцов при 77 К.

Бегущие волны химического превращения были обнаружены при исследовании механизма химических реакций вблизи абсолютного нуля температур [6–8]. При локальном хрупком разрушении предварительно γ -облученного достаточно протяженного образца на свежееобразованной по-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00259).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

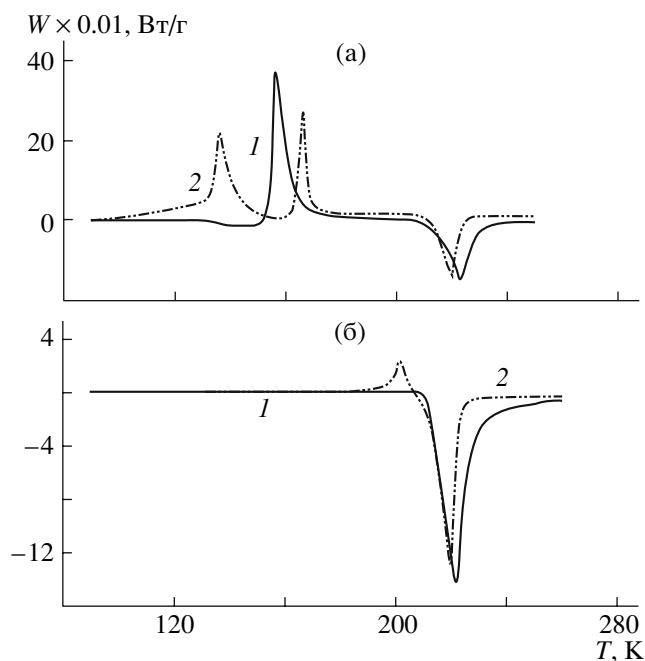


Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания стеклообразного (а) и кристаллического (б), необлученного (1) и γ -облученного (2) образцов ЭХГ. Доза облучения 57 (а) и 600 кГр (б), температура облучения 77 К. W – тепловая мощность.

верхности возникает химическая реакция. Температурные или плотностные градиенты, образующиеся в ходе реакции, приводят к дальнейшему послойному диспергированию твердого образца и возникновению активной поверхности, на которой продолжается развитие реакции. Благодаря этой положительной обратной связи волна химического превращения распространяется по всему образцу. Такой автоволновой режим превращения наблюдался для целого ряда цепных химических реакций, в том числе и для полимеризации и сополимеризации при 4.2–77 К [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ЭХГ предварительно высушивали над безводным сульфатом магния и затем перегоняли ($T_{\text{кип}} = 390$ К). Фазовое состояние и кинетику полимеризации исследовали на калориметрической установке [9].

Автоволновой режим полимеризации изучали в протяженных цилиндрических образцах (длина 100–150 мм, диаметр 5–7 мм). Локальное хрупкое разрушение образцов осуществляли с помощью константанового микронагревателя, заморожен-

ного в верхнюю часть образца. Импульс тока через нагреватель приводит к хрупкому разрушению прилегающей области. Прохождение волны полимеризации регистрировали медь-константановыми термопарами, расположенными по оси образца на определенном расстоянии друг от друга, а также визуально с помощью кино- и фототехники.

Радиолиз образцов проводили на установке “Гамматок-100” γ -лучами ^{60}Co при 77 К, мощность дозы 1.0 Гр/с. Спектры ИК-поглощения в диапазоне 400–3600 см^{-1} регистрировали на спектрометре “Perkin-Elmer”. Образцы готовили в виде пленок полимера на пластинах бромистого калия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При охлаждении до 77 К со скоростью более 100 К/мин ЭХГ полностью переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания такого образца (рис. 1а, кривая 1) наблюдается переход из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость ($T_c = 130$ К), кристаллизация в интервале 150–170 К и плавление мономера ($T_{\text{пл}} = 210$ К).

Кристаллический ЭХГ получали, проводя “отжиг” образца в калориметре: нагревали стеклообразный ЭХГ вплоть до области предплавления с последующим замораживанием до 77 К. В этом случае на калориметрической кривой нагревания регистрируется только эндотермический пик плавления мономера (рис. 1б, кривая 1).

После γ -облучения при 77 К и последующего нагревания ЭХГ протекает полимеризация мономера. Основной процесс полимеризации для стеклообразного ЭХГ наблюдается в области растекловывания (рис. 1а, кривая 2). Эффективная энергия активации полимеризации, определенная в серии опытов по начальным участкам калориметрических кривых нагревания, имеет среднее значение 14.2 кДж/моль в интервале 95–140 К. Эта величина существенно превышает значение, приведенное в работе [1] (1.1 кДж/моль). В отличие от стеклообразного мономера в кристаллическом радиолизованном образце незначительное тепловыделение, связанное с полимеризацией, наблюдается лишь в области предплавления (рис. 1б, кривая 2). Выход полимера для кристал-

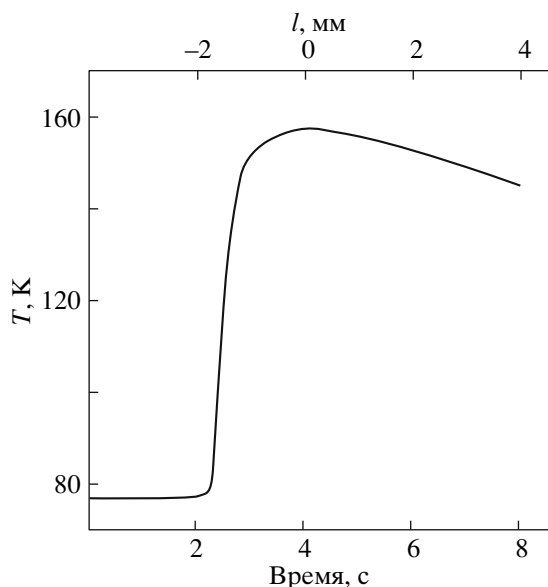


Рис. 2. Временная и пространственная развертка температурного профиля волны распространения реакции полимеризации ЭХГ при 77 К и дозе γ -облучения 320 кГр. Скорость распространения волны полимеризации 12 мм/с.

лического ЭХГ составляет всего 5.7% в отличие от 18% для стеклообразного мономера (доза предварительного облучения при 77 К в обоих случаях 600 кГр).

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что в ходе низкотемпературного радиолитического ЭХГ при 77 К происходит лишь накопление активных центров реакции, а полимеризация мономера протекает при последующем нагревании при более высоких температурах.

В работах [6–8] было показано, что инертные при 4.2–77 К системы могут быть активированы локальным хрупким разрушением твердых образцов. Действительно, локальное хрупкое разрушение стеклообразного ЭХГ, предварительно радиолитического при 77 К, приводит к возникновению волны полимеризации мономера. Фронт волны полимеризации быстро распространяется по всему образцу, что легко прослеживается визуально по изменению цвета образца. На рис. 2 показан характерный профиль автоволны полимеризации во временной и пространственной развертке, зафиксированный с помощью медь-константановых термопар, расположенных по оси образца. Основные особенности структуры бегущего фронта полимеризации ЭХГ близки к приведенным ранее для других криохимических авто-

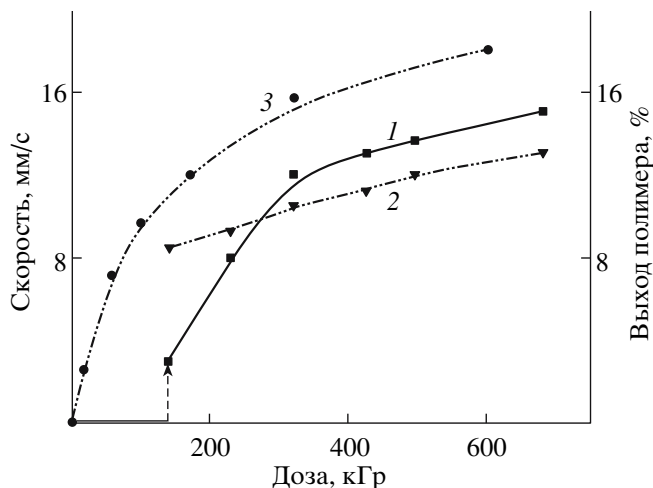


Рис. 3. Зависимости скорости волны полимеризации ЭХГ (1) и выхода полимера (2) от дозы предварительного облучения. Кривая (3) – данные работы [5] по термоактивированной постполимеризации предварительно облученных образцов.

волновых реакций [6]. Реакция полимеризации, как и в случае других криохимических автоволновых процессов, “включается” при 77 К, и температура во фронте волны быстро (0.3–0.4 с) повышается до максимального значения. Ширина фронта бегущей волны ~3–4 мм, критическое значение температурного градиента $dT/dx \approx 20$ К/мм. Максимальная температура во фронте волны достигает 157 К для дозы предварительного облучения 320 кГр.

Зависимость скорости распространения фронта волны реакции от дозы предварительного облучения представлена на рис. 3 (кривая 1). Прежде всего отметим, что, как и в ранее изученных системах, где был реализован автоволновой режим низкотемпературного превращения, в исследуемой системе существует критическая доза предварительного γ -облучения, ниже которой автоволновой процесс полимеризации ЭХГ при 77 К не возбуждается. Пороговое значение дозы γ -облучения в данном случае составляет ~140 кГр. С увеличением дозы предварительного облучения при 77 К скорость распространения фронта волны полимеризации ЭХГ возрастает и составляет ~15 мм/с для дозы 680 кГр.

После прохождения волны полимеризации при 77 К образец размораживали до комнатной

температуры, непрореагировавший мономер удаляли в вакууме и гравиметрически определяли выход полимера. На рис. 3 (кривая 2) представлена зависимость выхода полимера от дозы предварительного облучения. С увеличением дозы облучения выход полимера возрастает, достигая 13% для 680 кГр.

Поскольку разогрев во фронте волны (из-за выделения тепла при полимеризации) происходит за весьма короткое время, то его можно считать адиабатическим. Воспользовавшись известным значением теплоты полимеризации ЭХГ (95.4 кДж/моль [5]), по максимальной температуре разогрева во фронте волны можно определить глубину превращения мономера. Расчет глубины превращения по адиабатическому разогреву во фронте волны практически совпадает с гравиметрически определенным выходом полимера.

Для сравнения на рис. 3 (кривая 3) показана также зависимость выхода полимера от дозы облучения при проведении реакции в режиме термоактивированной постполимеризации в ходе медленного нагревания предварительно облученных образцов (результаты работы [5]). Видно, что выход полимера в этом случае несколько выше, чем в режиме бегущей волны. Уменьшение выхода полимера в автоволновом режиме связано, видимо, с резким возрастанием температуры реакции во фронте волны, что может способствовать гибели активных центров, ведущих полимеризацию мономера.

Полимеризация ЭХГ протекает с раскрытием эпоксидного цикла. В спектрах ИК-поглощения полученного полимера в отличие от ЭХГ наблюдаются интенсивные полосы поглощения эфирных групп в области 1150 см^{-1} и исчезают полосы ИК-поглощения в области $850\text{--}920\text{ см}^{-1}$, обусловленные наличием эпоксидного цикла в мономере.

Для выяснения механизма реакции полимеризации ЭХГ в автоволновом режиме было изучено влияние различных ингибиторов. Установлено, что при введении в систему типичного ингибитора катионной полимеризации – пиридина (5%) наблюдается подавление автоволнового процесса в образцах, предварительно облученных дозами (200–680 кГр), превышающими критическую, необходимую для реализации процесса. Добавки гидрохинона (1–2%) – ингибитора радикальной полимеризации, не влияют на автоволновой ре-

жим полимеризации. Эти эксперименты позволяют предположить, что полимеризация ЭХГ в автоволновом режиме, как и термоактивированная [5], протекает по катионному механизму.

Отметим, что автоволновой режим полимеризации в кристаллическом ЭХГ реализовать не удастся. Внесение локального возмущения (хрупкое разрушение) при 77 К в кристаллический ЭХГ, подвергнутый предварительному облучению дозой 1000 кГр (что существенно больше критического значения дозы для стеклообразного ЭХГ ~140 кГр), к возникновению волны полимеризации не приводит. Это естественно связать с существенно менее эффективной полимеризацией мономера в кристаллической фазе.

Таким образом, γ -облучение при 77 К кристаллического и стеклообразного ЭХГ обеспечивает накопление активных центров полимеризации. Полимеризация мономера в таких предварительно облученных образцах в отсутствие локальных возмущений (хрупкого разрушения) происходит при дальнейшем нагревании – в основном в области расстекловывания (для стеклообразного ЭХГ) или плавления мономера (для кристаллического ЭХГ). Однако организация локального хрупкого разрушения в образцах, облученных дозой, превышающей критическое значение, позволяет реализовать автоволновой режим превращения в стеклообразном ЭХГ при 77 К. Полученные характеристики волны полимеризации свидетельствуют о реализации предложенного ранее механизма [6–8]. Механическая энергия упругого деформирования, накопленная в твердой матрице, расходуется в момент хрупкого разрушения на образование химически активных промежуточных состояний и увеличение молекулярной подвижности реагентов. Самоподдерживающийся режим превращения обеспечивается действием положительной обратной связи между химическим превращением в твердом теле и его хрупким разрушением из-за появления в ходе реакции температурных или плотностных градиентов.

Авторы выражают благодарность А.П. Клягиной и И.М. Баркалову за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишев Ю.В., Мелешевич А.П., Антоновская Т.С. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 2. С. 120.

2. Козлов А.А., Дорошенко В.Н., Мелешевич А.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1505.
3. Мелешевич А.П., Козлов А.А., Дорошенко В.Н. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 492.
4. Мелешевич А.П. Радиационная химия эпоксидных соединений. Киев: Наукова думка, 1989.
5. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Можяев П.С., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 2. С. 111.
6. Barelko V.V., Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M. // Advances in Chem. Phys. 1988. V. 74. P. 339.
7. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1604.
8. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
9. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chim. 1994. V. 13. № 2. P. 337.

Autowave Cryopolymerization of Epichlorohydrin Initiated by Brittle Failure of Solid Samples at 77 K

D. P. Kiryukhin and G. A. Kichigina

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: kir@icp.ac.ru*

Abstract—The autowave polymerization of preliminarily radiolyzed glassy epichlorohydrin at 77 K has been performed. The progressing wave of polymerization is initiated through the local brittle failure of the sample. The rate of propagation of the reaction wave front achieves 15 mm/s at a preliminary irradiation dose of 680 kGy. The progressing wave of polymerization is realized via the positive feedback between the chemical transformation in the solid and its brittle failure because of temperature or density gradients arising in the course of reaction. The process proceeds according to the cationic mechanism via opening of the epoxide ring in epichlorohydrin.

ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ ЛИПАТОВ

(1927–2007)

31 августа 2007 г. на 81-м году ушел из жизни Юрий Сергеевич Липатов – известный ученый в области высокомолекулярных соединений, академик Национальной академии наук Украины и Международной академии творчества, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины.

Ю.С. Липатов родился в Иваново-Вознесенске. В 1949 г. он закончил Московский институт нефти и газа им. И.М. Губкина по специальности “Технология нефти и газа”.

Свою научную деятельность Юрий Сергеевич начал в Физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (Москва) в 1951 г. и продолжил в Институте общей и неорганической химии АН Белоруссии (1959–1964 гг.). С 1965 по 1985 г. Ю.С. Липатов был директором Института химии высокомолекулярных соединений АН Украины (ИХВС). С 1965 по 2005 г. он возглавлял также отдел физикохимии полимеров в этом институте.

В ИХВС наиболее ярко проявился талант Юрия Сергеевича как ученого и организатора науки. Он внес определяющий вклад в становление и развитие института и превращение его в главный центр полимерной науки в Украине, научные

разработки которого достигли международного уровня и признания.

Ю.С. Липатов – автор 19 монографий, 5 из которых изданы за рубежом (Англия, Нидерланды, Канада, США), более 1300 научных статей и 140 изобретений.

Юрий Сергеевич создал единственную в Украине научную школу в области химии и физикохимии полимеров и полимерных композитов, которая получила широкое признание. Среди его учеников 10 докторов и 50 кандидатов наук.

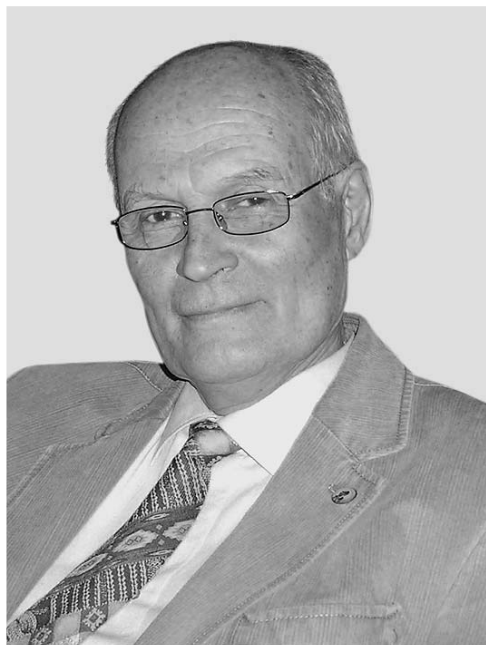
Ю.С. Липатов – лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, премии им. Л.В. Писаржевского и премии им. А.И. Киприанова Национальной академии наук Украины, а также премии им. Поля Флори Международной академии творчества (Москва – Сан-Диего), награжден орденами Дружбы народов и “За заслуги” III степени, медалями.

Все, кто знал Юрия Сергеевича, искренне уважали его как выдающегося ученого, талантливое педагога, руководителя и организатора науки.

Светлая память о Юрии Сергеевиче Липатове навсегда останется в сердцах его коллег, учеников, друзей и знакомых.

КОНСТАНТИН СЕРАФИМОВИЧ КАЗАНСКИЙ

(1933–2007)



18 октября 2007 г. трагически погиб Константин Серафимович Казанский – сотрудник Института химической физики РАН, доктор химических наук, профессор, замечательный ученый, яркая, незаурядная личность, друг, коллега и учитель многих из нас. Вся жизнь Константина Серафимовича была связана с нашей полимерной наукой. В ИХФ он проработал более полувека. Его исследования в области ионной полимеризации, реакций макромономеров, полимерных гидрогелей широко известны, получили мировое признание и являются гордостью отечественной науки о полимерах.

Человек широких научных и гуманитарных интересов, Константин Серафимович был глубоко интеллигентен, фундаментально образован, полон новых идей, всегда готов к конструктивному обсуждению своих и чужих работ. Для многих он был примером ученого, совмещающего в себе качества блестящего экспериментатора и теоретика, работы которого всегда отличались оригинальной постановкой, идеальным исполнением, а его доклады и лекции на семинарах, различных конференциях и симпозиумах доставляли слушателям по-настоящему эстетическое удовольствие. Более 40 лет К.С. Казанский был профессором Московского физико-технического института, читал лекции, с большим удовольствием вел практикум, делясь со студентами своим огромным опытом экспериментатора. Среди полимерщиков России и за ее пределами много учеников Константина Серафимовича, которым он сумел привить свой яркий и оригинальный стиль научной работы. К.С. Казанский активно работал в журнале “Высокомолекулярные соединения”. В течение ряда лет он был членом редколлегии, научным редактором, блестящим рецензентом.

Трагическая смерть Константина Серафимовича – невосполнимая утрата для науки и всех нас. Память о нем – прекрасном ученом, красивом, сильном и интересном человеке – навсегда останется в сердцах его коллег и друзей. Редколлегия и Редакция журнала выражают свое искреннее соболезнование родным и близким Константина Серафимовича, его друзьям и коллегам.

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 3, с. 373–398

КАРГИНСКИЕ
ЧТЕНИЯ

УДК 541(64+515):542.952

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ОБРАТИМЫЕ СПИНОВЫЕ ЛОВУШКИ И РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА ЦЕПИ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2008 г. Д. Ф. Гришин

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5*

Рассмотрены пути решения проблемы управления ростом полимерной цепи в условиях радикального инициирования с использованием металлоорганических соединений. На конкретных примерах проанализировано эффективное влияние металлокомплексов на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул, а также состав и строение сополимеров. Показано, что комплексы переходных металлов в ряде случаев можно рассматривать как обратимые ловушки радикалов и эффективные агенты контролируемой радикальной полимеризации. Оценены основные направления взаимодействия радикалов роста с металлоорганическими соединениями, включая обратимое акцептирование макрорадикалов металлокомплексом.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

В настоящее время радикальная полимеризация продолжает оставаться основным способом синтеза полимерных материалов в промышленных условиях [1, 2]. Достаточно сказать, что из более чем 190 млн. тонн полимеров, произведенных в 2005 г. в мировом масштабе, около 100 млн. тонн, т.е. почти 60%, получено именно методами радикального инициирования. Главными достоинствами радикальной полимеризации являются хорошая воспроизводимость, методическая и техническая простота осуществления (в блоке, растворе, эмульсии и суспензии), широкий круг мономеров, способных к полимеризации с высокой конверсией (олефины, диены, винилхлорид и винилацетат, стирол и его гомологи, акриловые и метакриловые мономеры и т.п.), а также большой выбор, доступность и невысокая себестои-

мость инициаторов. Все это в совокупности с высокими скоростями протекания гомолитических процессов делает радикальную полимеризацию незаменимым способом синтеза макромолекул в промышленном масштабе [2].

В последние годы наблюдается своеобразный “ренессанс” радикальной полимеризации. Среди главных достижений последних 20–25 лет в данной области в первую очередь необходимо отметить комплексно-радикальную полимеризацию с использованием протонных и апротонных кислот Льюиса как регуляторов реакционной способности мономеров и радикалов роста [3], а также контролируемый синтез макромолекул в режиме “живых” цепей с использованием стабильных радикалов (Stable Free Radical Polymerization – SFRP), инифертеров, полимеризацию с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) и полимеризацию с обратимым переносом фрагмента молекулы (Reversible Addition Fragmentation Transfer – RAFT) [4–10].

Кроме указанных выше направлений особый интерес в научном плане и в практическом отношении представляют координационно-радикаль-

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

способности растущих макрорадикалов, в частности способствует росту электрофильности растущего макрорадикала и повышает его активность по отношению к кратной связи мономера. Результатом этого является значительное увеличение константы скорости роста [16, 17]. Кроме того, вследствие стерических факторов и возросшей электрофильности частицы понижается константа скорости обрыва.

Участие МОС в элементарных стадиях полимеризации открывает широкие возможности для регулирования ММ образующихся продуктов. На основании полученных данных нами установлено, что введение в полимеризат алкильных производных бора и алюминия в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, значительно понижает ММ полимеров, причем при полимеризации как в массе, так и в растворе в этилацетате [16, 18]. ММ полимера уменьшается с увеличением концентрации МОС и при введении 0.8 мол. % триалкилборана снижается более чем на порядок.

Изучено влияние добавок элементоорганических соединений (ЭОС) на ММР полимеров [13, 18]. Установлено, что при введении в систему триизобутилбора кривые ММР приобретают ярко выраженный бимодальный характер. Вследствие этого степень полидисперсности образцов несколько увеличивается. Полученные результаты позволяют более глубоко понять природу влияния МОС на процесс полимеризации. Очевидно, в присутствии МОС рост полимерной цепи проходит параллельно по двум механизмам – координационно-радикальному и радикальному [6, 10].

Косвенным подтверждением сделанных выводов является исследование ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии различных органических соединений элементов II и III групп [19]. Введение указанных соединений практически не влияет как на общий вид кривой ММР, так и на степень полидисперсности полимеров. Как было показано выше, МОС не взаимодействуют с растущим полистирольным радикалом в силу электронных и стерических факторов [13, 20]. Поэтому при полимеризации данного мономера рост цепи проходит только по традиционному радикальному механизму без участия комплексообразователя.

Координационное взаимодействие растущих макрорадикалов с МОС активно влияет на зависимость состава сополимеров от состава моно-

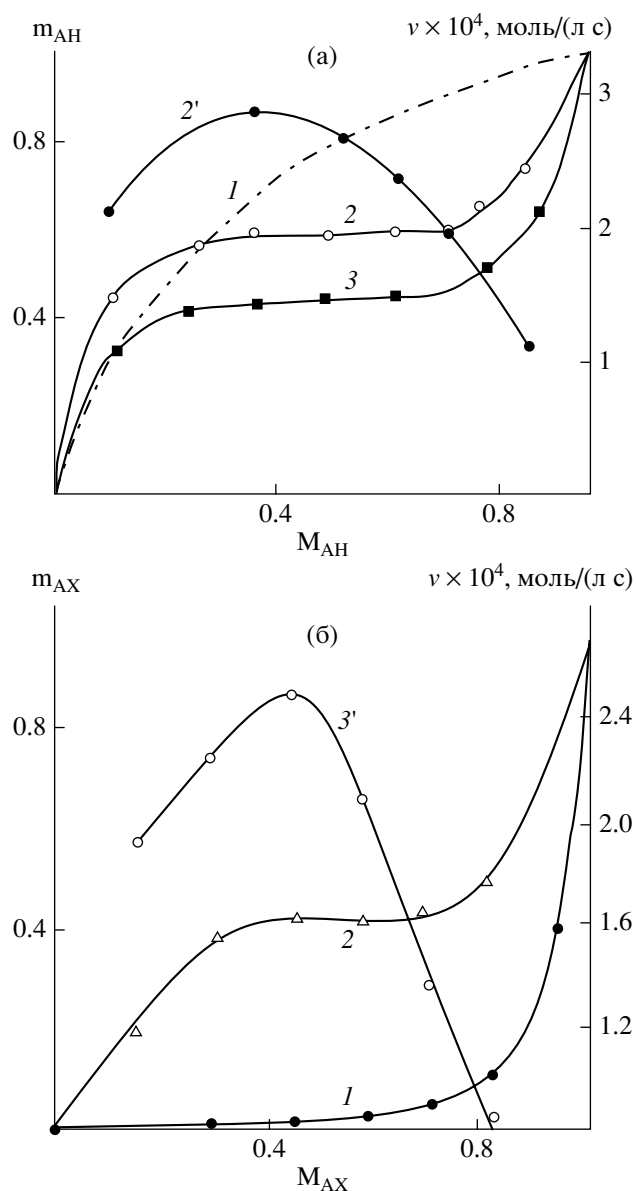
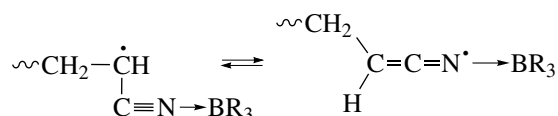


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (1–3) и скорости сополимеризации (2', 3') от состава мономерной смеси для мономерных пар АН–ВА (а) и ММА–АХ (б). Инициатор: 1 – ДАК, 2, 2' – триизобутилборан + ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфурма, 3, 3' – триизобутилборан + пероксид *трет*-бутила.

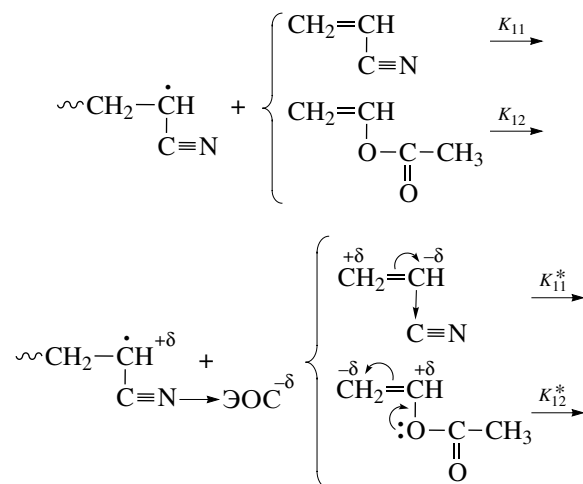
мерной смеси (рис. 1). Так, на примере ряда мономерных пар показано, что в присутствии некоторых МОС ход кривой составов сополимеров на основе акриловых и метакриловых мономеров существенно меняется. Происходит изменение относительных активностей мономеров, приводящее в некоторых случаях к образованию чередующихся сополимеров [21–24].

Так, при сополимеризации акрилонитрила (**АН**) с винилацетатом (**ВА**) на классическом радикальном инициаторе (ДАК) сополимер АН–ВА при любом составе мономерной смеси обогащен АН как более активным мономером ($r_{АН} = 4.05$, $r_{ВА} = 0.06$). При использовании элементоорганического инициатора кривая состава имеет S-образный характер (рис. 1а). Отчетливо прослеживается участок кривой, где состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси, что предполагает тенденцию к чередованию мономерных звеньев в сополимере и указывает на координационно-радикальный характер сополимеризации. Об этом же свидетельствует выравнивание относительных активностей мономеров: $r_{АН} = 0.35$, $r_{ВА} = 0.42$ (для сравнения r_1 и r_2 , рассчитанные по схеме Q-e, соответственно равны 4.27 и 0.06), а также отклонение от линейной зависимости расчетных параметров при определении констант сополимеризации по методу Келена–Тюдеша.

Столь заметное влияние низких концентраций инициатора (0.1–1.0 мол. %), как мы полагаем, вызвано координацией растущего макрорадикала с компонентами иницирующей системы. Координация этих соединений как кислот Льюиса с растущим макрорадикалом АН приводит к перераспределению электронной плотности и способствует стабилизации частицы:



Уменьшение значения относительной активности АН ($r_{АН} = K_{11}/K_{12}$) в присутствии ЭОС может быть связано как с понижением K_{11} , так и с ростом K_{12} , либо с одновременным изменением обеих констант в указанных направлениях. Такие изменения обусловлены повышением электроноакцепторных свойств (электрофильности) координированного с ЭОС полиакрилонитрильного радикала. Совершенно очевидно, что с увеличением электрофильности реакционная способность макрорадикала к π -связи АН, как мономера с сильной электроноакцепторной группой, падает, а к ВА (электронодонорному мономеру) растет:



$$(K_{11}^* < K_{11}, K_{12}^* > K_{12}).$$

Результатом этих изменений является значительное уменьшение относительной активности акрилонитрила ($r_{АН}^* < r_{АН}$).

Константа скорости реакции присоединения поливинилацетатного радикала, координированного с МОС, к ВА увеличивается, а к АН, как электроноакцепторному мономеру, уменьшается. Суммарным результатом этого является некоторое изменение относительной активности ВА. Тем самым, относительные активности сополимеризующихся мономеров (АН и ВА) выравниваются и становятся меньше единицы, что обуславливает тенденцию к чередованию мономерных звеньев.

Применение ЭОС в качестве регуляторов роста цепи в условиях радикального иницирования позволило решить такую проблему, как синтез сополимеров на основе аллиловых мономеров [21]. Как известно [25], аллиловые мономеры характеризуются исключительно высокой константой передачи на мономер, что делает практически невозможным синтез макромолекул с их участием в процессах классической радикальной полимеризации [3, 10]. Напротив, применение элементоорганических инициаторов на основе тралкилборанов позволяет проводить синтез сополимеров аллилхлорида (**АХ**) и аллилового спирта с (мет)акриловыми мономерами до глубоких конверсий [21]. При этом кривая состава имеет S-образный характер (рис. 1б). Отчетливо прослеживается участок, где состав сополимера не зависит от состава мономерной смеси, тенденция к чередованию мономерных звеньев близка к

предельной. Относительные активности обоих мономеров заметно выравниваются и становятся меньше единицы, при этом произведение $r_1 r_2 \rightarrow 0$.

Элементоорганические инициаторы оказывают регулирующее действие на состав и строение сополимера ММА–АХ при концентрации 0.01–0.1 мол. %. Столь заметное влияние достаточно низких концентраций инициатора, несомненно, вызвано координацией растущего макрорадикала с компонентами иницирующей системы.

ЯМР-спектры сополимеров ММА с АХ совпадают со спектром синдиотактического ПММА. Это подтверждает радикальный механизм сополимеризации ММА с АХ. Результаты термомеханических исследований сополимеров ММА–АХ [21] показывают резкое понижение температуры стеклования, а также уменьшение предела прочности и модуля упругости сополимеров метилметакрилата с хлористым аллилом по сравнению со свойствами ПММА. Следовательно, присутствие 10–15 мол. % АХ в сополимере с ММА существенно влияет на свойства сополимера. Понижение температуры стеклования позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния сополимера и тем самым повысить его морозостойкость, что имеет важное прикладное значение для стекол на основе полиметакрилатов.

При сополимеризации акрилатов с алкенами регулирующее действие ЭОС выражено не столь явно, как в случае сополимеризации виниловых мономеров между собой. Скорость сополимеризации АН с циклогексеном и гексеном-1, ММА с этиленом, ВА с этиленом [26] линейно уменьшается с увеличением содержания олефина в смеси мономеров, а конверсия не превышает 30%. Относительные активности хотя и несколько отличаются от аналогичных для классических радикальных инициаторов, но в меньшей степени, чем для сополимеризации двух виниловых мономеров. Вероятно, это связано с тем, что олефины и особенно соответствующие им радикалы роста менее склонны к комплексообразованию, чем мономеры, содержащие функциональные группы или атомы с неподеленными электронными парами.

Вместе с тем проблема радикальной сополимеризации этилена и α -олефинов с полярными виниловыми мономерами при низком давлении

весьма актуальна в химии полимеров [3], что особенно касается синтеза сополимеров ВХ с α -олефинами [27].

Известно, что ВХ и α -олефины при низком давлении эффективно полимеризуются по разным механизмам: ВХ – по радикальному, этилен и его гомологи – по координационному на катализаторах Циглера–Натта [10, 27]. Синтезировать сополимеры ВХ с олефинами с высокой конверсией в технологически выгодных режимах на обычных инициаторах не удается.

Координационно-радикальные инициаторы на основе ЭОС III–V групп, как показано выше, вследствие особенностей своего строения занимают своеобразное промежуточное положение между традиционными радикальными инициаторами и катализаторами Циглера–Натта и позволяют проводить сополимеризацию ВХ с этиленом и α -олефинами с высокой скоростью и конверсией в энергетически выгодных условиях [26, 28, 29].

Установлено, что при гомополимеризации алкенов на указанных инициаторах конверсия не превышает 3–5%. Однако этилен и другие олефины сополимеризуются с виниловыми мономерами на элементоорганических инициаторах в широком диапазоне составов и высоким выходом (до 90% и выше).

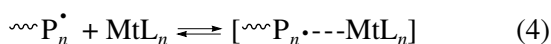
При использовании для сополимеризации ВХ с олефинами традиционных радикальных инициаторов, а также катализаторов Циглера–Натта возможности для варьирования составом сополимера крайне ограничены. Ход кривых состава и относительные активности мономеров свидетельствуют о том, что сополимер обогащается одним из мономеров при любом составе мономерной смеси. Это связано с существенным различием в реакционной способности ВХ и олефинов. Использование элементоорганических инициаторов приводит к значительному выравниванию констант сополимеризации. Так, при сополимеризации ВХ с этиленом и другими олефинами кривая состава имеет S-образный характер, и на участке от 30 до 70 мол. % олефина в мономерной смеси состав сополимера практически постоянен и не зависит от состава смеси мономеров [29].

Как и следовало ожидать, введение звеньев олефинов в состав виниловых полимеров влияет

на некоторые физико-химические свойства продукта. В частности, в случае мономерной пары этилен-ВА с увеличением содержания алкена в сополимере характеристическая вязкость увеличивается, напротив, для сополимера этилена с ВХ характеристическая вязкость и ММ сополимеров уменьшаются с ростом мольной доли этилена. Константа Фикентчера, характеризующая ММ поливинилхлорида [30], рассчитанная нами для ряда образцов сополимера ВХ-олефин ($K_F = 40-70$), также значительно меньше, чем в случае ПВХ, синтезированного на указанных инициаторах. Известно, что понижение константы Фикентчера способствует облегчению перерабатываемости полимерного продукта и улучшает его пластичность. Следует отметить, что увеличение концентрации инициатора при постоянном соотношении мономеров в смеси уменьшает вязкость сополимеров и незначительно (на 5–6%) повышает конверсию [28, 29].

Таким образом, применение координационно-ненасыщенных ЭОС, способных целенаправленно изменять реакционную способность макро-радикалов, является одним из эффективных способов управления ростом полимерной цепи в условиях радикальной полимеризации. Процессы синтеза макромолекул, в которых определяющую роль играет обратимое взаимодействие растущего макро-радикала с МОС, в отечественной литературе получили название радикально-координационной полимеризации [6, 10, 31]. В последние годы в иностранной литературе для этих целей используют термин Organometallic Radical Polymerization (OMRP) [32].

Несомненно, что с точки зрения металлоорганической химии основной реакцией в указанных процессах является обратимое взаимодействие металлокомплекса (MtL_n) с радикалом роста ($\sim P_n$):



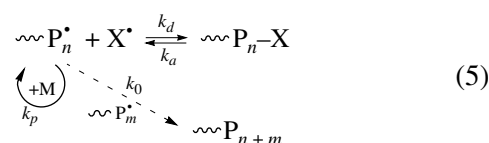
Следовательно, в ряде случаев МОС можно рассматривать как обратимую ловушку свободных радикалов, которая, с одной стороны, способна временно связывать радикал роста, препятствуя бимолекулярному обрыву цепи и спонтанному неконтролируемому росту ММ; с другой стороны, такое взаимодействие приводит к перераспределению электронной плотности в радика-

ле роста и существенно изменяет его реакционную способность, что открывает широкие перспективы для целенаправленного формирования структуры макромолекул.

ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Несомненно, что наблюдаемый в последние годы исключительно высокий интерес к радикальной полимеризации в первую очередь связан с активным развитием методов контролируемой полимеризации или полимеризации в режиме “живых” цепей (Controlled/Living Radical Polymerization) [4–9, 33].

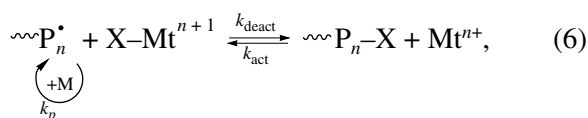
Суть механизма “живой” радикальной полимеризации заключается в замене необратимого бимолекулярного обрыва цепи обратимой реакцией радикалов роста с фрагментами инициатора или специальными добавками, вводимыми в полимеризат в каталитических количествах:



В результате такого обрыва образуется лабильная концевая группа $\sim P-X$, способная в определенных условиях распасться с регенерацией исходного или нового активного радикала, который продолжает рост полимерной цепи. Процесс повторяющегося обрыва и роста (“сна” и “жизни”) полимерной цепи обеспечивает ступенчатый рост материальных цепей в ходе полимеризации. Это обуславливает особенности как кинетики полимеризации, так и свойств образующегося полимера: число полимерных цепей (активных центров) остается постоянными при любой глубине конверсии, и как следствие этого, приведенная скорость полимеризации постоянна; начиная с малых степеней превращения происходит непрерывный рост ММ полимера, причем значение M_n линейно увеличивается с конверсией; наблюдается низкая полидисперсность M_w/M_n ; выделенные продукты полимеризации сами являются макроинициаторами, и введение новой порции мономера приводит к дальнейшей полимеризации и росту ММ полимера; при последовательном введении двух или более мономеров образуются блок-сополимеры.

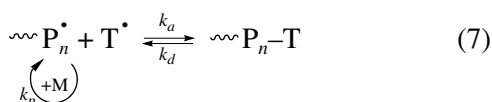
Традиционно выделяют три основных механизма проведения полимеризации в режиме “живых” цепей.

1. Полимеризация с переносом атома (ATRP) и обратная ей реакция – Reverse Atom Transfer Radical Polymerization (**RATRP**):



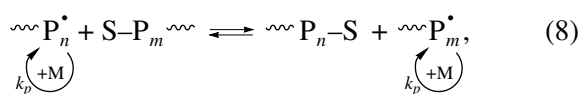
где $\sim\text{P}_n^\bullet$ – полимерный радикал; X-Mt^{n+1} – агент “псевдоживой” полимеризации, галогенид переходных металлов в высшей степени окисления; $\sim\text{P-X}$ – аддукт взаимодействия макрорадикала, содержащий связь углерод-галоген; Mt^{n+} – металл в низшей степени окисления; k_{act} , k_{deact} , k_p – константы скоростей активации, деактивации и роста соответственно; M – мономер.

2. Полимеризация с использованием стабильных радикалов (SFRP):



Здесь $\sim\text{P}_n^\bullet$ – полимерный радикал; T^\bullet – агент “живой” полимеризации, стабильный радикал; $\sim\text{P-T}$ – аддукт взаимодействия макрорадикала; k_a , k_d , k_p – константы скоростей акцептирования, диссоциации и роста соответственно; M – мономер.

3. Полимеризация с переносом фрагмента молекулы или группы атомов от одного радикала к другому (RAFT):



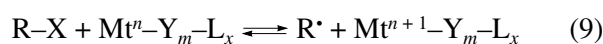
где $\sim\text{P}_n^\bullet$, $\sim\text{P}_m^\bullet$ – полимерные радикалы; $\sim\text{P-S}$ – полимерная молекула, содержащая на конце группу атомов – агент “псевдоживой” полимеризации, перемещаемую от одного радикала к другому; k_p – константа скорости роста цепи; M – мономер.

Из рассмотренных выше трех основных направлений контролируемой радикальной полимеризации в настоящее время наиболее востребованным и широко исследуемым, несомненно, является контролируемый синтез макромолекул с

участием металлокомплексов, протекающий по механизму ATRP или RATRP. Достаточно сказать, что только в 2006 г. в данной области было опубликовано более 600 статей в реферируемых журналах.

НОВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ATRP

В основе механизма ATRP, впервые независимо друг от друга предложенного в 1995 г. в работах Matjaszewski [34] и Sawamoto [35], лежит хорошо известная химикам-металлоорганикам реакция Хараша [36]. В соответствии с этой реакцией при взаимодействии галогенидов переходных металлов общей формулы $\text{Mt}^n\text{-Y}_m\text{-L}_x$ (где Mt – переходный металл, n – валентность металла, Y – анионы хлора или брома, L – органические лиганды, чаще всего основания Льюиса) в низшей степени окисления n с алкилгалогенидами RX при температуре около 100°C происходит образование алкильных радикалов R^\bullet , способных инициировать полимеризацию, и окисление переходного металла, который из низшей степени окисления n переходит в высшую ($n + 1$):



Проведение реакции (9) в среде виниловых мономеров позволило осуществить пофрагментарный рост полимерной цепи, т.е. дало возможность провести полимеризацию в режиме “живых” цепей.

В литературе [4–6, 32–34] отмечены следующие закономерности процессов такого типа.

1. Реакция (9) имеет первый порядок по алкилгалогениду и первый порядок по металлокомплексу.

2. Уходящая группа X должна достаточно легко и селективно мигрировать между растущим макрорадикалом и металлокомплексом (как правило, X – атом хлора или брома, реже иода или другая группа).

3. Атом металла должен достаточно легко и обратимо менять степень окисления. При этом он способен участвовать именно в одноэлектронном (а не двухэлектронном) редокс-цикле, поскольку

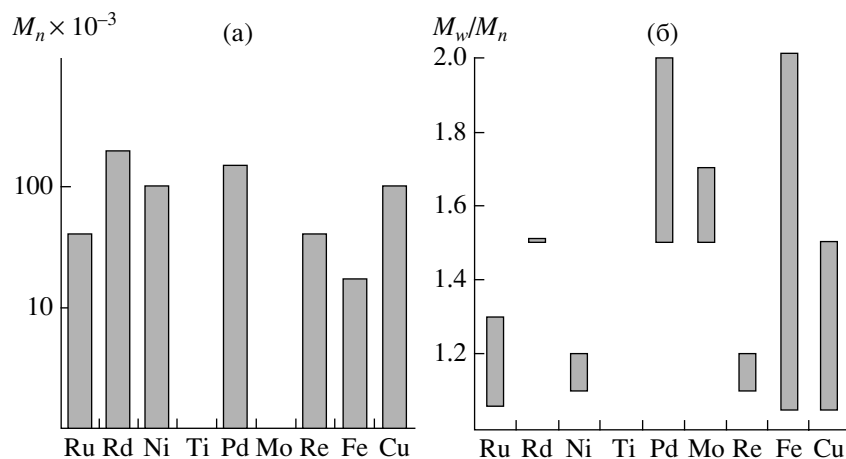


Рис. 2. Значения молекулярных масс (а) и коэффициентов полидисперсности (б) на предельной конверсии при полимеризации стирола в присутствии металлокомплексов.

двухэлектронный процесс может приводить не к переносу атома X, а к реакции элиминирования.

4. Вероятно, изменение степени окисления металла $[M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)}]$ должно сопровождаться увеличением на единицу его координационного числа, поскольку так необходимо для “размещения” нового лиганда X в координационной сфере металла.

5. Атом металла должен иметь достаточно высокое сродство к атому (или группе) X и низкое сродство к атому водорода и растущему макро-радикалу. В противном случае возможен обрыв цепи за счет отщепления β -атома водорода от реакционного центра или присоединения радикала роста к металлокомплексу с образованием нового МОС.

6. Атом металла в металлокомплексе должен обладать не очень сильными электроноакцепторными свойствами (не слишком высокой кислотностью по Льюису), чтобы не происходила полная ионизация алкилгалогенида и исчезновение радикальных центров с образованием карбокатионов.

7. Весьма привлекательными и интересными могут быть МОС с лабильной связью металл–углерод. Такие системы можно эффективно использовать для полимеризации по механизму RATRP или SFRP.

8. Концентрация растущих макро-радикалов по ходу процесса должна быть достаточно низкой.

Именно это обеспечивает узкую полидисперсность образцов.

В настоящее время в процессах такого типа нашли применение некоторые комплексы железа, никеля, рутения, титана, кобальта, молибдена и других металлов.

Для полимеризации стирола по механизму ATRP Matjaszewski впервые были применены комплексы меди [34], в частности $CuCl$, удерживаемый в растворе 2,2-бипиридилем (bpy). В этом же 1995 г. Sawamoto для полимеризации MMA предложил использовать фосфиновые комплексы рутения [35], а именно $(PPh_3)_2 \cdot RuCl_2$ и четыреххлористый углерод как катализатор. В настоящее время для проведения полимеризации по механизму ATRP применяют различные металлокомплексы, в том числе соединения рутения, меди, никеля, рения, железа и т.д. При этом в зависимости от атома металла, входящего в состав металлокомплекса, значения ММ и коэффициентов полидисперсности синтезированных полимеров могут изменяться в широких пределах (рис. 2).

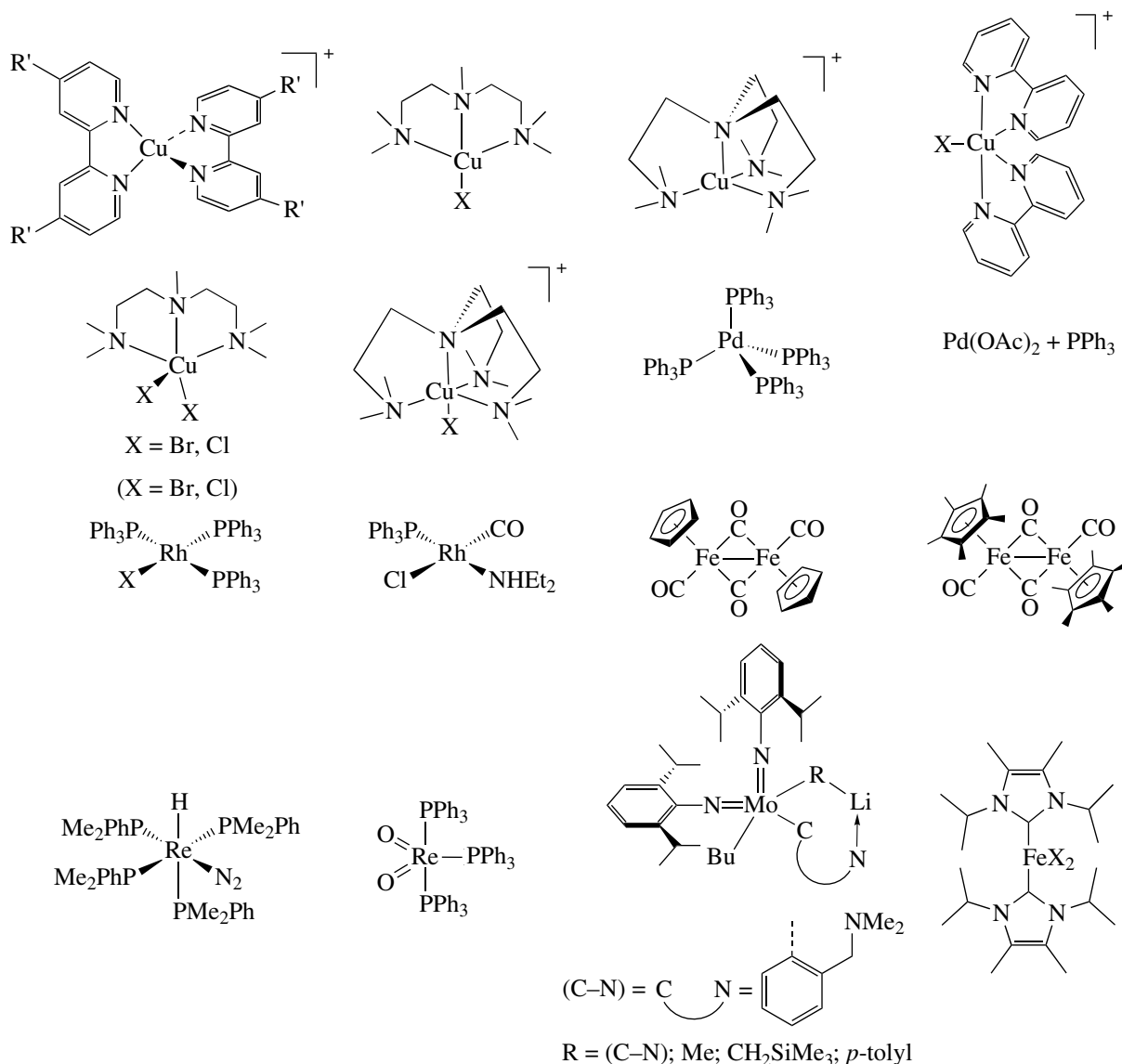
Как следует из представленных данных, предельные величины ММ полимеров, получаемых в одну стадию, ограничены 2×10^5 . Значения полидисперсности полимеров варьируются от 1.05 до >2 , т.е. имеют широкие пределы, однако для некоторых металлов (Ru, Ni, Re, Fe, Cu) нижняя граница находится на уровне 1.1. С учетом стоимости металлокомплексов наиболее перспектив-

ными в плане практического использования являются соединения меди и железа.

К настоящему моменту изучена полимеризация широкого круга мономеров в присутствии ряда металлокомплексов. Среди них стирол и его гомологи, метакриловая кислота и ее эфиры, в частности, метилметакрилат (ММА) и бутилметакрилат, причем как нормального, так и

разветвленного строения, фенолметакрилат и другие производные акриловой кислоты (метилакрилат, бутилакрилат, акрилонитрил), некоторые "оригинальные" мономеры, такие как N-винилпиридин и N-фенилмалоидин.

Некоторые из наиболее изученных каталитических систем на основе переходных металлов приведены ниже.



Не вызывает сомнения, что природа металла играет важную роль и влияет не только на кинетические параметры синтеза полимеров, но и на их молекулярно-массовые характеристики. Температурный ряд оптимального использова-

ния металлокомплексов выглядит следующим образом:

$$\text{Ru} \approx \text{Rd} (60^\circ\text{C}) < \text{Ni} \approx \text{Ti} (60\text{--}80^\circ\text{C}) \approx \text{Pd} (70^\circ\text{C}) < < \text{Mo} \approx \text{Re} (80^\circ\text{C}) < \text{Fe} (80\text{--}110^\circ\text{C}) \approx \approx \text{Cu} (90\text{--}110^\circ\text{C}) < \text{Rd} (130^\circ\text{C}) \quad (11)$$

Таблица 1. Полимеризация ММА и стирола в присутствии карборановых комплексов рутения и четыреххлористого углерода (механизм ATRP) (концентрация рутенакарборана 0.125 мол. % и CCl₄ 0.25 мол. %)

Комплекс*, №	Предельная конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ММА, $T = 80^\circ\text{C}$				
1 (18)	94	83.5	53.5	1.56
2 (18)	88	58.9	36.2	1.63
3 (18)	74	279.7	104.9	2.67
4 (18)	83	33.6	26.8	1.25
5 (17)	39	21.7	17.6	1.23
6 (17)	70	57.4	41.9	1.37
7 (18)	98	100.2	51.9	1.93
8 (16)	71	44.8	29.8	1.50
Стирол, $T = 90^\circ\text{C}$				
1	98	53.9	33.7	1.60
2	89	48.6	31.9	1.52
3	99.5	45.2	31.4	1.44
4	89	33.5	20.7	1.62
5	91	30.8	19.6	1.57
6	68	23.4	17.1	1.37
7	88	76.9	44.3	1.74
8	96	55.4	40.0	1.39
Стирол, $T = 110^\circ\text{C}$				
1	94	44.6	29.5	1.51
2	95	39.3	26.9	1.46
4	82	25.0	16.6	1.50

* В скобках указано число электронов в комплексе.

Не меньшее активное влияние на молекулярно-массовые характеристики полимеров и кинетические параметры процесса образующихся макромолекул оказывает строение лиганда металлокомплекса. Именно лиганд позволяет “удерживать” атом металла в растворе (мономерной среде) и обеспечивает возможность эффективного влияния на элементарные стадии процесса. Кроме того, лиганд занимает определенную область в координационной сфере атома металла и затрудняет нежелательное необратимое взаимодействие атома металла с радикалом роста. Наконец, лиганду принадлежит исключительно важная роль в создании потенциальных возможностей для целенаправленного влияния металлокомплекса на микроструктуру полимеров и, в частности, на стереорегулярность.

Так, Matjaszewski [37] на примере комплексов меди с различным лигандным окружением пока-

зано, что в результате варьирования строения лиганда на основе азотсодержащих соединений (рис. 3) удастся изменять константу обратимого ингибирования на шесть порядков!

Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае использования соединений рутения для контролируемого синтеза макромолекул. Так, на примере ряда карборановых комплексов рутения разного строения нами однозначно показано, что лигандное окружение сильно влияет на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул (табл. 1).

Установлено, что системы на основе исследуемых рутенакарборанов способны эффективно инициировать полимеризацию стирола и ММА, причем, как следует из полученных данных (табл. 1), при проведении полимеризации в присутствии CCl₄ в ряде случаев конверсия мономера близка к пре-

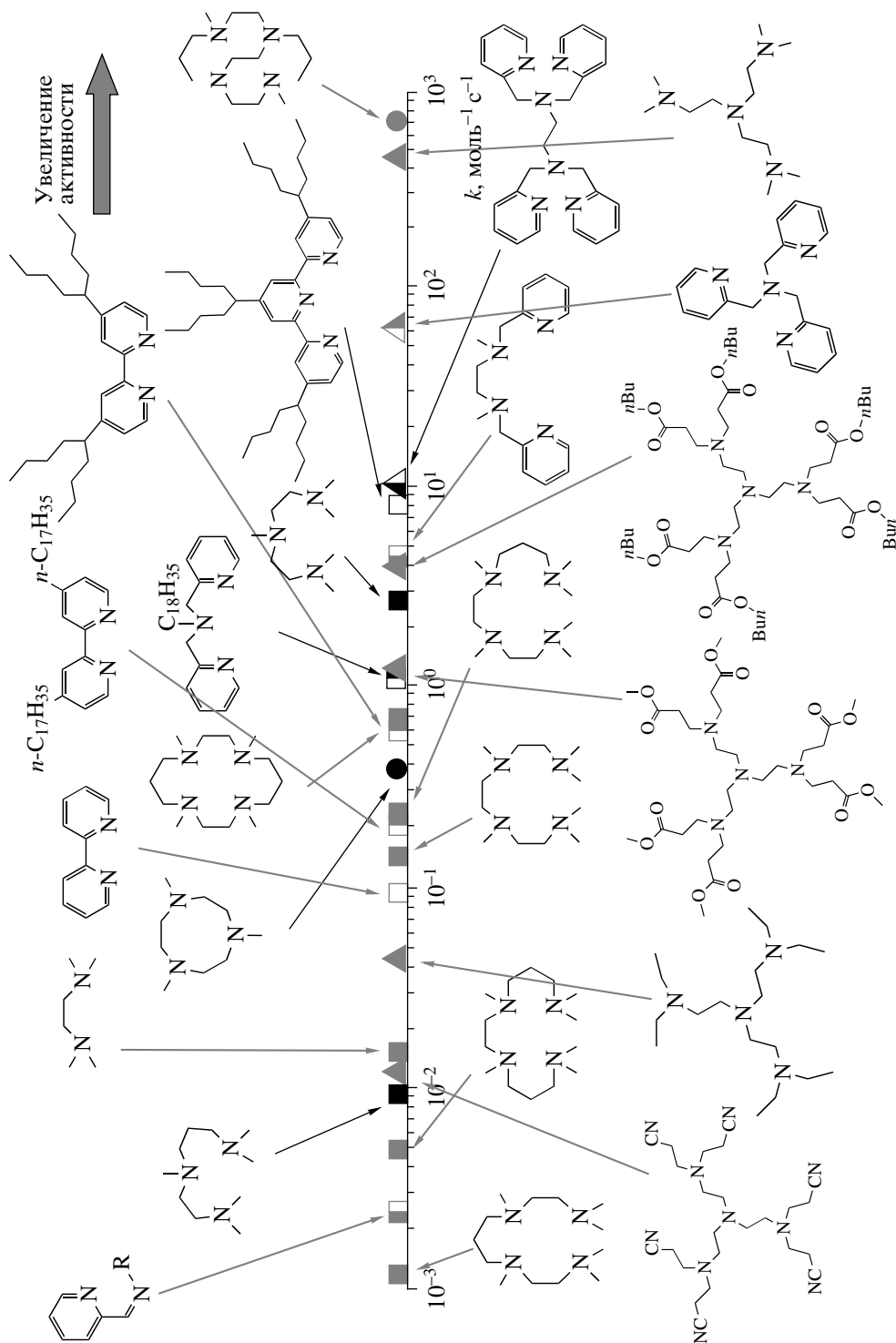
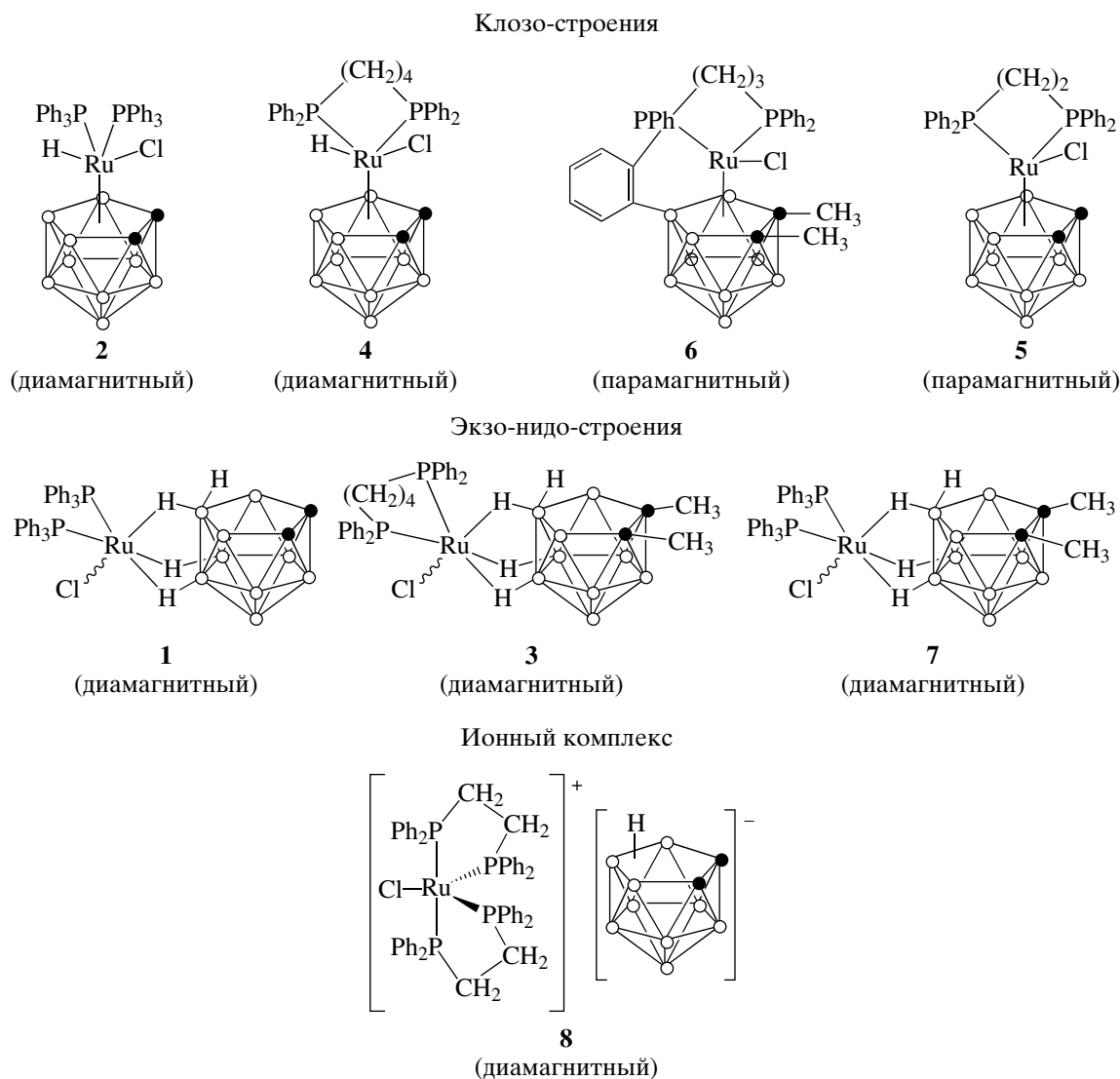


Рис. 3. Влияние лигандного окружения в комплексах меди на константы элементарных стадий в процессах АТРР [37].

дельной. При этом структура карборановых комплексов рутения (клого- или экзо-нидо-) существенно влияет на кинетические параметры полимеризации ММА и стирола, а также на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

Так, в случае проведения полимеризации ММА в условиях АТРР наибольшая конверсия наблюдается для диамагнитных экзо-нидо-комплексов с трифенилфосфиновыми лигандами (соединения 1 и 7): 94 и 98% соответственно.



Следует отметить, что полимеры, синтезированные с участием указанных экзо-нидо-комплексов рутения, характеризуются сравнительно высокими (для процессов контролируемой полимеризации) значениями M_n и M_w (табл. 1). В случае синтеза ПММА максимальные значения ММ наблюдаются именно при использовании рутена-карборана 3. Вместе с тем полидисперсность образцов, синтезированных с участием указанного комплекса, является достаточно высокой

(более 2.6). При использовании экзо-нидо-комплексов 1 и 7 значения коэффициентов полидисперсности образцов ПММА хотя и несколько ниже (табл. 1), но все же превышают “критический порог” (~1.5), характерный для процессов полимеризации, протекающих в режиме “живых” цепей. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о невысокой степени контроля при полимеризации метакриловых мономеров с использованием экзо-нидо-комплексов рутения.

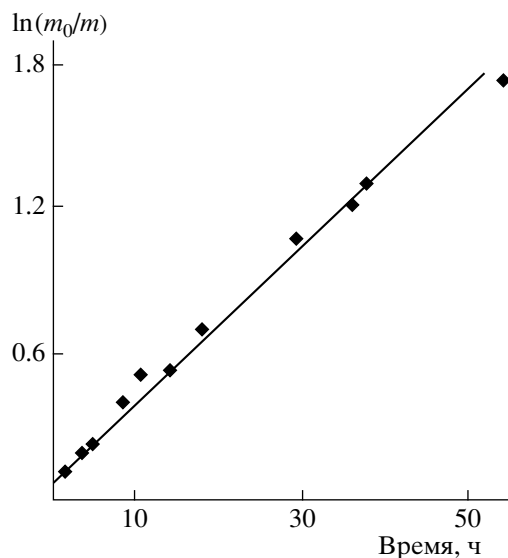


Рис. 4. Зависимость $\ln(m_0/m)$ от времени при полимеризации ММА в присутствии комплекса 4 и CCl_4 при 80°C .

При полимеризации стирола с участием исследуемых комплексов наиболее высокие значения ММ также наблюдаются в случае экзо-нидо-рутенакарборанов (табл. 1). Эти же соединения наиболее перспективны и с точки зрения глубины превращения мономера. В частности, при использовании соединений 1 и 3 полимеризация при 90°C протекает с конверсией, близкой к 100%. Синтезированные образцы характеризуются более низкими значениями коэффициентов полидисперсности (существенно меньше двух), чем макромолекулы ПММА, полученные с участием указанных рутенакарборанов.

Применение комплексов рутения, имеющих клзо-строение, позволяет синтезировать полимеры с существенно более узкими значениями коэффициентов полидисперсности (табл. 1). В частности, при использовании рутенакарборанов 4–6 параметр M_w/M_n не превышает 1.4. Для соединений 4 и 5 удается синтезировать узкодисперсные полимеры, для которых M_w/M_n лежит в интервале 1.23–1.25. Заметим, что ММ полимеров существенно ниже, чем при использовании экзо-нидо-комплексов, а также обычных радикальных инициаторов (типа ДАК и пероксидов), в случае которых ММ полиакрилатов колеблется от нескольких сотен тысяч до миллионов [38].

Поскольку рутенакарбораны, имеющие клзо-строение, наиболее перспективны в плане синтеза узкодисперсных полимеров, с использовани-

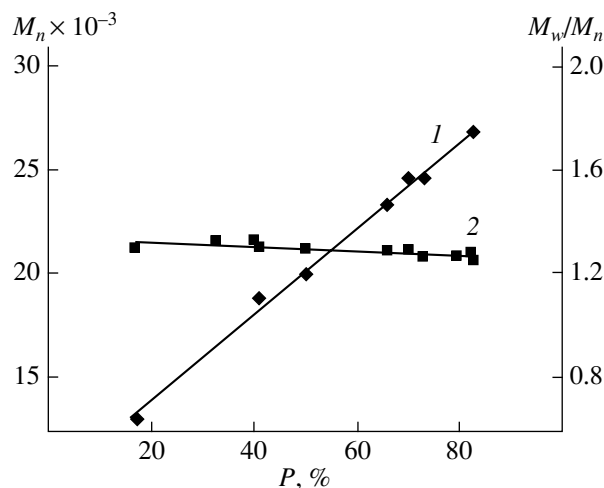


Рис. 5. Зависимость от конверсии среднечисленной молекулярной массы (1) и коэффициентов полидисперсности (2) образцов ПММА, синтезированных в присутствии комплекса 4 и CCl_4 при 80°C .

ем комплекса 4 нами были изучены кинетические особенности полимеризации ММА на указанных инициаторах.

Полимеризация протекает равномерно (без гель-эффекта) вплоть до глубоких конверсий (рис. 4). При этом, как следует из полученных данных, логарифмическая зависимость отношения начальной концентрации мономера к текущей $\ln(m_0/m)$ носит линейный характер, что свидетельствует об отсутствии процессов обрыва цепи и характерно для полимеризации, протекающей в режиме “живых” цепей. ММ полимера также линейно нарастает с конверсией (рис. 5). Причем значения коэффициентов полидисперсности несколько понижаются с конверсией, что также типично для процессов контролируемой радикальной полимеризации. Кривые молекулярно-массового распределения унимодальны, а мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область с ростом конверсии.

Образцы ПС, синтезированные с участием клзо-комплексов, имеют несколько большие значения коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n изменяется в интервале 1.3–1.6 в зависимости от строения рутенакарборана). Однако указанные значения ниже, чем при использовании серосодержащих рутенакарборанов, имеющих клзо-строение [39], а сами значения ММ, напротив, существенно выше.

Таблица 2. Полимеризация ММА в присутствии карборановых комплексов рутения и ДАК как инициатора (механизм RATRP) ($T = 80^\circ\text{C}$, концентрация рутенакарборана 0.125 мол. % и ДАК 0.0625 мол. %)

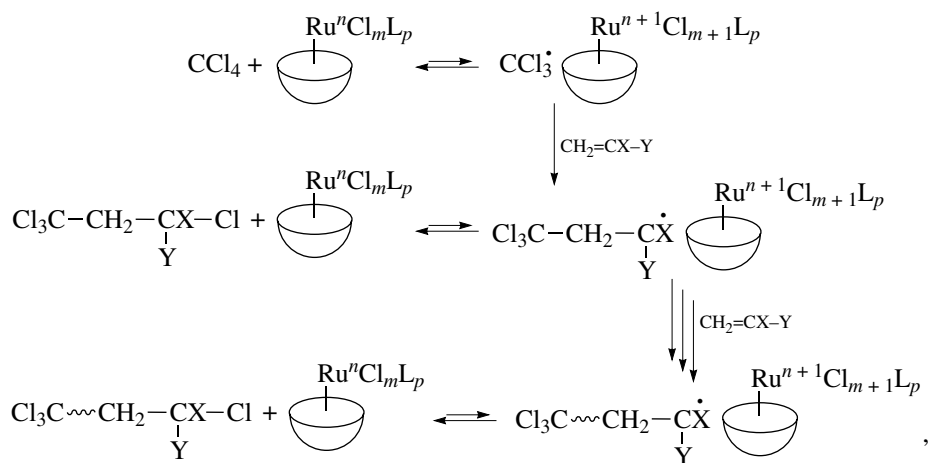
Комплекс, №	Предельная конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	77	378.2	117.5	3.2
2	65	213.4	102.5	2.1
4	56	205.7	128.6	1.6
5	34	65.6	45.9	1.4
6	78	314.5	142.2	2.2
7	98	1698.0	330.8	5.1
8	79	2011.0	228.8	8.8

На примере полимеризации стирола показано, что с ростом температуры увеличивается скорость полимеризации, уменьшается время достижения предельной конверсии и понижается ММ синтезируемого полимера. С практической точки зрения важно, что наряду с этим уменьшается полидисперсность образцов (табл. 1), что, вероятно, связано со смещением равновесия (9) в сторону образования “живых” цепей.

Интересно, что практически не наблюдаются различия в значениях коэффициентов полидисперсности образцов ПММА, полученных в присутствии 18 электронных диамагнитных и 17 электронных парамагнитных экзо-нидо-карборановых комплексов рутения (соединения 4 и 5). Напротив, влияние стерических факторов на стадию роста цепи и формирование макромолекулярных характеристик образцов весьма существенно. Так, введение двух метильных групп в

карборановый фрагмент металлокомплекса (соединения 1 и 7) приводит к некоторому росту M_w/M_n (табл. 1, 2). Сравнение полидисперсности ПММА, синтезированного в присутствии комплекса 2 и соединений 4 и 5, свидетельствует о том, что связывание фосфиновых лигандов метиленовыми фрагментами, вероятно, также создает благоприятные со стерической точки зрения условия для контроля роста полимерной цепи молекулой рутенакарборана, что в конечном итоге приводит к образованию узкодисперсного полимера ($M_w/M_n \leq 1.25$).

Полученные экспериментальные данные в совокупности с имеющимся литературным материалом по синтезу макромолекул в условиях АТРР и реакционной способности рутенакарборанов позволяют предложить следующую схему полимеризации виниловых мономеров в присутствии карборановых комплексов рутения и CCl_4 :



где X – H, CH₃; Y – Ph, COOCH₃; ²⁻ – дикарболлид-дианион; ~ – полимерная цепь.

При синтезе макромолекул в условиях RATRP с использованием исследуемых комплексов и ДАК в качестве инициатора установлено, что полимеризация в указанном режиме менее эффективна, чем ATRP. В частности, конверсия, близкая к предельной, достигается только при использовании комплекса 7 (табл. 2). Как и в случае описанного выше процесса ATRP, наилучший контроль молекулярно-массовых характеристик наблюдается при введении в систему карборановых комплексов рутения (4 и 5). Следует отметить, что в целом значения коэффициентов полидисперсности образцов ПММА, синтезированных в указанных выше условиях, несколько превышают аналогичные параметры полимеров, полученных в аналогичных температурных условиях в режиме ATRP (табл. 1). Вероятно, рост полидисперсности обусловлен протекающим в системе параллельно с “живым” процессом неконтролируемого синтеза макромолекул за счет обычного радикального иницирования в результате термического распада ДАК. В пользу этого предположения также свидетельствуют относительно высокие значения ММ синтезируемых полимеров (табл. 2); чем выше значения M_w , тем вы-

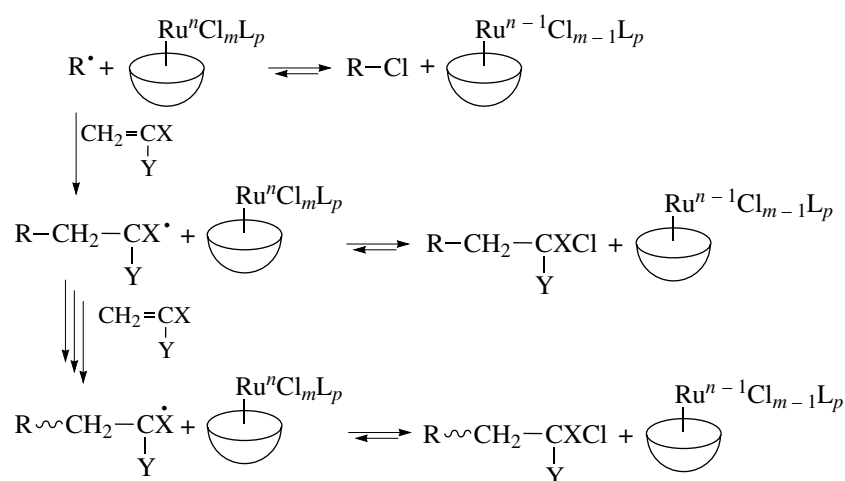
ше и значения коэффициентов полидисперсности. Так, в случае ионного комплекса 8, для которого значение $M_w > 2 \times 10^6$, а $M_w/M_n > 8.7$.

Установленные нами закономерности полимеризации виниловых мономеров в присутствии рутенакарборанов достаточно хорошо коррелируют с известными литературными данными по RATRP-полимеризации олефиновых мономеров [4, 32, 35], в случае которых в качестве эффективных регуляторов полимеризации используют соединения переходных металлов в высших степенях окисления.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа известного литературного материала [4, 5, 35] логично предположить, что в присутствии ДАК первоначально имеет место генерирование радикалов за счет термического распада инициатора:



Далее происходит взаимодействие радикала инициатора R^{\bullet} с рутенакарбораном, и полимеризация протекает по схеме



Таким образом, предложенные комплексы рутения с карборановыми лигандами являются оригинальными и эффективными катализаторами контролируемого синтеза макромолекул по механизмам ATRP и RATRP. При этом лигандное окружение металла в комплексах оказывает бо-

лее существенное влияние на процесс полимеризации, чем его степень окисления и электронная конфигурация [40].

Предложенные нами катализаторы ATRP на основе рутенакарборанов выгодно отличаются от известных катализаторов на основе циклопен-

тадиенильных производных рутения [5, 35] как более высокой скоростью протекания процесса и относительно низкой полидисперсностью образующихся полимеров, так и отсутствием необходимости использования в качестве сокатализаторов легко гидролизующихся алкоголятов алюминия.

Одним из серьезных недостатков использования рутенакарборанов в контролируемом синтезе макромолекул, несомненно, является их высокая себестоимость. В этом отношении в плане разработки новых эффективных катализаторов полимеризационных процессов значительно больший интерес представляют комплексы на основе никеля – металла, соединения которого активно используют в различных каталитических процессах, в том числе в реакциях с участием неопределенных соединений.

Нами для проведения контролируемой радикальной полимеризации широкого круга виниловых мономеров предложено использовать оригинальные иницирующие системы на основе доступного дибромида бис(трифенилфосфин)никеля и арилгалогенидов. Композиции такого типа в последние годы активно применяются в органическом синтезе для проведения реакций гомо- и кросс-сочетания, известных как реакция Хека [41].

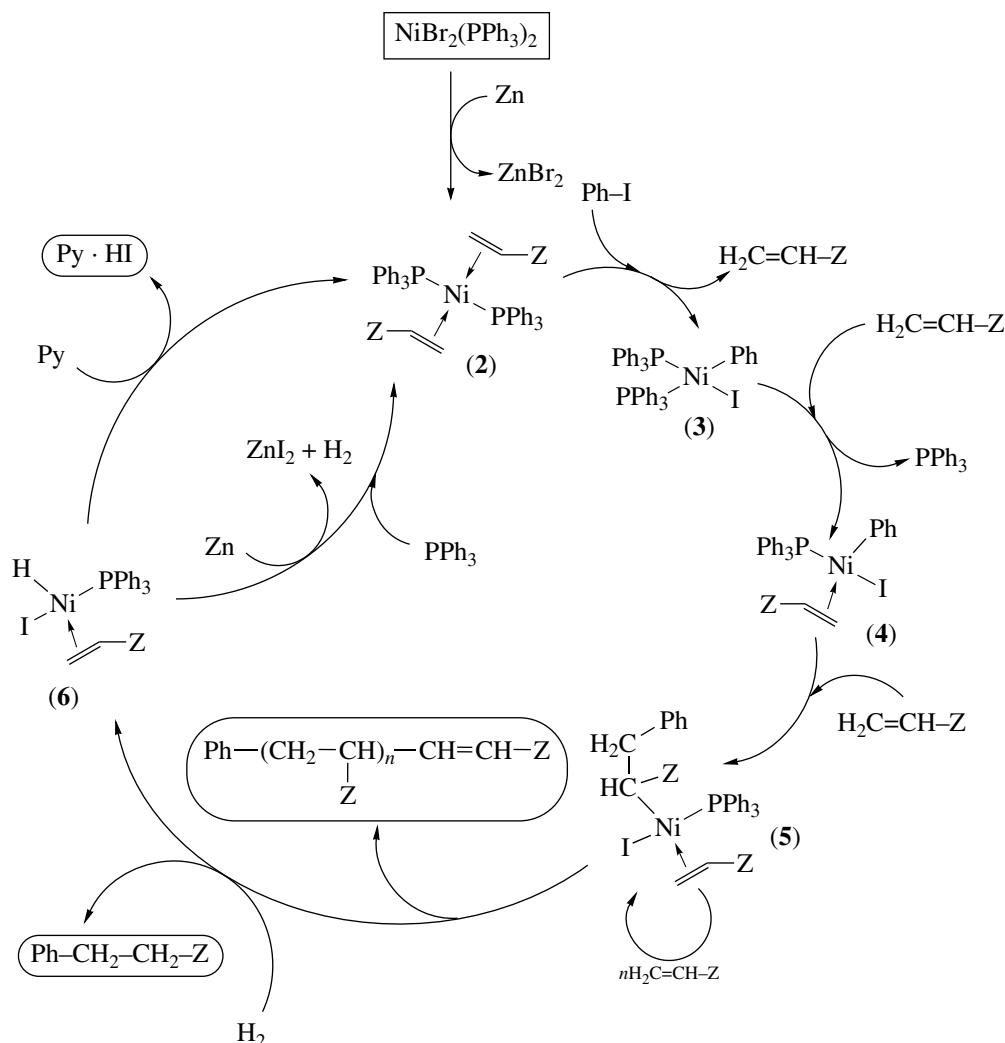
Установлено, что иницирующие системы на основе йодбензола и дибромида бис(трифенилфосфин)никеля в присутствии цинковой пыли способны эффективно инициировать полимеризацию стирола и ММА в широком диапазоне температур от -5 до $+70^\circ\text{C}$ [42]. Известно [38], что при синтезе ПММА с применением обычных радикальных инициаторов самопроизвольное ускорение, приводящее к спонтанному увеличению скорости полимеризации, а следовательно, и к неконтролируемому росту ММ, наблюдается уже при конверсии 30%. Одна из отличительных особенностей исследованных нами процессов – равномерное (без гель-эффекта) протекание полимеризации вплоть до высоких конверсий [42]. Указанный факт, как и возможность синтеза мак-

ромолекул с высокой конверсией в широком диапазоне температур, представляет несомненный интерес для практического применения.

Исследование отдельного влияния компонентов иницирующей системы (PhI , Zn и $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$) показало, что по отдельности они не вызывают полимеризацию ММА и стирола. Интересно, что введение ацетонитрила как комплексообразующего агента значительно понижает скорость полимеризации – за 12 ч предельная конверсия не превышает 6%.

Особенностью полимеризации виниловых мономеров на исследуемых инициаторах является тот факт, что скорость полимеризации стирола оказалась несколько выше в сравнимых условиях, чем скорость полимеризации ММА [42]. Как известно [38], при использовании традиционных радикальных инициаторов (азосоединений и пероксидов) акриловые и метакриловые мономеры проявляют гораздо большую активность в полимеризационных процессах, чем стирол. Результаты исследования полимеризации стирола в присутствии ММА на никельсодержащих инициаторах, напротив, свидетельствуют о понижении скорости образования макромолекул при введении в систему метакрилового мономера. Не исключено, что отмеченные особенности полимеризации ММА и стирола на никельсодержащих катализаторах связаны с различной координационной способностью указанных неопределенных соединений по отношению к атому переходного металла.

Полученные экспериментальные результаты, а также литературные данные о реакционной способности галогенсодержащих комплексов никеля, в частности в реакциях гомо- и кросс-сочетания [41, 43, 44], позволяют предположить следующую схему иницирования в присутствии изученных систем:



В результате взаимодействия цинка с $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ происходит синтез *in situ* комплекса нульвалентного никеля 2, который окислительно присоединяет йодбензол с образованием комплекса 3. Этот комплекс неустойчив и способен к гомолитической диссоциации с генерированием фенильных радикалов, и, следовательно, к иницированию полимеризации. Фенильные радикалы активно иницируют полимеризацию, при этом образующиеся в системе растущие макрорадикалы P_n^\bullet способны обратимо присоединяться к атому никеля (комплекс 5). Обратимое взаимодействие радикала роста с соединением одновалентного никеля препятствует бимолекулярному обрыву и спонтанному росту ММ с конверсией, обуславливая контроль роста полимерной цепи в условиях радикального иницирования.

Косвенным подтверждением непосредственного участия никелевых комплексов в стадии роста цепи является тот факт, что высаждаемые полимеры слегка окрашены, причем начальная красная окраска впоследствии переходит в зеленую в момент вскрытия ампулы (вероятно, из-за окисления никелевых центров). Как отмечено выше, прямым доказательством участия цинка в процессе иницирования полимеризации служит тот факт, что без цинковой пыли образование полимера практически не происходит, поскольку Ni(II) непосредственно не реагирует с PhI.

На примере мономерной пары стирол–метилметакрилат нами показано, что никельсодержащие катализаторы оказывают активное влияние на зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси (рис. 6). Кроме того, введение в полимеризат комплексов никеля способствует

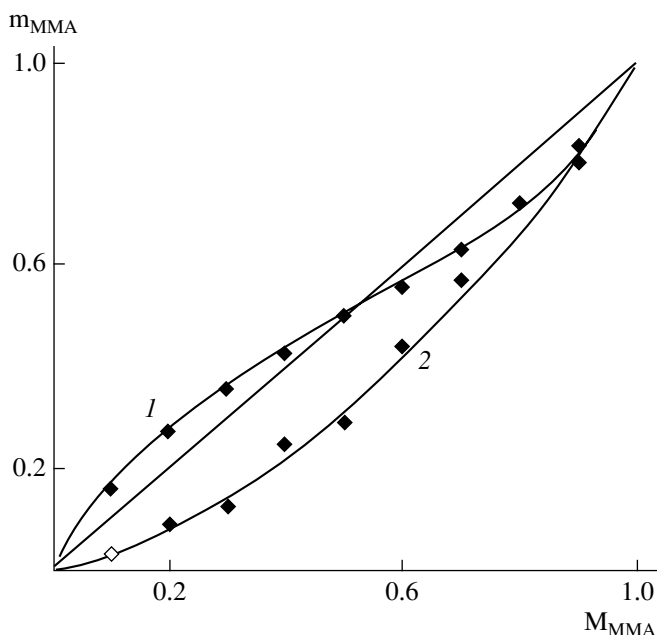


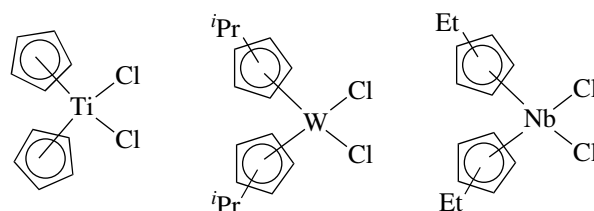
Рис. 6. Кривые состава сополимеров стирол-ММА, полученных при 70°C. Инициатор: 1 – ДАК (1 мол. %), 2 – комплексный никельсодержащий инициатор $NiBr_2(PPh_3)_2$ (5 мол. %) + Zn (8 мол. %) + C_6H_5I (10 мол. %).

некоторому повышению синдиотактичности ПММА, синтезированного с их участием [48]. Аналогичные закономерности наблюдаются и при полимеризации ММА в присутствии дибромом[1,2-бис(дифенилфосфино)этан]никеля(II).

Таким образом, нами предложены оригинальные каталитические композиции на основе дибромидов бис(трифенилфосфина)никеля и йодбензола, которые в присутствии цинковой пыли способны эффективно инициировать полимеризацию виниловых мономеров в широком диапазоне температур ($-5...+70^\circ C$); при этом они оказывают активное влияние не только на молекулярно-массовые характеристики макромолекул, но и позволяют регулировать состав сополимеров и отчасти их структуру. Указанный температурный интервал, соответствующий условиям промышленного синтеза полимеров, а также отсутствие необходимости использования легко гидролизующихся и неудобных в работе алкоксидов алюминия в качестве сокатализаторов выгодно отличает перечисленные выше инициаторы от известных аналогов на основе комплексов никеля, предложенных в работах Otsu [45] и Sawamoto [46]. Кроме того, учитывая особую активность никеля в катали-

тических процессах с участием олефинов [47], разработанные нами инициаторы-регуляторы (или аналогичные им системы) на основе соединений никеля могут представлять несомненный интерес в плане синтеза блок-сополимеров на основе виниловых мономеров и алкенов.

Наряду с комплексами никеля несомненный интерес в плане влияния на закономерности синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования представляют соединения титана и его аналогов, которые являются эффективными компонентами каталитических систем Циглера-Натта [10, 27, 38]. В этой связи нами проанализированы особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии циклопентадиенильных комплексов титана, вольфрама и ниобия:

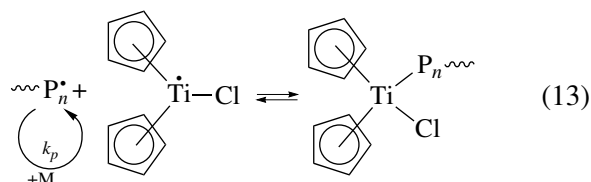
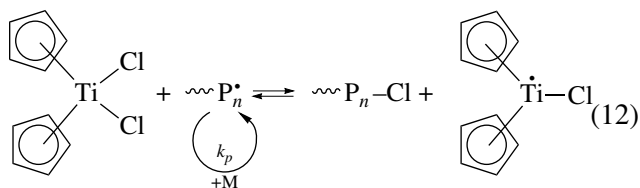


На примере ММА и стирола установлено, что дихлориды дициклопентадиенильных производных указанных элементов способны эффективно регулировать кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров, а также молекулярно-массовые характеристики соответствующих полимеров (рис. 7). Так, процессы гомо- и сополимеризации виниловых мономеров в присутствии названных металлокомплексов протекают без гель-эффекта и характеризуются линейным ростом ММ с конверсией.

В отличие от комплексов никеля производные титана не оказывают заметного влияния на состав сополимера [49]. Вместе с тем их введение в полимеризационную систему приводит к некоторому повышению синдиотактичности ПММА [50, 51]. Данный эффект особенно заметен в случае кремнийсодержащих производных титана с жестко фиксированной структурой [52].

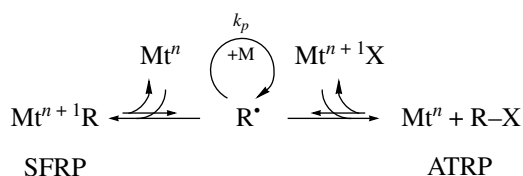
Результаты исследования указанных систем с использованием метода ЭПР и квантово-химического моделирования свидетельствуют о том, что при полимеризации в присутствии соединений ти-

тана имеет место обратимое окисление–восстановление Cr_2TiCl_2 в Cr_2TiCl по схеме [49, 50]



Таким образом, в данном случае полимеризация протекает по типичной схеме ATRP [49, 50, 53, 54].

Отличительной особенностью циклопентадиенильных производных ниобия является наличие как вакантных орбиталей у атома металла и связанной с этим способности достаточно легко изменять степень окисления, так и неспаренного электрона. В зависимости от условий процесс контролируемой радикальной полимеризации может протекать либо по механизму SFRP, либо ATRP [53]:



Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что процессы контролируемой радикальной полимеризации в присутствии МОС в зависимости от строения атома металла, входящего в его состав, а в ряде случаев и его лигандного окружения, реально могут протекать как по механизму ATRP, так и SFRP [32]:

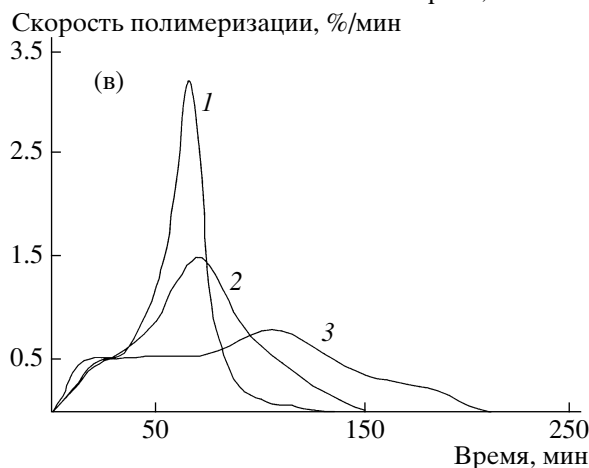
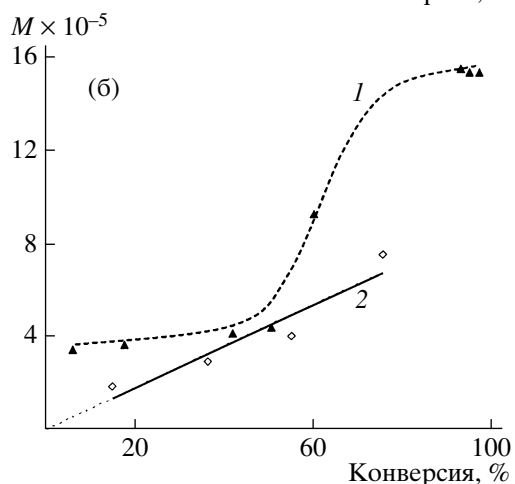
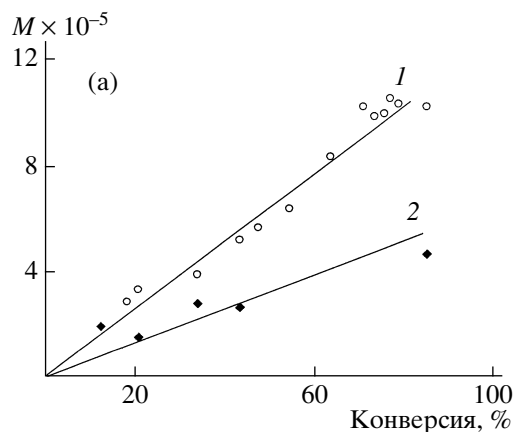
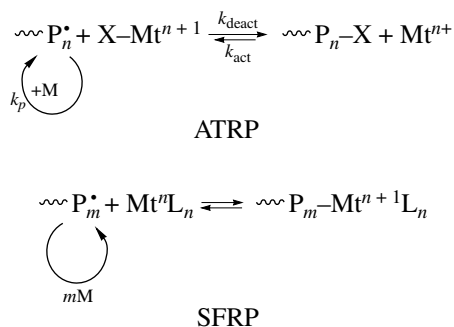


Рис. 7. Влияние циклопентадиенильных производных титана, ниобия и вольфрама на молекулярно-массовые характеристики макромолекул и кинетику полимеризации MMA. Инициатор ДАК (0.1 мол. %), $T = 70^\circ\text{C}$. а – зависимость от конверсии средневязкостной (1) и среднечисленной (2) молекулярной массы ПММА, синтезированного с участием $(i\text{-PrCp})_2\text{WCl}_2$ (0.1 мол. %), от конверсии; б – зависимость от конверсии среднечисленной молекулярной массы ПММА, синтезированного без добавок Cr_2TiCl (1) и с участием Cr_2TiCl (0.2 мол. %) (2); в – дифференциальные кинетические кривые полимеризации MMA без (1) и в присутствии 0.05 (2) и 0.1 мол. % $(\text{EtCp})_2\text{NbCl}_2$ (3).

Действительно, как было показано выше, еще до установления фундаментальных основ ATRP было известно, что комплексы переходных металлов способны регулировать концентрацию свободных радикалов в системе, а следовательно, и рост цепи в процессах радикальной полимеризации (уравнение (1)). Фактически взаимодействие радикала роста с металлокомплексом можно рассматривать как частный случай реакции обратимого присоединения–отщепления. В этом случае само металлоорганическое соединение, подобно стабильным нитроксильным радикалам и их аналогам, выступает в качестве обратимой спиновой ловушки для свободных радикалов (уравнение (4)). При таком подходе к анализу особенностей радикальных процессов возможность протекания контролируемого синтеза макромолекул в присутствии металлокомплексов оказывается непосредственно связанной с величиной энергии диссоциации связи, образующейся на промежуточной стадии процесса между МОС и радикалом (связи металл–углерод).

Если связь металл–углерод слишком слабая, то металлокомплекс имеет недостаточную способность улавливать радикал и удерживать его в своей координационной сфере. В результате в системе создается относительно высокая концентрация радикалов, что влечет за собой высокую вероятность бимолекулярного обрыва цепи и слабый контроль за стадией роста цепи.

Если же реализуется другая крайность, и образующаяся связь металл–углерод слишком прочная, то равновесие смещается в сторону образования устойчивого комплекса $[\sim P_m \cdots M L_n]$. Подавляющее большинство свободных радикалов оказывается необратимо связанными, и процесс радикальной полимеризации фактически необратимо ингибируется.

Наконец, если реализуется промежуточный вариант, при котором связь между атомом металла и радикалом достаточно лабильная, то при правильном подборе условий, в том числе температурных, возможно осуществление контролируемой радикальной полимеризации.

Указанные рассуждения справедливы в том случае, когда в системе нет атомов галогена и невозможно протекание процесса по механизму ATRP. Если проанализировать систему, в которой в координационной сфере атома металла на-

ходится галоген и для которой будет возможна полимеризация по механизму ATRP, то в данном случае ситуация будет зависеть от величины ΔH_{ATRP} . Если эта величина слишком мала или наоборот очень большая, то количество свободных радикалов, образующихся в системе, будет соответственно слишком низким или высоким. Как следствие, степень контроля стадии роста цепи будет недостаточной.

Самый простой случай, когда величина ΔH_{ATRP} очень высокая. Тогда поскольку концентрация свободных радикалов будет очень низкой, полимеризация практически не пойдет. Фактически процесс будет заингибирован.

Другой случай (рис. 8а), когда ΔH_{ATRP} очень низкая, свободные радикалы не будут эффективно захвачены, и единственное возможное регулирование их концентрации может быть обеспечено равновесием механизма SFRP или OMRP – термин, введенный R. Poli для характеристики процессов SFRP, протекающих с участием МОС [32]. Если ΔH_{OMRP} также очень низкая, то эффективный захват радикалов невозможен. Поэтому процесс пойдет по механизму обычной неконтролируемой полимеризации. В случае противоположной крайности (ΔH_{OMRP} очень высокая) все радикалы будут необратимо захвачены металлокомплексом. Процесс полимеризации будет заингибирован. Наконец, оптимальный вариант – если ΔH_{OMRP} имеет некоторое среднее оптимальное значение, которое позволяет обеспечить контроль концентрации радикалов в ходе процесса полимеризации. В этом случае полимеризация протекает в контролируемом режиме.

Наконец, если ΔH_{ATRP} имеет некоторое оптимальное значение, то также возможно несколько вариантов (рис. 8б). Либо ΔH_{OMRP} слишком мала и захват радикалов фактически не происходит и реализуется контролируемый синтез макромолекул по механизму ATRP, либо эта величина слишком большая. Тогда захват радикалов металлокомплексом будет необратимым. Концентрация радикалов значительно уменьшается, и процесс полимеризации фактически не идет вообще (ингибируется). Наконец, если ΔH_{OMRP} имеет некое оптимальное значение, то полимеризация может одновременно протекать по механизму ATRP и по механизму OMRP.

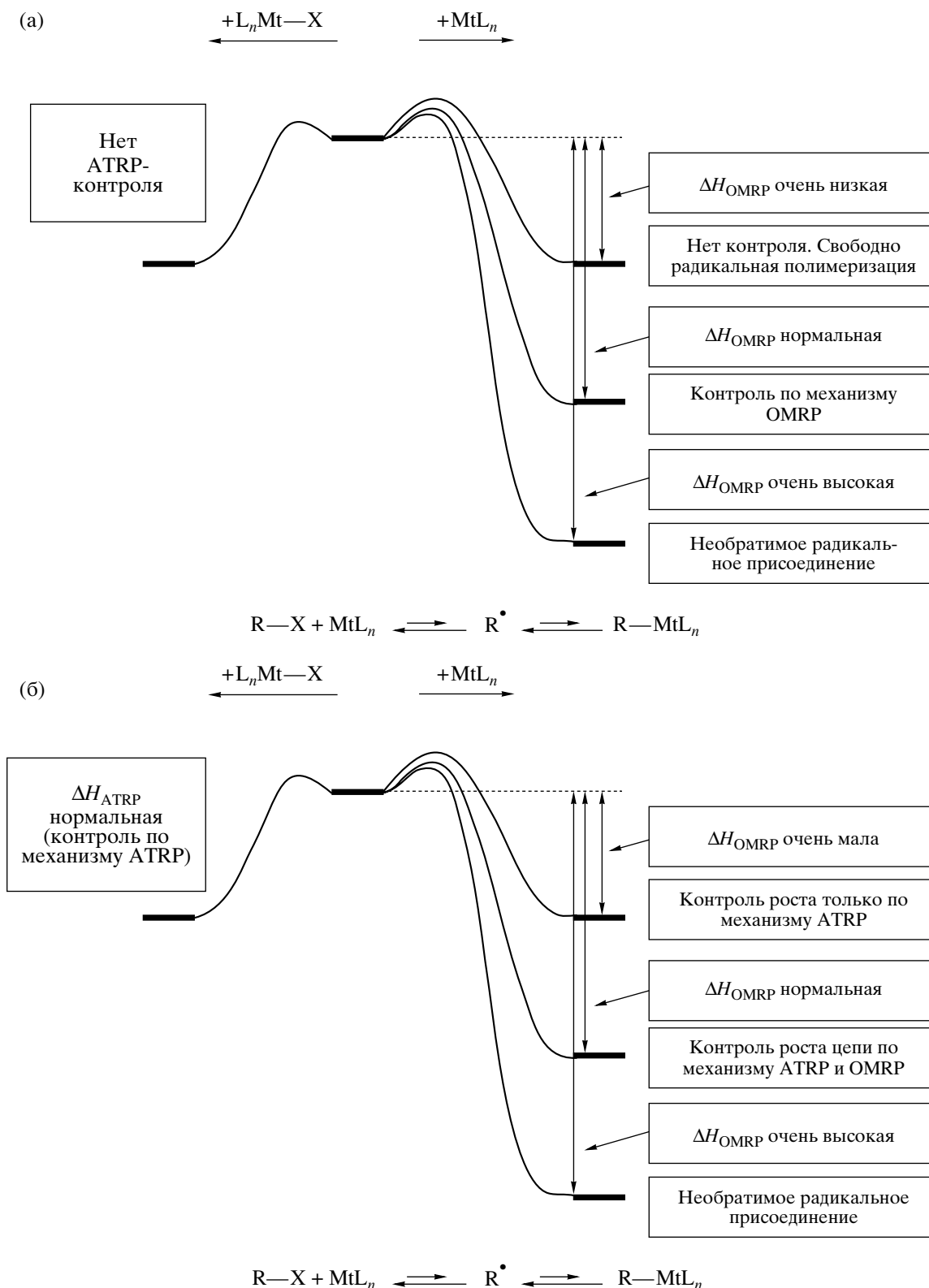
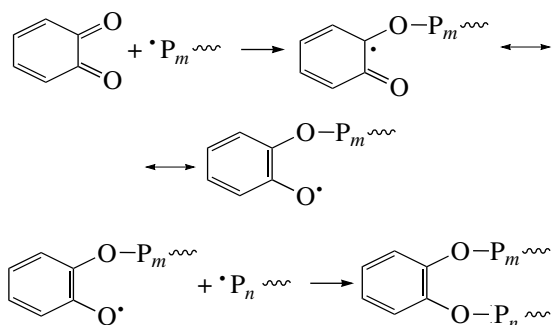


Рис. 8. Термодинамические особенности протекания реакций в процессах радикальной полимеризации с участием металлоорганических соединений: а – возможные направления протекания процесса синтеза макромолекул в случае, когда ΔH_{ATRP} имеет очень низкие значения; б – возможные направления процесса в случае, когда значение ΔH_{ATRP} оптимально соответствует условиям контролируемого синтеза макромолекул.

Нами проведено квантово-химическое моделирование процессов радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии циклопентадиенильных производных титана, циркония, гафния, ванадия, хрома, ниобия, молибдена и ряда других металлов [54]. Показано, что металлокомплексы молибдена, хрома, ванадия и титана наиболее перспективны как регуляторы роста цепи среди соединений этого типа.

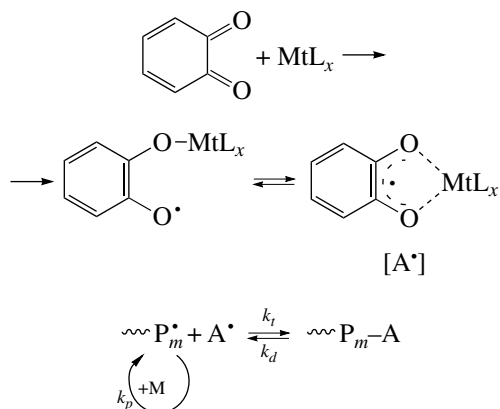
ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЕ ХИНОНЫ КАК РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА ЦЕПИ (Quinone Transfer Radical Polymerization)

Как показано выше, металлокомплексы наряду со стабильными радикалами можно рассматривать как обратимые ловушки радикалов роста. Еще одним примером такого типа соединений можно считать хиноны, которые традиционно рассматривали как ингибиторы радикальных процессов [3, 25]:



(P_m , P_n – радикалы роста).

Нами установлено, что металлокомплексы на основе пространственно затрудненных *орто*-хинонов способны контролировать рост цепи по механизму SFRP [55–57]:



(MtL_x – металлоорганическое соединение).

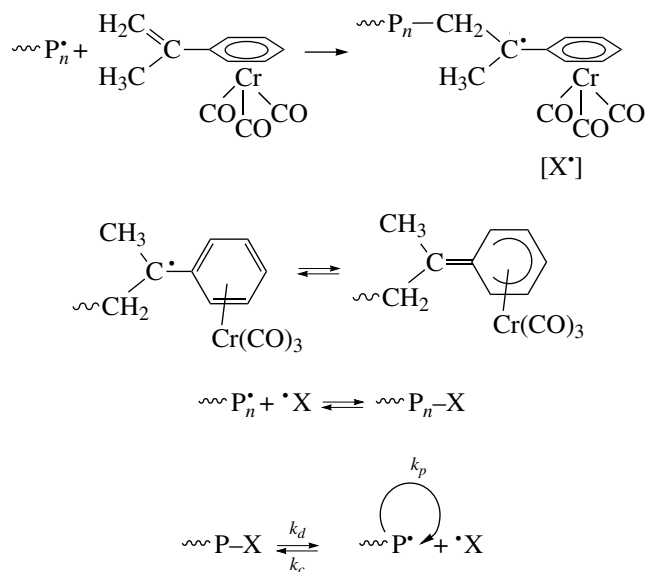
В частности, в присутствии алкильных производных бора, алюминия, олова и ряда других элементов [55–59] 3,5-ди-*трет*-бутилхинон-1,2 способен выполнять функцию инициатора и регулятора роста цепи при полимеризации широкого круга виниловых мономеров. При этом полимеризация ММА и стирола протекает без гель-эффекта и характеризуется линейным ростом ММ с конверсией. Методом ЭПР установлено, что в мономерной среде используемый бискатехолатный комплекс способен акцептировать и элиминировать растущие макрорадикалы. Обратимое акцептирование–элиминирование радикалов роста металлокомплексом обуславливает возможность целенаправленного регулирования времени жизни полимерной цепи. Кроме того, на примере бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолат)олова (IV) показана возможность синтеза привитых и блок-сополимеров с участием указанных систем, что служит неопровержимым доказательством протекания процесса полимеризации в режиме “живых” цепей [57]. Процессы такого типа фактически можно рассматривать как один из вариантов контролируемого синтеза макромолекул – Quinone Transfer Radical Polymerization [60, 61].

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ – НОВЫЙ КЛАСС РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА ЦЕПИ

Как указано выше, в последнее десятилетие большое внимание привлекают исследования в области радикальной полимеризации, в которых образование стабильных радикалов, регулирующих рост цепи, происходит непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*) [32, 33, 62]. В этом случае полимеризация протекает в более мягком температурном режиме (50–90°C), чем при использовании стабильных радикалов, вводимых в полимеризационную систему “извне”, и с более высокой скоростью.

В плане дальнейшего развития указанного направления для управления ростом полимерной цепи в качестве регулирующей добавки нами предложено использовать металлосоодержащие мономеры, в частности аренхромтрикарбонильные комплексы с кратной связью: α -метилстиролхромтрикарбонил, дифенилбутадиенхромтрикарбонил, стильбенхромтрикарбонил и т.д. [63–65].

Методом ЭПР установлено, что при взаимодействии указанных металлокомплексов с радикалом, образующимся при распаде инициатора, или растущим макрорадикалом происходит образование пространственно затрудненного металлосоодержащего радикала, стабилизированного аренхромтрикарбонильным фрагментом, который в дальнейшем способен контролировать рост полимерной цепи по механизму SFRP:



($\sim P^*$ – макрорадикал роста, k_d – константа скорости диссоциации аддукта, k_c – константа скорости рекомбинации, k_p – константа скорости роста).

Относительно высокая стабильность радикала X^* обусловлена значительной делокализацией неспаренного электрона благодаря наличию аренхромтрикарбонильного фрагмента в его составе, что характерно для органических комплексов переходных металлов. Использование такого стабильного металлосоодержащего радикала для проведения безгелевой полимеризации виниловых мономеров является оригинальным и перспективным с практической точки зрения, поскольку процесс осуществляется при 70°C с относительно высокой скоростью [66].

Исследование кинетики радикальной полимеризации ММА, бутилакрилата и стирола, а также молекулярно-массовых характеристик ПММА и ПС, полученных в присутствии аренхромтрикарбонильных комплексов, показало, что указанные соединения, действительно, способны регулировать рост полимерной цепи в сравнительно мягком температурном режиме (50–70°C). При этом

полимеризация протекает без гелевого эффекта, кривые ММР унимодальны, и мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область с увеличением конверсии. Одновременно наблюдается линейная зависимость ММ с повышением конверсии.

Однако на стадиях глубокого превращения (более 50%) происходит рост коэффициентов полидисперсности полимеров (до 2.0 и выше). Это связано с тем, что в указанных системах наряду с контролируемым процессом частично реализуется бимолекулярный обрыв цепей, приводящий к образованию “мертвого” полимера и соответствующему увеличению полидисперсности. Указанный вывод подтверждает и анализ кривых ММР образцов, синтезированных в присутствии низких концентраций металлосоодержащих мономеров. В частности, при полимеризации ММА и стирола с увеличением конверсии заметно некоторое уширение кривых ММР. Следует отметить, что аналогичные закономерности при радикальной полимеризации виниловых мономеров наблюдали при использовании в качестве регуляторов роста цепи пространственно затрудненного трифенилметильного радикала и его аналогов [8, 9]. Кроме того, при применении металлосоодержащих мономеров в качестве регуляторов роста цепи нельзя также исключить и их возможное встраивание в полимерную цепь. Это приводит к понижению концентрации регулирующей добавки в системе и повышению полидисперсности синтезированных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами предложены новые оригинальные подходы к управлению ростом полимерной цепи в условиях радикального инициирования, связанные с использованием металлокомплексов, в том числе металлосоодержащих мономеров. При этом показана возможность целенаправленного и эффективного влияния на реакционную способность растущих макрорадикалов путем координационного взаимодействия последних с металлоорганическими соединениями, в том числе стабильными металлосоодержащими радикалами. В ряде случаев отличительной особенностью предложенных нами регуляторов роста цепи является образование реакционных центров, управляющих синтезом макромолекул, непосредственно в процессе синтеза (in situ).

При этом комплексы переходных металлов в зависимости от электронного строения атома металла и лигандного окружения способны регулировать рост цепи как по механизму ATRP, так и SFRP, фактически выступая в качестве своеобразных обратимых спиновых ловушек для радикальных частиц, включая растущие макрорадикалы.

Полимеризация протекает в относительно мягких температурных режимах, соответствующих условиям промышленного синтеза полимеров, и характеризуется сравнительно высокими скоростями, достаточно высокой конверсией мономеров и относительно низкой полидисперсностью получающихся гомо- и сополимеров, что открывает определенные перспективы для их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12017-офи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proc. 41 Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2006. Rio de Janeiro, Brazil, 2006.
2. Odian G. Principles of Polymerization. New York: Wiley, 2004.
3. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
4. Matyjaszewski K. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
5. Kamigaito M., Ando I., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
6. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
7. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. № 101. P. 3661.
8. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
9. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
10. Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 5. С. 1241.
11. Матковский П.Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоце-
новых катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2003.
12. Grishin D.F., Moikin A.A., Semyonicheva L.L., Kolyakina E.V. // Polimery. 2000. V. 35. № 6. P. 860.
13. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.Ю., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 33.
14. Grishin D.F., Moikin A.A. // Proc. Free Radical Polymerization. Genua, 1996. P. 47.
15. Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Гришин Д.Ф., Кузнецов М.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1587.
16. Гришин Д.Ф., Ваишурина С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1236.
17. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2070.
18. Гришин Д.Ф., Размаев П.С. // Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 8. С. 47.
19. Булгакова С.А., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Модева Ш.И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 691.
20. Гришин Д.Ф., Мойкин А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1909.
21. Гришин Д.Ф., Радбиль А.Б., Радбиль Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1254.
22. Гришин Д.Ф., Захарова Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7. С. 18.
23. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Бобина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 41.
24. Копылова Н.А., Кабанова Е.Г., Яблокова Н.В., Семчиков Ю.Д., Пузанкова В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 301.
25. Moad G., Solomon D. The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Elsevier, 1995.
26. Гришин Д.Ф., Жислина В.Б. // Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 1. С. 47.
27. Тертерян Р.А. // Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1986. С. 96.
28. Додонов В.А., Гришин Д.Ф. А.с. 17000109 СССР // Б.И. 1991. № 47. С. 97.
29. Гришин Д.Ф., Додонов В.А. // Пласт. массы. 1992. № 2. С. 5.
30. Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968.

31. Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1574.
32. Poli R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. № 10. P. 5058.
33. *Matyjaszewski K.* Controlled/Living Radical Polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
34. Wang J.S., *Matyjaszewski K.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 23. P. 7901.
35. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 8. P. 1721.
36. Kharasch M.S., Jensen E.V., Urry W.H. // *Science.* 1945. V. 102. № 1. P. 128.
37. Tang W., *Matyjaszewski K.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 4953.
38. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
39. Tutusaus O., Delfosse S., Simal F., Demonceau A., Noels A.F., Nunes R., Vinas C., Teixidor F. // *Inorg. Chem. Commun.* 2002. № 5. P. 941.
40. Колякина Е.В., Гришин И.Д., Чередилин Д.Н., Долгушин Ф.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2006. № 1. С. 85.
41. Dieck H.A., Heck R.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 1133.
42. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прохорова М.Г., Белецкая И.П. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2006. № 11. С. 2027.
43. Lebedev S.A., Lopatina V.S., Petrov E.S., Beletskaya I.P. // *J. Organomet. Chem.* 1988. V. 344. P. 253.
44. Feng C., Nandi M., Sambaiah T., Cheng C.-H. // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. P. 3538.
45. Otsu T. // *J. Polym. Sci. A.* 2000. V. 38. P. 2121.
46. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 6756.
47. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004.
48. Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Гришин Д.Ф. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции. М., 2007. Т. 2. С. 75.
49. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Телегина Е.В., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Семеньчева Л.Л. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 6. С. 943.
50. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 2. С. 482.
51. Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Муслухов Р.Р., Монаков Ю.Б. // *Докл. РАН.* 2002. Т. 386. № 1. С. 69.
52. Delgado A.R., Mariott W.R., Chen E.Y.-X. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 9. P. 3092.
53. Grishin D.F., Ignatov S.K., Shchepalov A.A., Razuvaev A.G. // *Appl. Organomet. Chem.* 2004. V. 18. P. 271.
54. Щепалов А.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2006.
55. Grishin D.F., Moynkin A.A. // *Mendeleev Commun.* 1999. № 1. P. 34.
56. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Черкасов В.К. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 9. С. 1604.
57. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Гришин Д.Ф. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции. М., 2007. Т. 2. С. 73.
58. Копылова Н.А., Спирин С.Г., Черкасов В.К., Крашилина А.В., Семчиков Ю.Д., Абакумов Г.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 2004. Т. 46. № 6. С. 1082.
59. Шаменкова О.А., Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Курский Ю.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // *Высокомол. соед. Б.* 2005. Т. 47. № 11. С. 2045.
60. Caille J. R., Debuigne A., Jérôme R. // *Macromolecules.* 2005. T. 38. № 1. P. 27.
61. Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 13. P. 2723.
62. Семеньчева Л.Л., Гришин Д.Ф. // *Журн. прикл. химии.* 2003. Т. 76. № 6. С. 881.
63. Grishin D.F., Semyonicheva L.L., Artemov A.N., Telegina E.V., Valetova N.B., Illichev I.S. // *Appl. Organomet. Chem.* 2003. V. 17. P. 717.
64. Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Телегина Е.В., Черкасов В.К. // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 2. С. 211.
65. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Семеньчева Л.Л., Артемов А.Н., Сазонова Е.В. // *Высокомолек. соед. Б.* 2005. Т. 47. № 6. С. 1029.
66. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Семеньчева Л.Л., Ильичев И.С. // *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 78. № 8. С. 1349.

Organometallic Compounds As Reversible Spin Scavengers and Chain Growth Regulators in Free-Radical Polymerization Processes

D. F. Grishin

*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: grishin@ichem.unn.ru*

Abstract—Approaches for control over polymer chain growth under radical initiation conditions with the use of organometallic compounds are considered. The effect of metallocomplexes on the kinetic parameters of polymerization, the molecular-mass characteristics of macromolecules, and the structure and composition of the copolymers has been analyzed by the example of specific compounds. It has been shown that, in some cases, transition-metal complexes may be regarded as reversible scavengers of radicals and efficient agents of controlled free-radical polymerization. The main pathways of interaction of propagation radicals with organometallic compounds, including the reversible acceptance of macroradicals by metallocomplexes, have been estimated.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ В КАЧЕСТВЕ “УМНЫХ” ПОЛИМЕРОВ¹

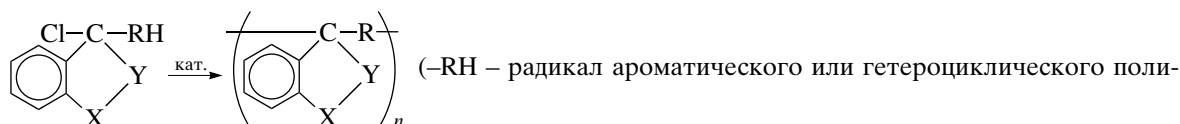
© 2008 г. С. Н. Салазкин*, **, В. В. Шапошникова*, Л. Н. Мачуленко*,
Н. Г. Гилева**, В. А. Крайкин**, А. Н. Лачинов***

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

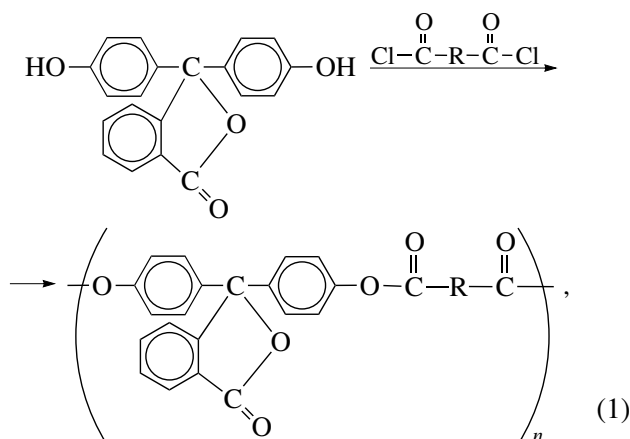
***Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук
450075 Уфа, пр. Октября, 151

Обобщены результаты исследования синтеза полиариленфталидов, их аналогов и производных. Основное внимание уделено синтезу полиариленов, получаемых поликонденсацией псевдохлорангидридов по нескольким вариантам, преимущественно самоконденсацией псевдомонохлорангидридов, которую можно представить в обобщенной форме следующей схемой:

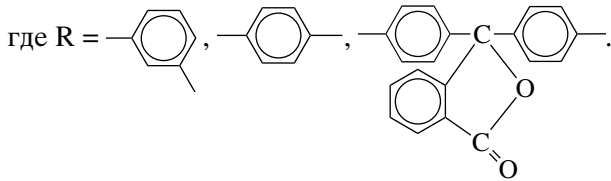


Реакция приводит к образованию полиариленфталидов (I) (X = CO, Y = O), полиариленфталимидинов (II) (X = CO, Y = NR₁, где R₁ – ароматический углеводород), полиариленсульфофталидов (III) (X = SO₂, Y = O). Полимеры I и II перспективны для создания термо-, тепло- (T_c ≥ 420–470°C), хемостойких и функциональных материалов. Следует выделить такие ценные функциональные свойства полимеров I и III, благодаря которым они перспективны в качестве “умных” полимеров: эффект электрического переключения при воздействии температуры, давления, электрического и магнитного поля; изменение цвета, электро- и фотолюминесценция. Полимеры III благодаря наличию сульфоталидных групп перспективны в качестве скрытых полиэлектролитов. С учетом приведенного выше синтезированы фталидсодержащие полиарилены еще нескольких классов: полиариленкетоны, полиариленэфиркетоны, полиарилаты, олигомерные резолы и шитые системы на их основе, которые перспективны в качестве “умных” полимеров.

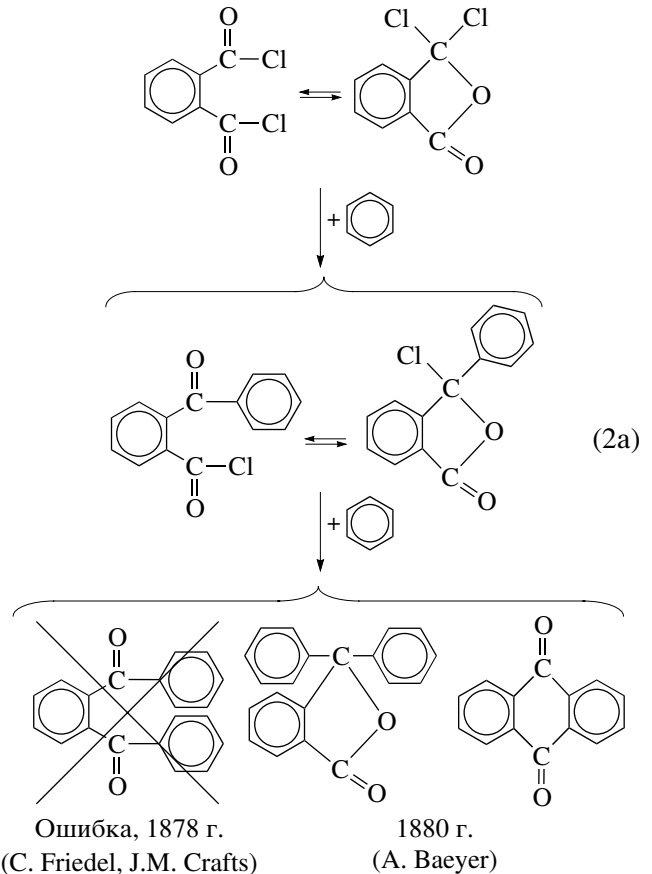
В настоящем обзоре рассмотрены результаты синтеза полиариленфталидов нескольких классов, которые перспективны в качестве “умных” полимеров. К полиариленфталидам при широкой трактовке этого термина могут быть отнесены все фталидсодержащие ароматические полимеры, начиная с полиарилатов на основе фенолфталеина [1–3] или дихлорангидрида дифенилфталиддикарбоновой кислоты [4, 5]:



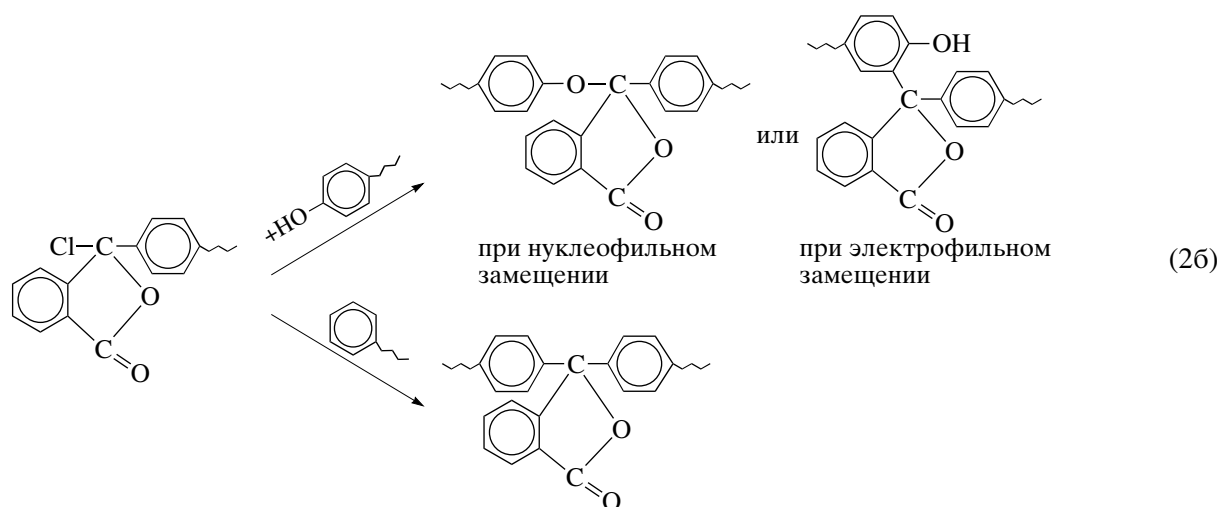
¹ Работа представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.



В последние десятилетия термин полиарилленфталиды чаще используют в более узком смысле по отношению к ароматическим полимерам на основе псевдохлорангидридов с целью подчеркнуть специфику синтеза таких полимеров и особенности их химического строения и свойств. Идея синтеза полиарилленфталидов на основе псевдохлорангидридов была основана на детальном анализе предыдущих исследований химии псевдохлорангидридов, арилленфталидов и вообще явления циклоцепной изомерии и(или) таутомерии. Интерес к таким исследованиям был в свое время инициирован фундаментальными результатами Ваеуер [6], доказавшего впервые, что при реакции *o*-фталоилхлорида с бензолом образуется не первоначально предполагавшийся Фриделем и Крафтсом дибензилбензол, а дифенилфталид:

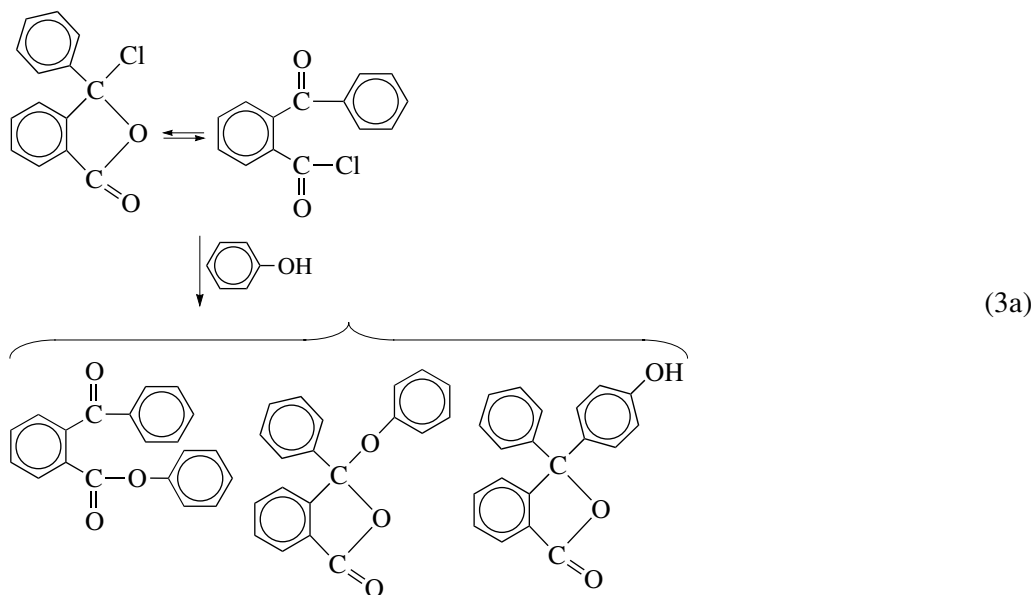


Эти и последующие результаты позволили нам предположить, что использование реакций подобного типа может привести к образованию полиариленов, содержащих в полимерной цепи фрагменты типа дифенилфталид. Общая идея синтеза полиарилленфталидов на основе псевдохлорангидридов может быть сформулирована следующей схемой:



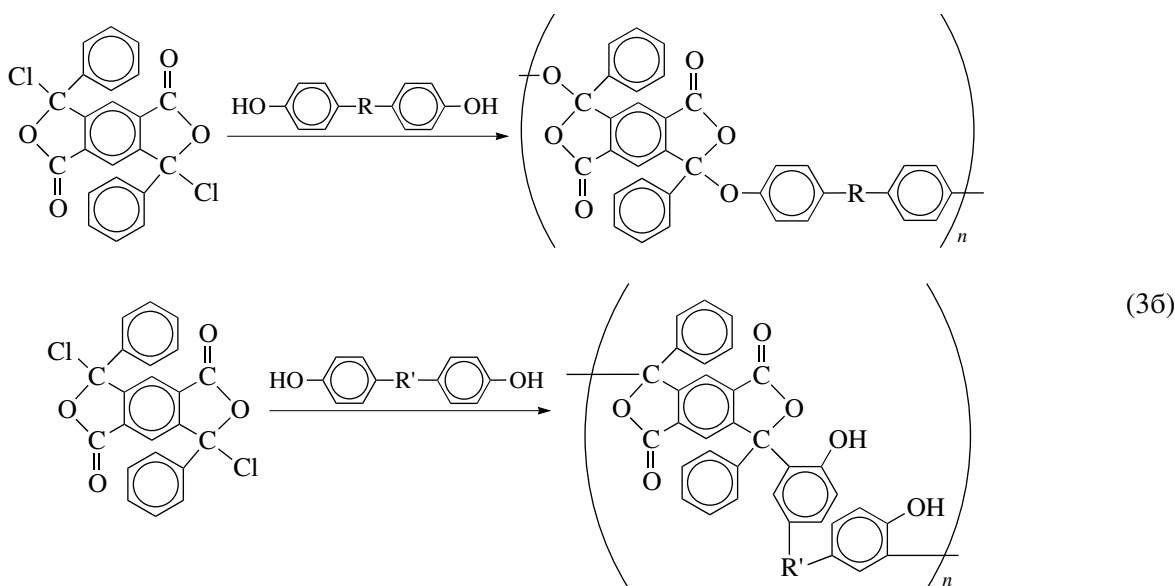
При этом необходимо подчеркнуть следующую особенность такого подхода к синтезу полиариленфталидов. Функциональная группа (псевдохлорангидридная) мономера непосредственно связана с фталидной группой, и образование при поликонденсации новой связи, приводящей к росту макромолекулы, происходит непосредственно с углеродным атомом фталидной группы.

Успешное осуществление синтеза полиариленфталидов на основе псевдохлорангидридов возможно только при решении непростой задачи – селективности поликонденсации. Так, на примере модельной реакции псевдохлорангидрида *o*-бензоилбензойной кислоты с фенолом показана возможность образования трех изомерных продуктов реакции [7]:



В дальнейшем найдены условия селективного синтеза [8] любого из этих трех соединений. На основе результатов исследований реакцией псев-

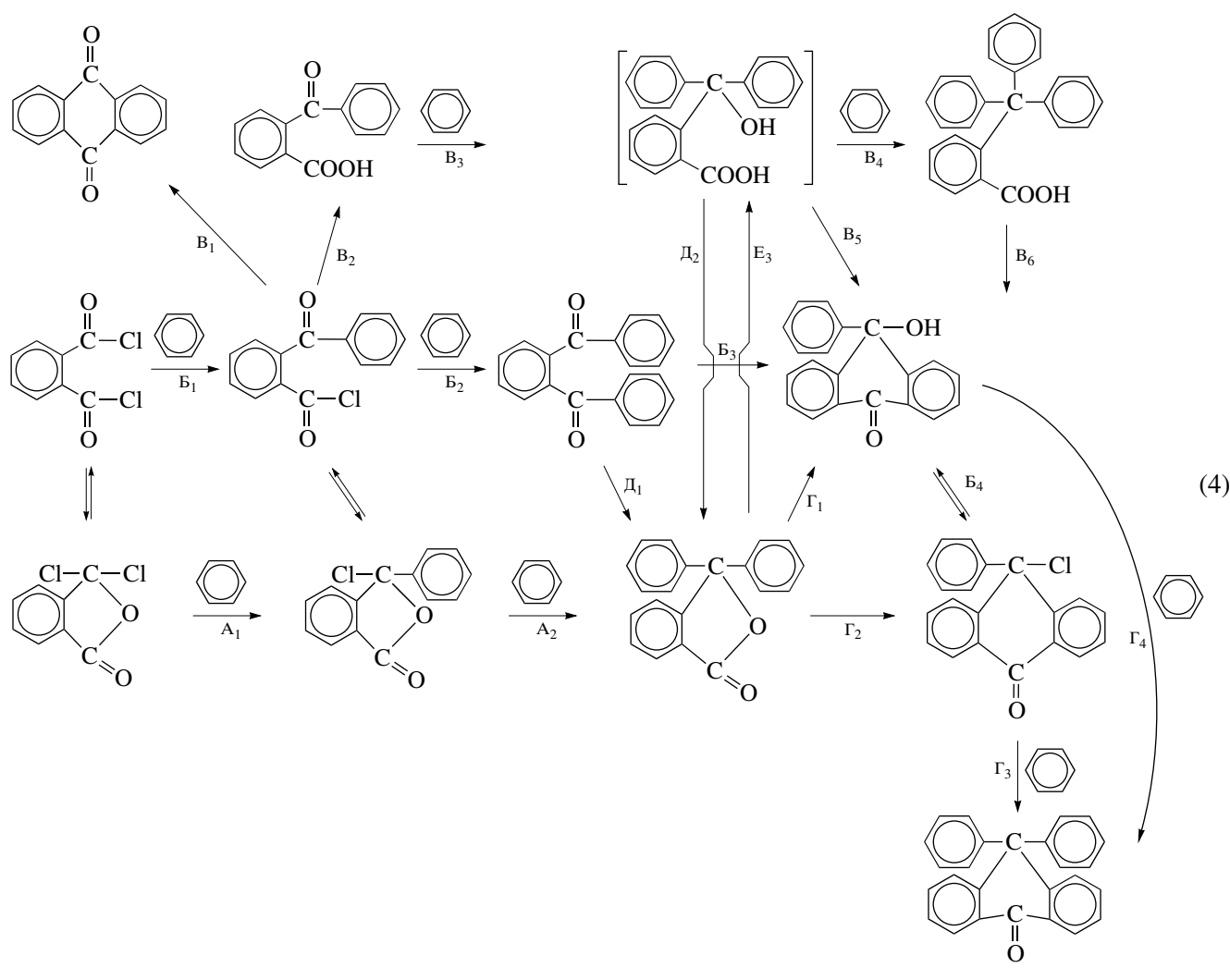
додихлорангидридов с бисфенолами были селективно синтезированы полиариленфталиды [9] следующих типов:



Синтез полимеров первого типа протекает по механизму реакции нуклеофильного замещения, а полимеров второго типа – по механизму реакции электрофильного замещения.

Гораздо более серьезной и интересной задачей было проведение поликонденсации псевдохлорангидридов с ароматическими углеводородами с целью получения полиариленов, содержащих между ароматическими фрагментами фталидные группы. Это по существу полимеры типа полифенилена, в которых между ароматическими ядрами встроены фталидные группы. При синтезе полиариленфталидов таким путем наряду с пробле-

мами, обычно существующими при синтезе ароматических полимеров реакцией электрофильного замещения – реакции разветвления и сшивки (например, при синтезе поликетонов и полисульфонов реакцией электрофильного замещения), возникают новые более серьезные проблемы, обусловленные спецификой свойств псевдохлорангидридов. Ниже представлена обобщенная схема результатов многочисленных исследований взаимодействия простейших псевдохлорангидридов (*o*-фталойлхлорида и псевдохлорангидрида *o*-бензоилбензойной кислоты) с бензолом.

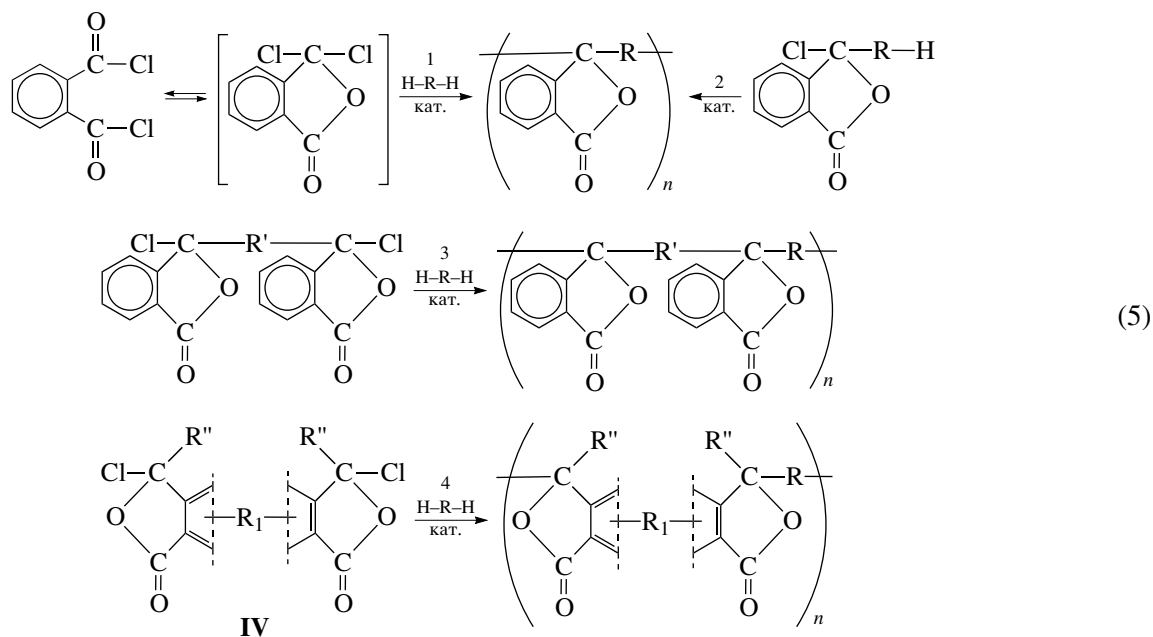


Приведенные результаты наглядно свидетельствуют о сложности задачи селективности синтеза только одной необходимой структуры – дифенилфталида, а применительно к синтезу полиме-

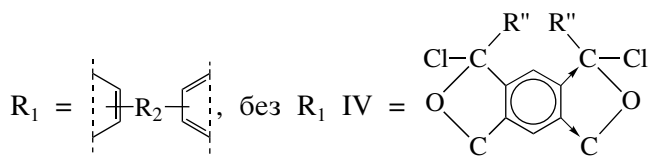
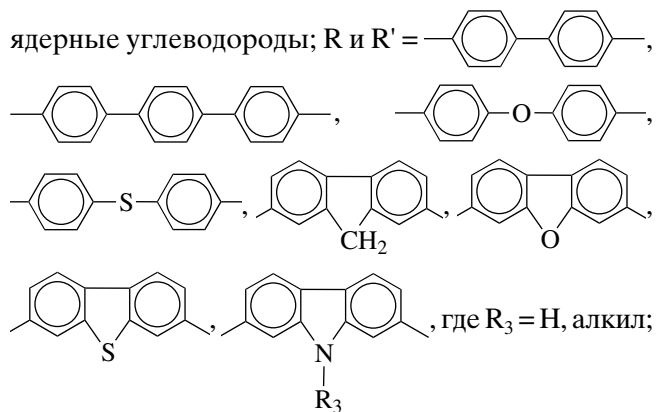
ров эта задача естественно еще сложнее. Однако путем изменения условий синтеза можно направлять реакцию в нужном направлении. Необходимо обратить внимание на еще одно важное обстоя-

тельность. Селективность синтеза дифенилфталата может быть значительно увеличена, если осуществлять синтез на основе псевдохлорангидрида *o*-бензоилбензойной кислоты, а не *o*-фталойлхлорида. Это свидетельствует о том, что на селективность синтеза можно влиять не только путем изменения параметров реакции, но и особенностями химического строения реагентов, прежде всего псевдохлорангидридов.

Анализ данной ситуации упростило решение главной задачи – селективный синтез полиариленфталатов на основе псевдохлорангидридов по реакции электрофильного замещения. На схеме (5) представлены основные варианты поликонденсации, по которым к настоящему времени удалось синтезировать полиариленфталаты [10–12].



Здесь H–R–H и H–R'–H – ароматические полиядерные углеводороды; R и R' =



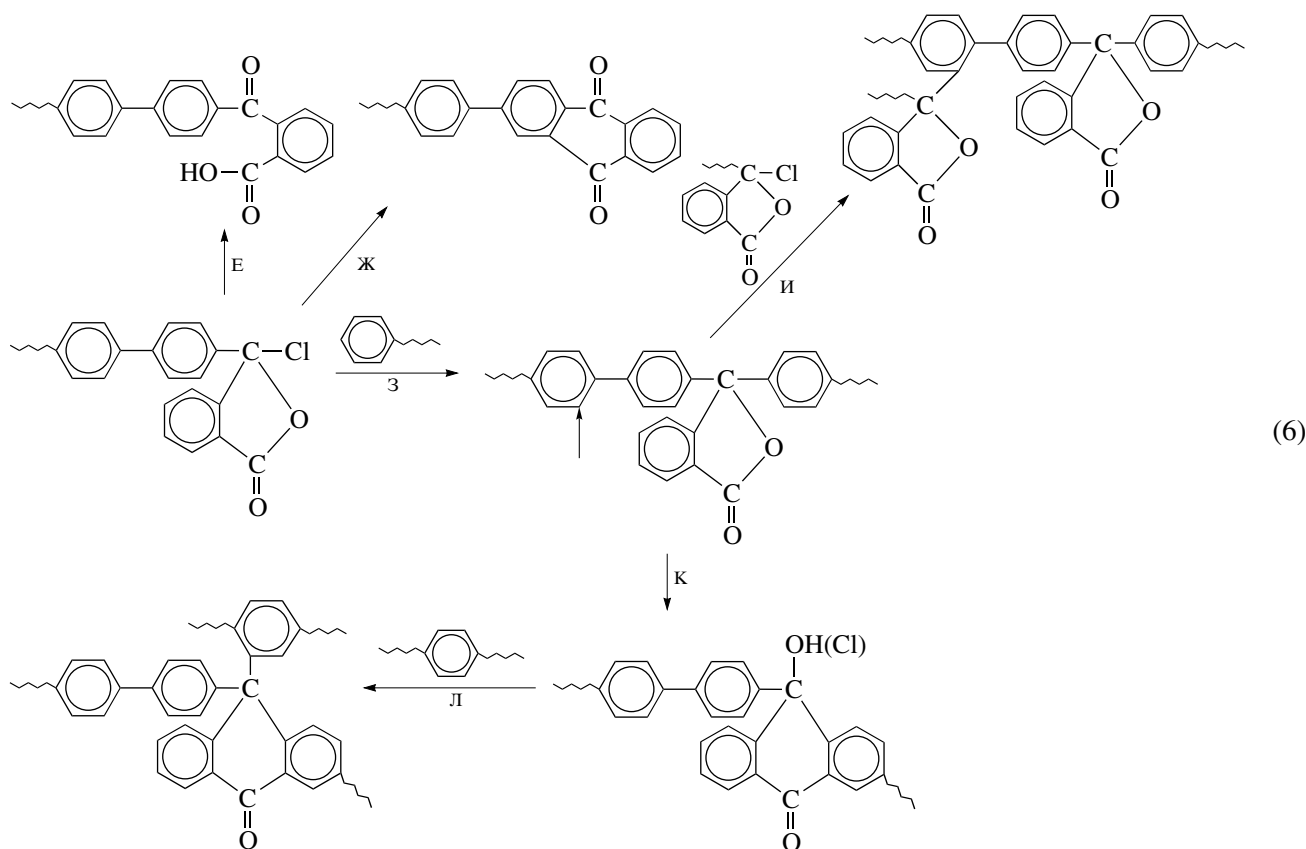
(IVa), H–R₂–H – ароматические углеводороды;

R'' – ароматические радикалы, например фенил; катализаторы ZnCl₂, AlCl₃, GaCl₃, InCl₃, SnCl₄, SbCl₅ (SbF₅), FeCl₃. Это поликонденсация с ароматическими полиядерными углеводородами псевдохлорангидридов: *o*-фталойлхлорида (наименее удачный вариант 1) и дихлорангидридов ди(*o*-кетокрбонных кислот) (варианты 3 и 4). Одним из наиболее эффективных вариантов синтеза полиариленфталатов является самополиконденсация монопсевдохлорангидридов (вариант 2). Варианты 2 и 3 могут приводить к образованию полиариленфталатов одинакового химического строения и выбор варианта поликонденсации будет определяться реакционной способностью соответствующих мономеров. На результаты поликонденсации влияют тип растворителя и катализатора, концентрация мономера и количество катализатора, температура и продолжительность процесса, а также химическое строение мономеров и вариант поликонденсации. На

свойства полиариленфталидов оказывает большое влияние химическое строение фрагментов ароматических углеводородов (R и R'), расположенных между фталидными группами. Другими важными факторами, влияющими на свойства полиариленфталидов и зависящими от селективности поликонденсации, являются ММ по-

лимера и наличие в макромолекуле дефектных структур.

Наиболее подробно поликонденсация исследована для варианта 2 (самоконденсация) при синтезе полидифениленфталида, являющегося среди синтезированных полиариленфталидов одним из самых перспективных полимеров:



(реакции Е, Ж – обрыв цепи, З – рост цепи, И, Л – разветвление и сшивка, К – образование дефектных структур).

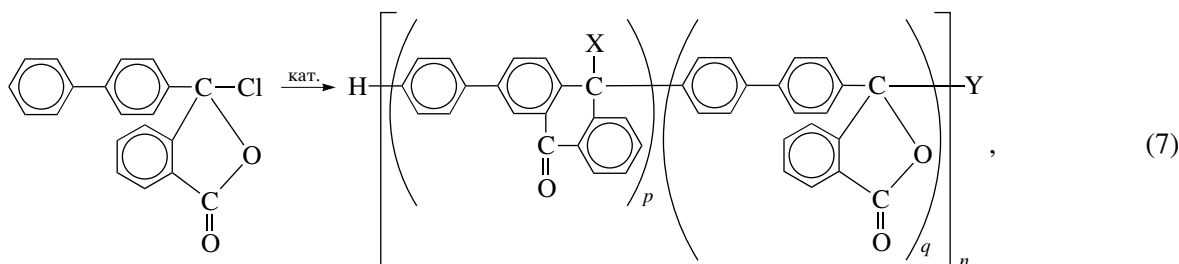
На представленной схеме даны основные реакции, которые наблюдались в диапазоне параметров поликонденсации, наиболее благоприятном для синтеза полидифениленфталида. Выводы о протекании приведенных на схеме процессов сделаны на основании исследования химического строения полидифениленфталида по специально разработанной методике (сочетание ИК- и УФ-спектроскопии с предварительными исследованиями многочисленных модельных соединений). Найдена зависимость соотношения приведенных реакций от условий поликонденсации. Подавление

реакций обрыва цепи (пути Е и Ж, тривиальный гидролиз и внутримолекулярное дегидрохлорирование соответственно) позволяет получать полидифениленфталид с $M_w \geq 6 \times 10^4$ (до 10×10^4 и даже более), удается также устранить практически полностью образование разветвленных, сшитых и других дефектных структур.

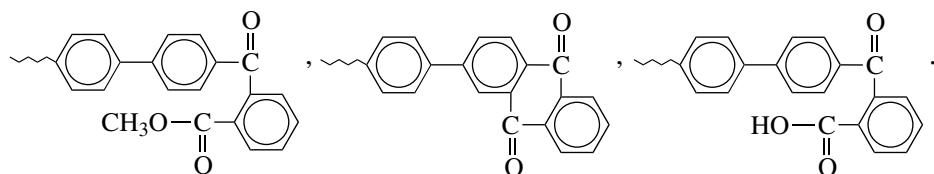
На схеме (7) приведена обобщенная формула полидифениленфталида. При синтезе в оптимальных условиях основная полимерная цепь состоит практически только из повторяющихся звеньев дифениленфталида при отсутствии дефектных звеньев. При этом полидифениленфталид характеризуется наличием концевых групп нескольких типов при их различном содержании и

соотношении. Необходимо учитывать, что отличия в “разнозвенности” полидифениленфталида

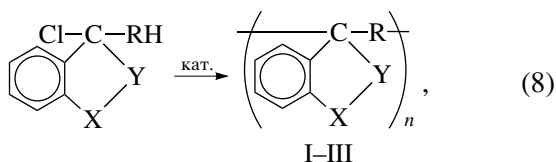
могут влиять на его некоторые функциональные свойства.



где $p \ll q$; $p \rightarrow 0$; $X = OH, Cl, OMe, \sim Ar \sim$, $Y =$



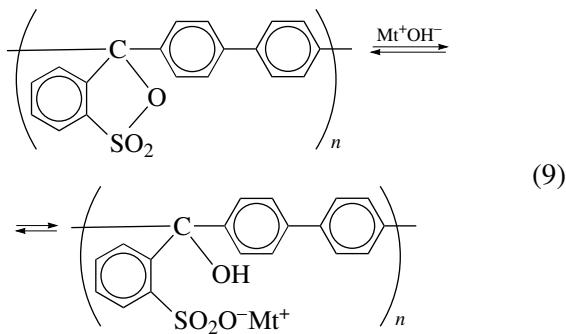
В дальнейших исследованиях было показано, что поликонденсация на основе псевдохлорангидридов может быть использована не только для синтеза полиариленфталидов, но и ряда “родственных” им структур. Обобщенная схема (8) демонстрирует такой подход [13, 14], при использовании которого к настоящему времени удалось синтезировать наряду с полиариленфталдами такие их аналоги, как полиариленфталимидины (наилучшим путем синтеза полидифениленфталимидина (II) является не прямая поликонденсация по приведенной схеме, а химическое превращение полидифениленфталида (I) и полиариленсульфофталиды:



где $X = >C=O$ и $Y = >O$ – полиариленфталиды (I), $X = >C=O$ и $Y = >N-R'$ – полиариленфталимидины (II), $X = >S(=O)_2$ и $Y = >O$ – полиариленсульфофталиды

(III); $H-R-H$ – ароматические полиядерные углеводороды, $R =$ и т.д.

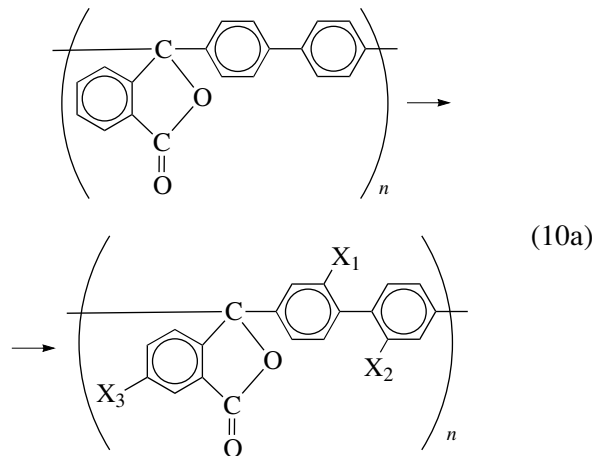
Полидифениленфталид ($T_c = 420^\circ C$, $T_{n.разл} \geq 460^\circ C$) и полидифенилен-N-фенилфталимидин ($T_c = 450^\circ C$, $T_{n.разл} > 500^\circ C$) перспективны в качестве термо-, тепло- и хемостойких полимеров. Они растворимы во многих органических растворителях, из раствора образуют прозрачные, прочные пленки, покрытия, волокна, в том числе ультратонкие для фильтрующих материалов Петрянова. Они могут быть также переработаны из расплава в монолитные прочные пластики. Для наиболее подробно исследованного полидифениленфталида ($M_w = (50-100) \times 10^3$) показано, что он обладает кислородным индексом 42–43 (после модификации – более 60) и коксовым остатком 75–76% при высокой прочности кокса (так, пленка после коксования сохраняет свою целостность, прозрачность и прочность). Полидифениленсульфофталид перспективен не столько в качестве термостойкого полимера, сколько в качестве скрытого полиэлектролита (схема (9)), который в солевой форме проявляет различные цветовые переходы:



(Mt = Li, Na, K).

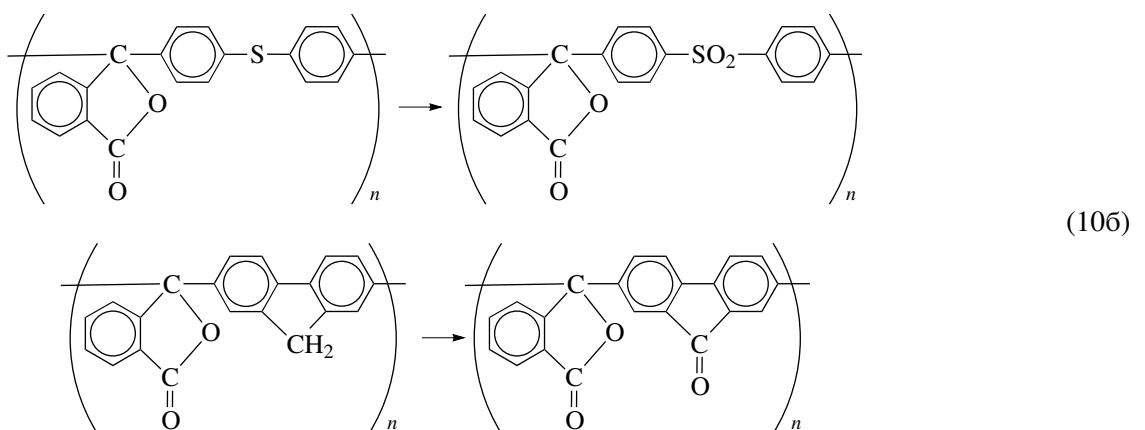
Исключительно высокая химическая устойчивость полидифениленфталида позволила осуществить его многочисленные химические превращения без деструкции основной полимерной цепи. Так, с высокой степенью замещения и селективностью проведены некоторые реакции замещения (схема (10a)) в ароматическом ядре (бромирование, иодирование и нитрование в отличие от малоселективного хлорирования с очень высокой степенью хлорирования – до четырех атомов на звено). Степень замещения можно регулировать от малых величин до двух атомов брома или иода и трех нитрогрупп на звено. Путем нуклеофильного замещения атомов брома или иода получены полиариленфталиды с груп-

пами CN, а при восстановлении нитрогрупп синтезированы полиариленфталиды, содержащие аминогруппы:



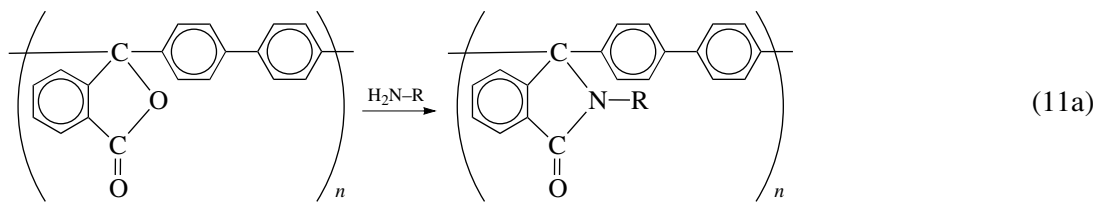
Здесь $X_1 = X_2 = \text{Br, I; Br(I)} \xrightarrow{\text{CuCN}} \text{CN}$; $X_1 = X_2 = X_3 = \text{NO}_2$; $\text{NO}_2 \xrightarrow{[\text{H}]} \text{NH}_2$.

Осуществлены также превращения фрагментов между фталидными группами, например, окисление фрагментов дифенилсульфида до дифенилсульфоновых фрагментов или окисление фрагментов флуорена до фрагментов флуоренона:



Интересен ряд превращений, при которых изменениям в полидифениленфталиде подвергнуты лактонные циклы фталидных групп. Это много-

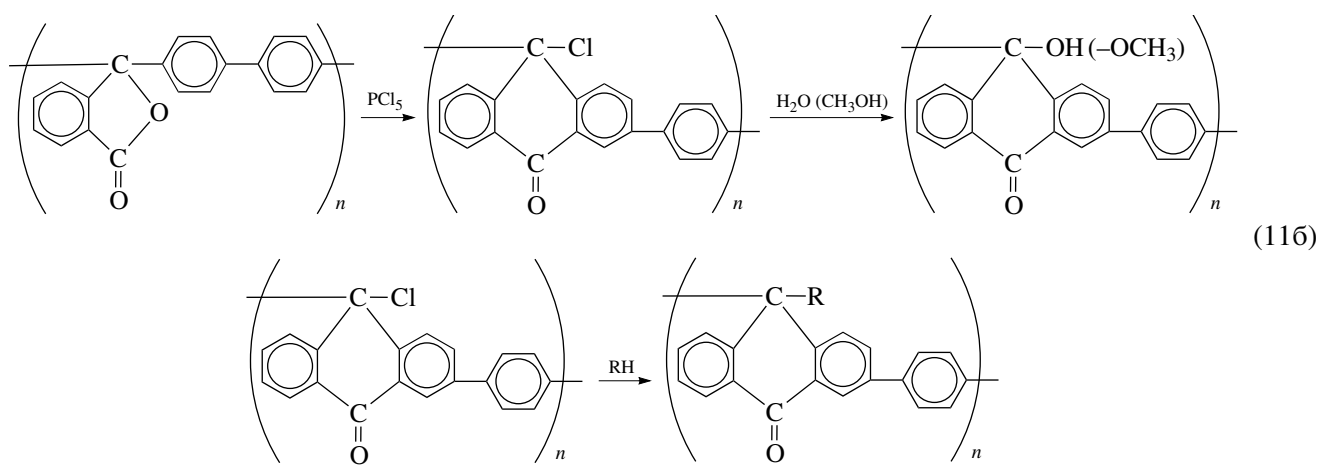
численные превращения фталидных групп в фталимидиновые группы, которые протекают практически со 100%-ной конверсией:



где R = -H, -CH₃, n-C₄H₉, n-C₈H₁₇, n-C₁₈H₃₇, -C₂H₄OH, -CH₂-C₆H₅, -C₆H₅, -C₆H₅-CH₃, -C₆H₅-Cl.

Большие перспективы имеет превращение фталидных групп в антроновые, а также от-

крывающиеся при этом возможности дальнейших химических превращений и получения новых полимерных структур с ценными свойствами:

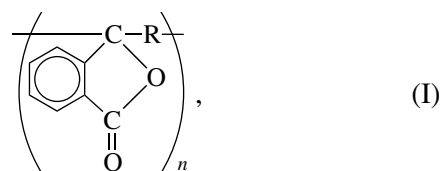


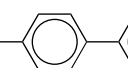
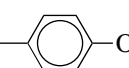
(RH – ароматические углеводороды).

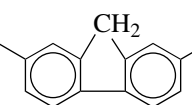
Проведенные химические превращения обеспечили получение полимеров с новыми ценными функциональными свойствами. Таким путем удастся улучшить ряд свойств полидифениленфталида: повысить термостойкость, огнестойкость (кислородный индекс более 60), влагостойкость, адгезию и т.п.

Наряду с уникальными “традиционными” функциональными свойствами полиариленфталиды, и прежде всего полидифениленфталид, проявляют ряд интересных специфических свойств, позволяющих отнести их к “умным” полимерам. Прежде чем рассмотреть такие свойства, целесообразно предварительно остановиться на некоторых специфических свойствах, которые демонстрируют влияние фталидных групп на них.

В качестве такого первого примера влияния фталидных групп на чувствительность полидифениленфталида к внешним воздействиям (в данном случае к химическим) целесообразно указать на очень высокую интенсивность окраски полидифениленфталида и ряда других полиариленфталидов:



где R =  (Ia), 

(Iб),  (Iв), в их растворе в концен-

трированной серной кислоте. Эта обнаруженная

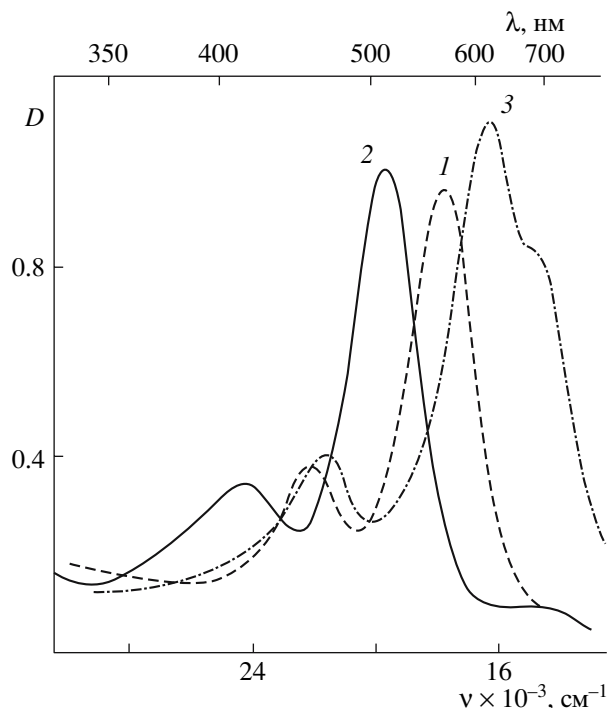


Рис. 1. УФ-спектры сернокислотных растворов полиарилефталидов Ia (1), Ib (2) и Ic (3). Мольный коэффициент погашения $\epsilon_{590} = 2.83 \times 10^4$ (Ia), $\epsilon_{540} = 2.50 \times 10^4$ (Ib), $\epsilon_{590} = 1.85 \times 10^4$ л/моль см (Ic).

нами исключительно высокая интенсивность окраски сернокислотных растворов полиарилефталидов (рис. 1 [15, 16]) позволяет обнаруживать благодаря высокой чувствительности очень малые количества полиарилефталидов (как количественно фотометрически, так и качественно визуально), а за счет различия спектров (и визуально наблюдаемой окраски) возможна четкая идентификация конкретных представителей класса полиарилефталидов (рис. 1).

В последние годы это явление было использовано для изучения более тонких особенностей строения полиарилефталидов. Самое важное то, что изменение окраски свидетельствует об изменении распределения электронов в макромолекуле в результате внешнего химического воздействия. Следует отметить, что окраска твердых полиарилефталидов, наблюдаемая при их электролюминесценции, находится в тех же областях спектра, что и окраска сернокислотных растворов полиарилефталидов аналогичного строения.

Чувствительность электропроводности полидифениленфталидов к внешним воздействиям бы-

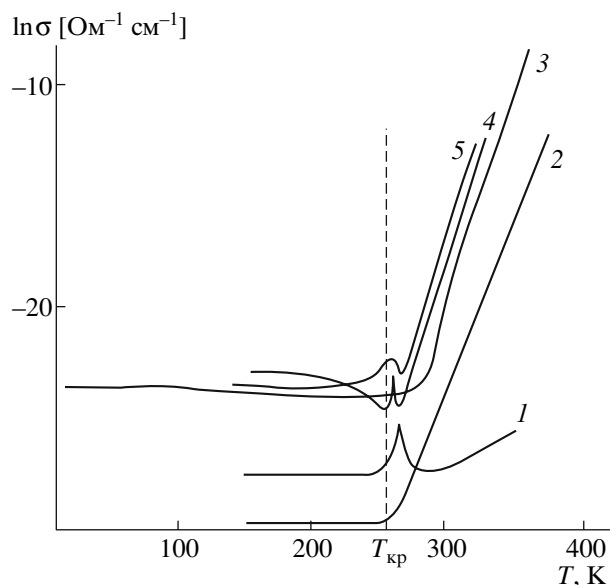
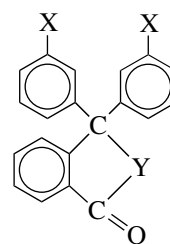


Рис. 2. Зависимость электропроводности (на постоянном токе) полидифениленфталидов от температуры при содержании иода 15 (1), 30 (2), 38 (3), 46 (4) и 50% (5).

ла впервые обнаружена для его допированных иодом образцов при изменении температуры (рис. 2 [17]). При этом при температуре выше критической в интервале 30°C проводимость изменялась на 10^5 (Ом/см) $^{-1}$. В более поздних исследованиях была показана возможность высокой чувствительности электропроводности к изменению температуры и для недопированного полидифениленфталидов. Однако значение первых результатов было важно тем, что они привлекли наше внимание к проблеме чувствительности электропроводности, оптических и других свойств полидифениленфталидов к различным внешним воздействиям.

Импульсом к исследованиям в этом направлении в определенной степени был и учет наших более ранних данных [18] о влиянии больших давлений на окраску низкомолекулярных диарилфталидов. При приложении давления приведенные ниже соединения необратимо окрашиваются.



(X = H, CH₃, OH, NH₂, COOH, COOCH₃; Y = O, N–H, N–C₆H₅, N–C₂H₄OH). Появление окраски зависит от химического строения соединений и величины давления. В работе [18] было показано, что на цвет диарилфталидов влияет их химическое строение, а в ряде случаев и давление. Химическое строение диарилфталидов влияло и на величину минимального давления, при котором появлялась окраска. Изменение окраски под давлением, как и окраска сернокислотных растворов, свидетельствовало об изменении распределения электронов при внешнем воздействии и инициировало исследование электропроводности полидифениленфталида при воздействии давления. Результаты превзошли ожидания – появление обратимой электропроводности было обнаружено для тонких пленок полидифениленфталида при воздействии небольших давлений. Эти исследования были развиты и отвлекли от исходной цели – изучения электропроводности при больших давлениях.

Обнаружение чувствительности электропроводности полидифениленфталида к действию давления стимулировало исследование чувствительности ряда свойств (электропроводность, оптические свойства и т.п.) полиариленфталидов, в основном полидифениленфталида, к воздействию различных факторов (давление, темпера-

тура, электрическое и магнитное поля, некоторые виды излучения и т.п.).

На приведенной ниже схеме показана систематика явлений, которые наблюдаются в тонких пленках полиариленфталидов. В большую группу выделены явления, которые объединены термином “электронные переключения”. Явление электронного переключения известно как сильное увеличение проводимости материала под действием электрического поля. Особенностью полимерных материалов является то, что аналогичный эффект повышения проводимости в них можно реализовать при воздействии на полимерный материал не только электрического поля, но и давления, магнитного поля, облучения потоком электронов, за счет термоионизации ловушек и изменения граничных условий на границе раздела полимер–металл. Указанные явления обратимы по воздействию, их инициирующему. Некоторые из них можно отнести к бистабильным, т.е. измененное состояние может сохраняться при отключенном внешнем воздействии. Все это делает полимерные материалы перспективными для принципиально нового применения в электронике. Явления, обнаруженные в тонких пленках полидифениленфталида и других полиариленфталидов, схематически можно представить следующим образом:



Можно выделить несколько характерных черт, объединяющих эти явления. Прежде всего они наблюдаются при достижении внешним воздействием определенной пороговой величины. Часто она аномально малая, как, например, в случае электронного переключения, индуцированного одноосным давлением [19]. Пороговое давление может быть меньше 100 кПа. Обобщение результатов исследования особенностей зарядовой неустойчивости свидетельствует об аномально высокой чувствительности электропроводности полимера к внешним воздействиям, например таким как электрическое поле (<1 В/см), давление (<100 кПа), магнитное поле (20–300 мТл).

Переход в высокопроводящее состояние сопровождается таким типичным для эффекта электронного переключения явлением, как шнурование тока, и возникновением в слое полимерного материала доменов с аномально высокой электропроводностью. В ряде работ оценки проводимости в пределах этих доменов дали чрезвычайно высокие значения – до 10^5 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [20, 21].

Многие из этих явлений наблюдали в широком интервале температур от сверхнизких гелиевых до температур, при которых происходит деструкция полимера. Не только высокая проводимость характеризует новое состояние полимера, но и необъяснимо высокая плотность тока – до 10^9 А/см 2 . Ранее отмечали [22], что в высокопроводящем состоянии при максимальной плотности тока наблюдается локальное плавление электродов, в то время как термическое разрушение полимерной пленки не удалось зарегистрировать. Можно прийти к заключению, что джоулево тепло выделяется в области непосредственного контакта полимерный домен/металл, но не в объеме полимера. Этим можно объяснить протекание электрического тока большой плотности. Последнее может означать, что рассеяние энергии носителей заряда в пределах доменов очень мало, а сам механизм проводимости близок к механизму идеальной проводимости.

Вторая необычная группа явлений также представляется уникальной, поскольку они наблюдаются в специальных условиях, например при сверхнизких температурах или при использо-

вании сканирующей зондовой техники на наноскопическом уровне. Однако в указанной группе есть и такие привычные для металлов явления, как эмиссия электронов, стимулированная сильным электрическим полем (холодная эмиссия). Особенностью холодной эмиссии является то, что она происходит из полимерной пленки, нанесенной на металлическую или полупроводниковую подложку. Эффективная работа выхода такого катода становится значительно ниже, чем работа выхода материала, на котором сформирована полимерная пленка. Например, при использовании в качестве подложки пластины вольфрама, эффективная работа выхода понижается до 0.1 эВ и ниже [23]. Данный факт ставит полимеры в один ряд с такими перспективными для эмиссионной электроники материалами, как алмазоподобные пленки и углеродные нанотрубки.

Чрезвычайно важные результаты получены при исследовании транспортных свойств полимеров при сверхнизких температурах. Установлено, что состояние с высокой проводимостью сохраняется и при этих температурах, а неустойчивость Пайерлса, часто возникающая в традиционных электропроводящих полимерах и приводящая к разрушению металлической проводимости, в несопряженных полиарилефталатах не возникает. Более того, вид температурной зависимости такой же, как и у металлов. Последние исследования показали, что видимое возникновение сверхпроводящего состояния в экспериментальной структуре сверхпроводник–полимер–сверхпроводник обусловлено электронными явлениями типа эффекта близости, хорошо известными в классических несверхпроводящих металлах [24].

Явление зарядовой нанопамяти можно, по-видимому, отнести к классу систем скрытой записи информации. Суть явления заключается в том, что воздействием зонда туннельного сканирующего микроскопа на многослойную структуру полимер–SiO $_2$ –Si можно изменить локальное распределение зарядов на границах раздела структуры. Последнее приводит к локальному изменению проводимости и видимому изменению регистрируемого нанорельефа поверхности полимера. Поскольку данное явление связано с управляемым перераспределением зарядов, им легко управлять, создавая рельеф в виде высту-

пов (избыток заряда) или впадин (дефицит заряда) [25].

Использование зондового микроскопа в режиме туннельной спектроскопии позволило установить условия, при которых в полимерной пленке могут возникать нуль-мерные электронные структуры – квантовые точки [26].

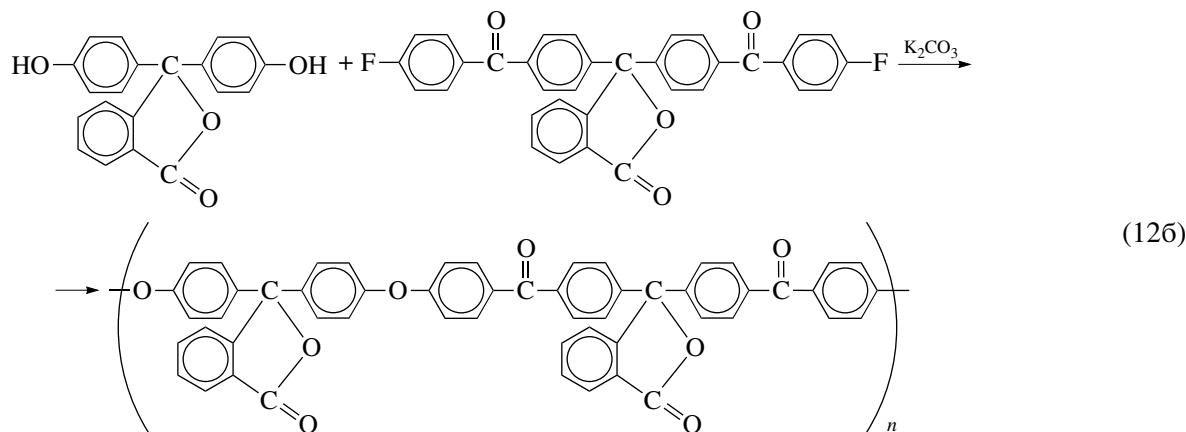
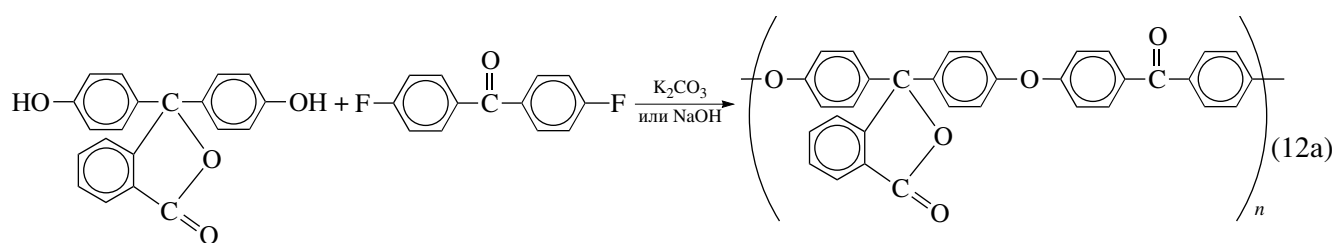
Особенности наблюдаемых эффектов изменения электропроводности можно сформулировать следующим образом: электропроводность от 10^5 до 10^{11} (Ом см)⁻¹; предельная плотность тока более 10^9 А/см²; области аномального переноса представляют собой отдельные каналы, нити, домены; анизотропия проводности; пороговый характер всех эффектов, в том числе наблюдается пороговая толщина пленки, при которой резко изменяется электропроводность под внешними воздействиями (например, давление и электрическое поле); обратимый характер всех эффектов.

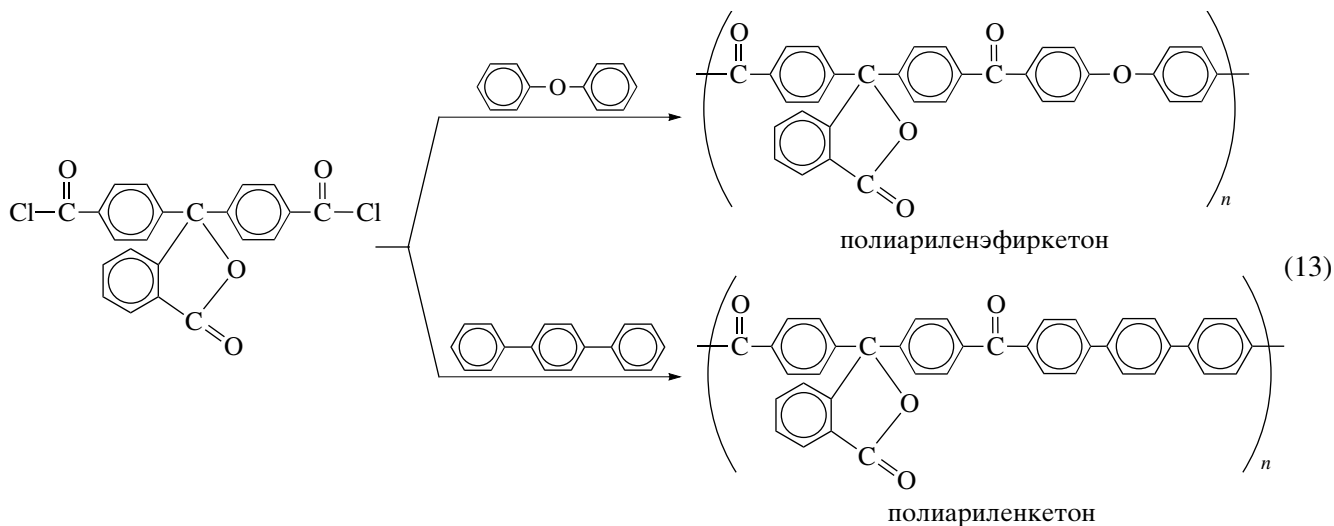
В процессе исследований в последнее время обнаружено гигантское магнетосопротивление в системе ферромагнетик–полимер (2004 г.); обнаружен триодный эффект в многослойной гетероструктуре металл–полимер–металл–полимер–металл (2004 г.); создан автоэмиссионный катод на основе органико-неорганической структуры (2005 г.); создан прототип полевого пленочного

полимерного транзистора (2005 г.); обнаружено размерное квантование в полимерной пленке (2004 г.).

Чувствительность некоторых свойств, прежде всего электропроводности, была исследована не только для полидифениленфталида и некоторых других полиариленфталидов на основе псевдохлорангидридов, т.е. полиариленфталидов в узком смысле этого термина. Исследование было выполнено и для других классов фталидсодержащих ароматических полимеров, в первую очередь таких полиариленфталидов, как фталидсодержащие полиариленэфиркетоны, полиариленкетоны и фенолформальдегидные полимеры. Исследование выполнено не столь широко, как для полидифениленфталида: изучена в основном чувствительность электропроводности к таким внешним воздействиям, как давление и электрическое поле. Показано, что фталидсодержащие ароматические полимеры разных классов проявляют чувствительность электропроводности к внешним воздействиям.

Так, это характерно для фталидсодержащих ароматических поликетонов, синтезируемых реакциями как нуклеофильного (схемы (12а) и (12б)), так и электрофильного замещения (схема (13)).

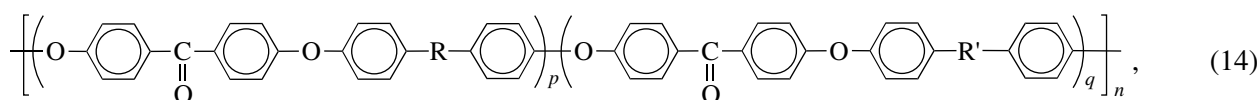




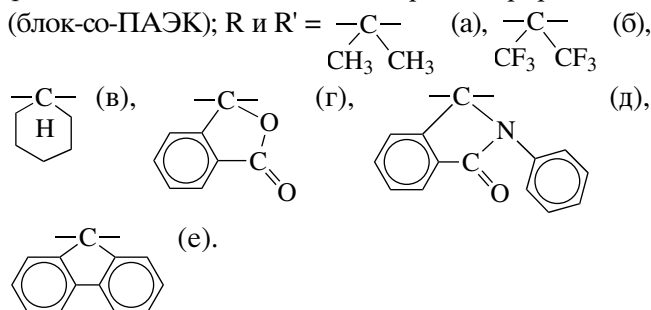
В первом случае получены полиариленаэфиркетоны [27], для которых в дальнейшем были усовершенствованы подходы к синтезу; в результате получен фталидсодержащий полиариленаэфиркетон с уникальными механическими свойствами (прежде всего устойчивостью к ударным нагрузкам) пластиков на их основе [28]. Дальнейшие исследования [29] позволили синтезировать фталидсодержащий полиариленаэфиркетон с электроноакцепторными, а не электронодонорными группами у диарилфталидного фрагмента. Показано, что фталидсодержащие полиарилена-

эфиркетоны обоих типов перспективны в качестве “умных” полимеров. При синтезе реакцией электрофильного замещения [30] (схема (13)) возможно образование не только фталидсодержащих полиариленаэфиркетонов, но и фталидсодержащих полиариленакетонов.

Очень эффективным путем регулирования свойств, в том числе и эффекта переключения, является синтез фталидсодержащих сополиариленаэфиркетонов (схема (14)) – как статистических [31], так и блок-сополимеров [32]

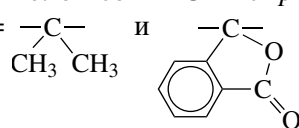


где $p : q = (0.01 : 0.99) - (0.99 : 0.01)$ – статистические сополиариленаэфиркетоны (со-ПАЭК), p и $q = 10$ или 29 – блок-сополиариленаэфиркетоны (блок-со-ПАЭК); R и R' =



Так, статистические сополиариленаэфиркетоны даже при содержании фталидсодержащих фрагментов 1–3 мол. % проявляют эффект пере-

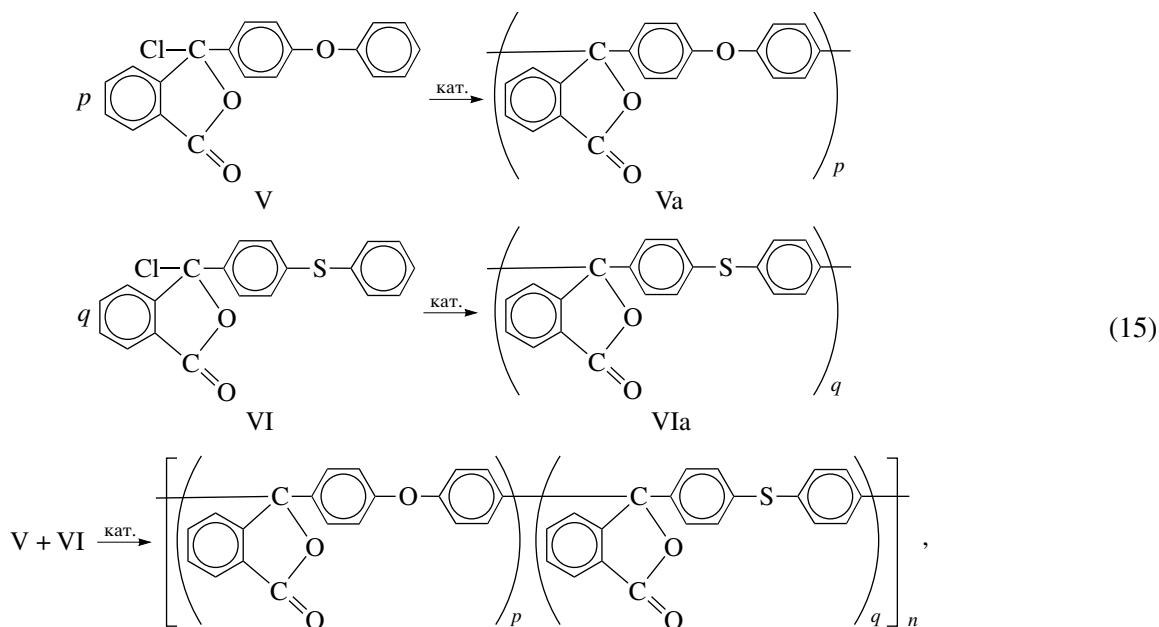
ключения (чувствительность электропроводности к давлению), сопоставимый с эффектом переключения фталидсодержащих гомополиариленаэфиркетонов. Интересные свойства обнаружены для блок-сополимеров, которые по существу при меньшем содержании фталидсодержащих фрагментов превосходят фталидсодержащий гомополиариленаэфиркетон в несколько раз по величине пороговой толщины пленки, при которой наблюдается эффект переключения при воздействии давления и электрического поля. Для блок-со-ПАЭК с $p = q = 10$ при R и R' =



толщина 10 мкм, в отличие от фталидсодержащего гомо-ПАЭК, проявляющего пороговую толщину 3–4 мкм [32].

Наблюдаемые эффекты носят достаточно общий характер. Так, повышение пороговой тол-

щины пленки для эффекта переключения наблюдается также для статистических и блок-сополиариленфталидов на основе псевдохлорангидридов (схема (15)) по сравнению с соответствующими им гомополимерами [33]:



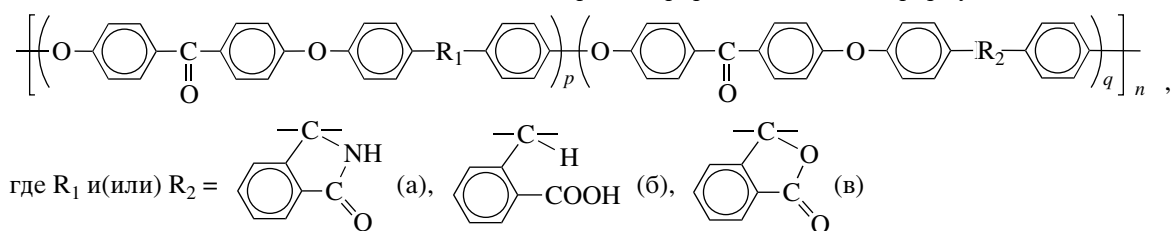
где $p : q \approx 1 : 1$ для статистического сополимера; $p = q = 50$ для блок-сополимера. Пороговая толщина переключения составляет 1.4 мкм для гомополимеров Va и VIa и 4–5 мкм для сополимеров. Наблюдаемые результаты, по-видимому, обусловлены влиянием на функциональные свойства, в том числе и на эффект переключения, степени микронеоднородности сополимеров, которая сильно зависит от химического строения фрагментов полимерной цепи и их соотношения.

При исследовании свойств статистических и блок-сополиариленэфиркетонов было найдено, что они хорошо совместимы с гомополиариленэфиркетонами того же химического строения, что и элементы структуры, входящие в состав указанных сополимеров. Это тем более важно, что сами гомополимеры несовместимы между собой. В результате создается возможность регулирования в широком диапазоне степени однородности/неоднородности (совместимости/несовместимости) полимерных смесей и тем самым регулирования их функциональных свойств, в том числе и эффекта переключения. Регулирова-

ние степени однородности и функциональных свойств таких механических смесей может быть обеспечено изменением химического строения и соотношения фрагментов сополиариленэфиркетонов (как статистических, так и блок-сополимеров), а также химическим строением вводимых в смеси гомополимеров, их содержанием и соотношением.

Среди сополиариленэфиркетонов особое место занимают полимеры, содержащие наряду с фталидными группами боковые функциональные группы, способные к образованию сильных водородных связей (таблица) за счет водорода у азота фталимидиновой группы или карбоксильной группы. Благодаря наличию водородных связей такие полимеры обладают повышенной прочностью и высокой адгезией. Например, сополиариленэфиркетон, в котором сочетаются фталидная и фталимидиновая группы, является не только перспективным связующим для получения армированных пластиков, но и прекрасным материалом, обладающим наряду с эффектом переключения высокой адгезией.

Физико-механические свойства гомо- и сополиариленэфиркетонов общей формулы

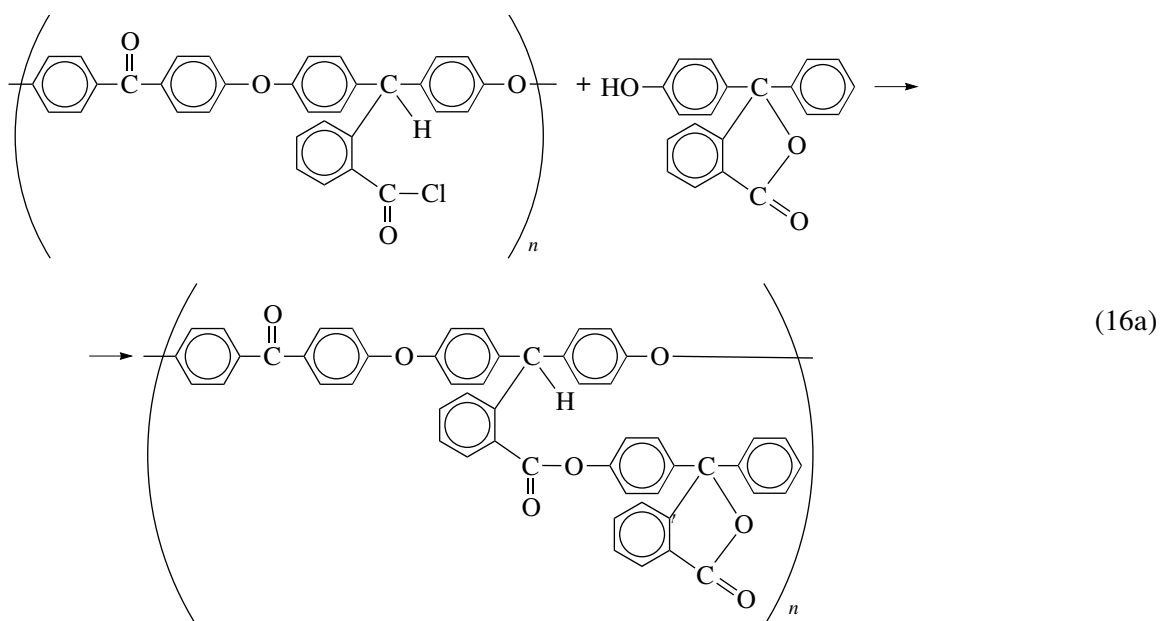


R_1/R_2 (соотношение в молях)	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМАА), дл/г	$T_{\text{н.разл.}}$, °C	$\bar{\sigma}_0$	$\bar{\sigma}_p$	$\bar{\epsilon}_0$	$\bar{\epsilon}_p$	$\bar{E} \times 10^{-3}$, МПа
			МПа		%		
а	0.54	260	107	97	9	10.3	1.98
б	0.65	215	128	118	8.5	11.5	1.95
а/б (0.5/0.5)	0.56	235	—*	119	—*	8.7	1.89
в	0.56	225	98	87	7.4	40	1.87
а/в (0.5/0.5)	0.55	240	—*	110	—*	7.5	1.86
б/в (0.25/0.75)	0.78	230	122	102	6.8	10	2.20
б/в (0.5/0.5)	0.78	225	126	112	7.2	25	2.20
б/в (0.75/0.25)	0.71	220	131	111	7.5	15.5	2.05

* Пленка полимера разрушается без образования шейки.

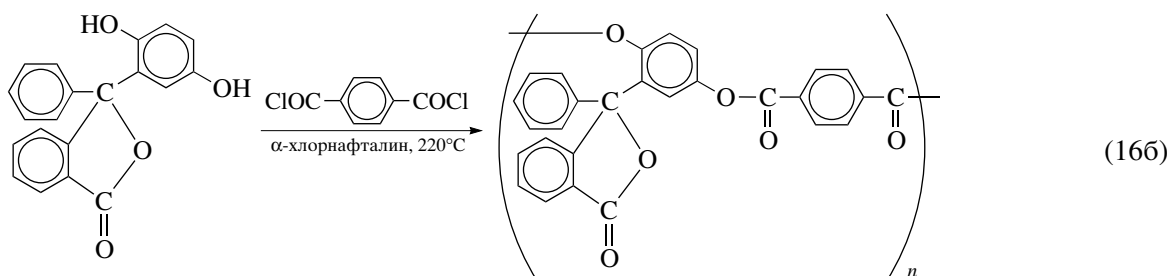
Гомо- и сополиариленэфиркетоны, содержащие боковые функциональные группы, способны к дальнейшим химическим превращениям. Это создает различные возможности получения полиме-

ров с новой структурой и свойствами. Например, таким путем синтезирован полиариленэфиркетон, содержащий фталидные группы не в основной полимерной цепи, а в боковых ответвлениях:



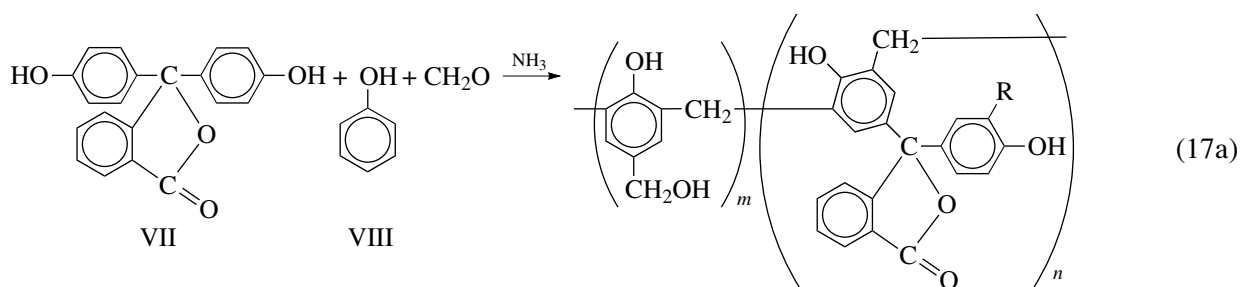
Для данного полимера наблюдается эффект переключения при давлении, т.е. для такого эффекта фталидная группа важна как носитель заряда и ее включение в сопряжение не обязательно. Полимер, содержащий фталидную группу в

боковых ответвлениях, может быть синтезирован не только путем химических превращений полимера, но и прямой поликонденсацией. Это было продемонстрировано на примере синтеза полиарилата:



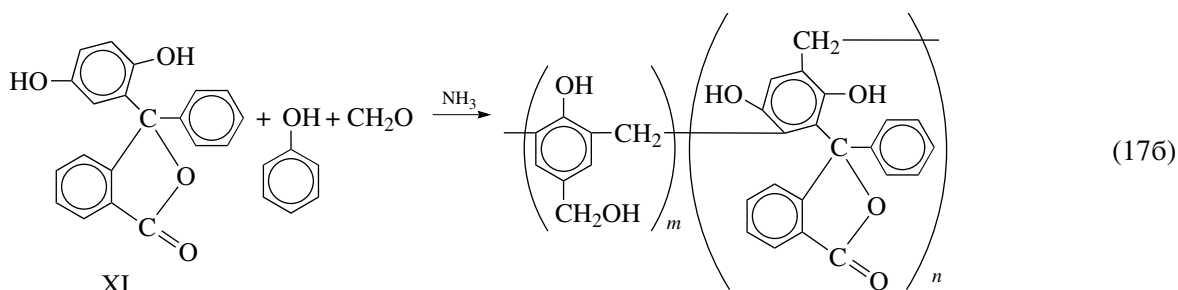
Эффект переключения был обнаружен не только для линейных, но и сшитых фталидсодержащих полиариленов. Так, эффект переключения под давлением наблюдали для сшитых фенолформальдегидных полимеров на основе резолов, содержащих фталидные группы.

Это прежде всего относится к резолу на основе смеси фенолфталеина с фенолом при их соотношении 40 : 60, который известен как ФФ-40; важным является сохранение электроактивности и при уменьшении содержания фенолфталеина до 2–5%:



(R = -H, -CH₂-, -CH₂OH). При соотношении VII : VIII = 40 : 60 и (2–5) : (98–95) мас. % наблюдается эффект переключения.

Впервые синтезированы новые фталидсодержащие резолы и сшитые полимеры на их основе при использовании фталидсодержащего дифенола (XI), в котором фталидная группа находится в боковом ответвлении:



В рассмотренном обзоре на примере нескольких классов фталидсодержащих полимеров по-

следовательно показано, что разработанные к настоящему времени методы их синтеза обеспечи-

вают огромные возможности получения указанных полимеров с различным химическим строением. Так, могут быть получены полиарилфталиды, содержащие фталидные группы во фрагментах мономеров разного типа (например, в полиарилатах во фрагментах бисфенола и(или) дихлорангидрида; в полиариленэфиркетонах во фрагментах бисфенола и(или) активированного дифторпроизводного и т.п.). Могут быть синтезированы полиарилфталиды, содержащие фталидные группы в основной цепи и(или) в боковых ответвлениях. Это реализовано как для линейных (полиарилаты и полиариленэфиркетоны), так и для сшитых полимеров (фенолформальдегидные полимеры). Разработаны методы синтеза, обеспечивающие образование полиарилфталидов с различной микроструктурой (статистические и блок-сополимеры в случае полиариленэфиркетон и для полиарилфталидов, получаемых на основе псевдохлорангидридов). Найдены возможности влияния на селективность поликонденсации псевдохлорангидридов, протекающей по механизму электрофильного замещения, и тем самым влияния на строение и содержание в полиарилфталиде дефектных структур. Синтез полиарилфталидов столь разнообразных структур создает огромные возможности регулирования функциональных свойств и для достижения новых эффектов в физических свойствах. Например, в результате изменения химического строения обнаружено как прямо пропорциональное увеличение (или уменьшение) эффекта переключения при воздействии различных факторов (давление, электрическое и магнитное поля), так и противоположное явление – увеличение (или уменьшение) эффекта при воздействии одного из этих факторов и уменьшение (или увеличение) эффекта при воздействии другого фактора.

Результаты последних исследований получены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32104) и Президиума РАН (Программа № 8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н. А. с. 140990 СССР // Б.И. 1961. № 17. С. 51.
2. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 3. С. 339.
3. Morgan P.W. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 1. P. 437.
4. Коршак В.В., Виноградова С.В., Слонимский Г.Л., Салазкин С.Н., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 548.
5. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н. А. с. 172492 СССР // Б.И. 1965. № 13. С. 70.
6. Baeyer A. // Liebig's Annalen der Chemie. 1880. B. 202. S. 36.
7. Blicke F.F., Swisher R.D. // J. Am. Chem. Soc. 1934. V. 56. № 4. P. 902.
8. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. № 3. С. 640.
9. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Мелехина Г.Н., Кульков А.А., Комарова Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 181.
10. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
11. Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 704114 СССР // Б.И. 1981. № 27. С. 279.
12. Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 734989 СССР // Б.И. 1981. № 20. С. 259.
13. Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 12. С. 1989.
14. Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1244.
15. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 422.
16. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. А. с. 1065741 СССР // Б.И. 1984. № 1. С. 168.
17. Золотухин М.Г., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А., Никифорова Г.И., Панасенко А.А., Валямова Ф.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 365.
18. Петров А.А., Гоникберг Г.Г., Анели Дж.Н., Салазкин С.Н., Выгодский Я.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 2. С. 279.
19. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. № 2. С. 742.

20. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Делев В.В., Лачинов А.Н., Чувывров А.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
21. Архангородский В.М., Ионов А.Н., Тучкевич В.М., Шлимак И.С. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 1. С. 56.
22. Kornilov V.M., Lachinov A.N. // J. Phys. IV Colloque C7. 1993. V. 3. P. 1585.
23. Lachinov A.N., Kornilov V.M., Yumaguzin Yu.M., Tchurlina E.E. // J. Soc. Inform. Display. 2004. V. 12. № 2. P. 149.
24. Ионов А.Н., Лачинов А.Н., Ренч Р. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 14. С. 69.
25. Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // Микросистемная техника. 2003. № 3. С. 78.
26. Kornilov V.M., Lachinov A.N. // Phys. Low-Dimens. Struct. 2004. № 1–2. P. 145.
27. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 360.
28. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Саморядов А.В., Краснов А.П., Лиознов Б.С., Афоничева О.В., Светлова Н.А., Коган А.С., Ткаченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 217.
29. Shaposhnikova V.V., Donetskii K.I., Gorshkov G.V., Salazkin S.N. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 2. P. 253.
30. Гилева Н.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР, 1989.
31. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шаранов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 925.
32. Шаранов Д.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2006.
33. Лобов М.С. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т органической химии Уфимского научного центра РАН, 2006.

Synthesis of Polyarylenephthalides Prospective as Smart Polymers

S. N. Salazkin^{a,b}, V. V. Shaposhnikova^a, L. N. Machulenko^a,
N. G. Gileva^b, V. A. Kraikin^b, and A. N. Lachinov^c

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 69, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

^c Institute of Molecular and Crystal Physics, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 151, Ufa, 450075 Bashkortostan, Russia

e-mail: snsals@ineos.ac.ru

Abstract—The data on the synthesis of polyarylenephthalides, their analogs, and derivatives are surveyed. The main attention is given to the synthesis of polyarylenes through the polycondensation of pseudoacid chlorides according to several variants, predominantly via the self-condensation of pseudoacid chlorides, which may be

depicted by the general scheme:

(–RH is the radical of aromatic or het-

erocyclic polynuclear hydrocarbon.). The reaction affords polyarylenephthalides (I) (X = CO, Y = O), polyarylenephthalimidines (II) (X = CO, Y = NR₁, where R₁ is an aromatic hydrocarbon), and polyarylenesulfophthalides (III) (X = SO₂, Y = O). Polymers I and II hold promise for designing thermostable, heat- (T_g ≥ 420–470°C) and chemoresistant, and functional materials. One should distinguish valuable functional properties of polymers I and III that make them prospective as smart polymers, namely, the switching effect induced by temperature, pressure, and electric and magnetic fields along with changes in color, electro- and photoluminescence. Owing to the presence of sulfophthalide groups, polymers III are candidates for use as latent polyelectrolytes. With consideration for the foregoing reasoning, phthalide-containing polyarylenes of several other classes, namely, polyaryleneketones, poly(arylene ether ketones), polyarylates, oligomer resols, and crosslinked systems on their basis, which are prospective as smart polymers, have been synthesized.

УДК 541.64:547.322

ФУЛЛЕРЕН C_{60} В РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ¹

© 2008 г. Р. Х. Юмагулова, Ю. Н. Биглова, С. И. Кузнецов, И. А. Ионова, С. В. Колесов, Ю. Б. Монаков

*Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71*

Изучено влияние фуллерена C_{60} на сополимеризацию хлористого аллила с метилметакрилатом. Методом УФ-спектроскопии установлено, что с увеличением степени превращения мономерной смеси в сополимер наблюдается перераспределение оптических плотностей двух максимумов π - π^* -поглощения фуллерена $\lambda_{\max} = 407$ и 330 нм. Обнаружено отличие в кинетике формирования молекулярных характеристик сополимеров, синтезированных в отсутствие и в присутствии фуллерена.

С целью создания новых материалов, объединяющих уникальные физические свойства пространственно замкнутых форм молекулярного углерода со свойствами полимеров, в последние годы активно ведется разработка методик включения фуллеренов в структуру макромолекул. Высокосимметричные молекулы фуллеренов как структурные единицы полимерных цепей также широко применяют в настоящее время в синтезе высокомолекулярных соединений [1, 2]. Как следствие, полученные вещества могут обладать физическими свойствами, существенно отличающимися от свойств исходных объектов. Присутствие ковалентно связанного фуллерена влияет на размеры и форму полимерного клубка в целом, радикально изменяет оптические и диэлектрические свойства макромолекул [3].

Синтез практически важных фуллеренсодержащих полимеров требует решения многих проблем. Тем не менее, уже получены фуллеренсодержащие полимеры, которые удачно сочетают свойства и полимеров и фуллеренов [4–6].

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: jmagulova@anrb.ru (Юмагулова Роза Хайбулловна).

В настоящей работе рассмотрено использование реакции радикальной сополимеризации в качестве эффективного синтетического подхода для получения фуллеренсодержащих полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлористый аллил очищали перегонкой при атмосферном давлении в инертной среде, $T_{\text{кип}} = 44^\circ\text{C}$. ММА освобождали от стабилизатора 8%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 48^\circ\text{C}/70$ мм рт. ст. Пероксид бензоила многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы, $T_{\text{пл}} = 108^\circ\text{C}$ (с разложением). Фиксированная концентрация инициатора во всех реакциях составляла 2.0×10^{-2} моль/л.

Сополимеризацию проводили в массе при $60 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Кинетику процесса изучали dilatометрическим методом [7]. Фуллерен C_{60} использовали в виде насыщенного раствора ($[C_{60}] = 9.3 \times 10^{-3}$ моль/л) в *o*-дихлорбензоле.

Содержание C_{60} в образцах сополимеров измеряли методом УФ-спектроскопии растворов в

хлороформе на приборе “Shimadzu UV VIS NIR 3100”. Мольные коэффициенты экстинкции ϵ максимумов поглощения фуллерена рассчитывали из калибровочных зависимостей оптической плотности от концентрации растворов с $[C_{60}] = (2.0 \times 10^{-4}) - (2.0 \times 10^{-5})$ моль/л, которые имели оптическую плотность от 3.6 и ниже в области прозрачности хлороформа 250–750 нм. Также установлены значения ϵ мономеров при длине волн максимумов поглощения C₆₀. Растворы мономеров с концентрацией в интервале $(7.0 \times 10^{-4}) - (5.0 \times 10^{-5})$ моль/л имели оптическую плотность в области главного максимума поглощения C₆₀ в хлороформе $\lambda_{330 \text{ нм}}$ от 0.095 и ниже.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе марки “Waters Alliance™ GRC 2000 Systems” при температуре 30°C и скорости потока растворителя 1 мл/мин. Элюентом служил ТГФ. Для калибровки колонок использовали ПС-стандарты с узким ММР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие аллильных радикалов с фуллереном C₆₀, установленное нами ранее [8, 9], расширяет область применения аллиловых мономеров. Происходит модификация молекулы C₆₀ путем присоединения до четырех радикалов, образующихся из аллиловых соединений – хлористого аллила и аллилбензола с образованием звездообразных структур. В случае гомополимеризации винилового мономера, содержащего боковую аллильную группу (аллилметакрилат), уменьшается степень сшивания макроцепей и соответственно увеличивается выход растворимого полимера, а также степень функционализации продуктов реакции фуллереном по сравнению с полимером, синтезированным из мономера только с винильной связью (ММА).

В настоящей работе оценено влияние фуллерена C₆₀ на радикальную сополимеризацию аллилового и винилового мономеров, а именно, хлористого аллила с метилметакрилатом, на основе анализа кинетических зависимостей, данных УФ-спектроскопии и гель-хроматографии.

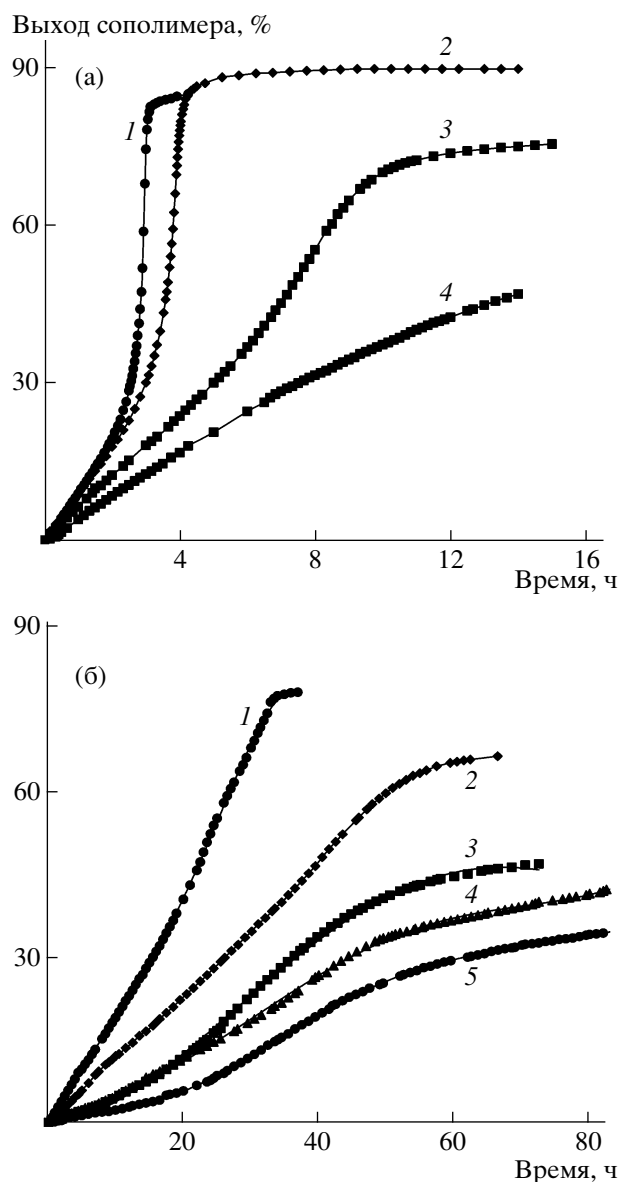


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от времени при сополимеризации хлористого аллила с метилметакрилатом в отсутствие (а) и в присутствии 2.25×10^{-3} моль/л фуллерена C₆₀ (б). Содержание хлористого аллила в исходной смеси 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4) и 70 мол. % (5).

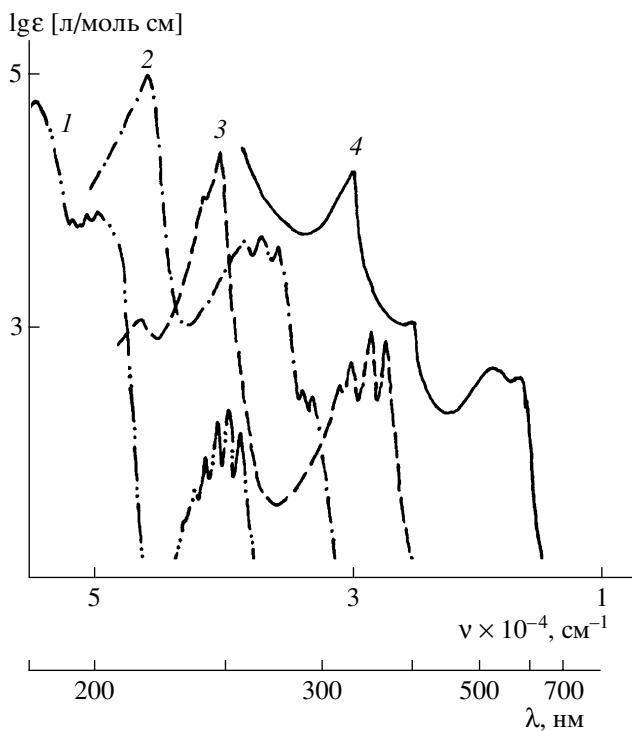
Согласно экспериментальным зависимостям, с повышением содержания хлористого аллила в исходной смеси происходит закономерное для реакций сополимеризации аллиловых соединений уменьшение скорости процесса (рис. 1). Характер участия хлористого аллила в реакции сополимеризации определяется его малой активностью: $r_{\text{ММА}} = 48.1 \pm 5.00$ и $r_{\text{АХ}} = 0.048 \pm 0.038$ (АХ – хло-

Таблица 1. Значения коэффициентов экстинкции ϵ фуллерена C_{60} и мономеров

Длина волны λ , нм	Коэффициент экстинкции (л/моль см) для		
	фуллерена C_{60}	метилметакрилата	хлористого аллила
330	60780 ± 608	35 ± 0.03	–
530	1090 ± 11	–	–
595	978 ± 10	–	–

ристый аллил) [10]. Поэтому в отсутствие фуллерена начальные скорости сополимеризации при малом содержании аллильного компонента почти совпадают со скоростью гомополимеризации ММА (рис. 1а). С увеличением степени превращения мономерной смеси в сополимер следует ожидать некоторого повышения доли “аллильных присоединений”.

Крайне низкая способность аллиловых мономеров к полимеризации обусловлена образованием малоактивного радикала, стабилизированного

**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения бензола (1), нафталина (2), антрацена (3) в гептане и фуллерена C_{60} в хлороформе (4).

внутренним сопряжением. В присутствии фуллерена продукт взаимодействия аллильных радикалов с C_{60} , в котором отсутствует такое сопряжение, выступает в качестве сомономера и участвует в формировании цепи уже на начальных степенях превращения мономерной смеси. На кинетических зависимостях (рис. 1б) это выражается в значительном отличии скоростей гомополимеризации ММА и сополимеризации при разных соотношениях мономеров.

Факт участия фуллерена в формировании структуры полимерной цепи подтверждается данными УФ-спектроскопии.

Электронный спектр поглощения разбавленного раствора фуллерена $[C_{60}] = 2.0 \times 10^{-5}$ моль/л в хлороформе в области 250–750 нм представляет собой две группы полос поглощения, обозначаемые как ρ - ($\lambda = 330$ и 407 нм) и β -полосы ($\lambda = 533$ и 595 нм). Интенсивность поглощения полос закономерно возрастает с уменьшением длины волны, поскольку ρ -полосы первого разрешенного π - π^* -возбужденного электронного перехода ($\lambda_{\max} = 407$ нм) и второго π - π^* -перехода ($\lambda_{\max} = 330$ нм) имеют величины коэффициентов экстинкции $\epsilon_{\max} > 10^3$, а тонкой структуре β -полосы двух, идентифицированных нами, запрещенных n - π^* -возбужденных электронных переходов ($\lambda_{\max} = 595$ и 533 нм) соответствует значение $\epsilon_{\max} \ll 10^3$. Определены ϵ для соединений, использованных в этом исследовании, которые приведены в табл. 1.

Корреляция между π - π^* -поглощением и химической структурой ароматических углеводородов (бензол, нафталин, антрацен) [11] и фуллерена представлена на рис. 2. В этом ряду фуллерен следует рассматривать как систему, в которой реализовано сопряжение 60 π -электронов двойных углерод-углеродных связей в замкнутое пространство. Такое сопряжение ведет к колоссальным, но вполне закономерным для ряда батохромным сдвигам всех групп полос α , ρ и β (рис. 2).

Каждый акт участия фуллерена в радикальном процессе приводит к разрыву одной π -связи и присоединению радикала к ядру фуллерена. Количественно о сумме числа актов разрыва π -свя-

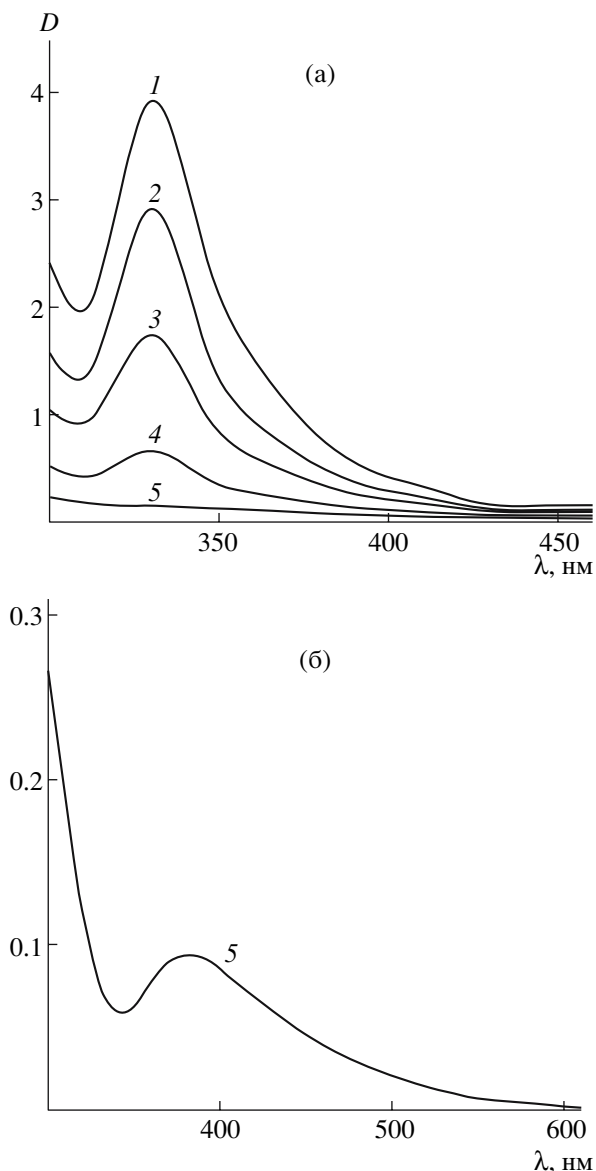


Рис. 3. УФ-спектр сополимера хлористого аллила (70 мол. % в исходной смеси) с метилметакрилатом для образцов разных степеней превращения мономерной смеси, полученных в присутствии 2.25×10^{-3} моль/л фуллера C₆₀: а – область максимума π - π^* -поглощения фуллера C₆₀; б – область поглощения связанного фуллера $\lambda = 382$ нм. Выход сополимеров 2.5 (1), 5.0 (2), 10.0 (3), 20.0 (4) и 30.0% (5).

зей мы можем судить по величине оптической плотности максимума π - π^* -поглощения фуллера ($\lambda_{\max} = 330$ нм) в электронных спектрах продуктов, выделяемых в ходе синтеза.

При сополимеризации хлористого аллила с ММА в присутствии фуллера обнаружено, что с увеличением выхода сополимера величина опти-

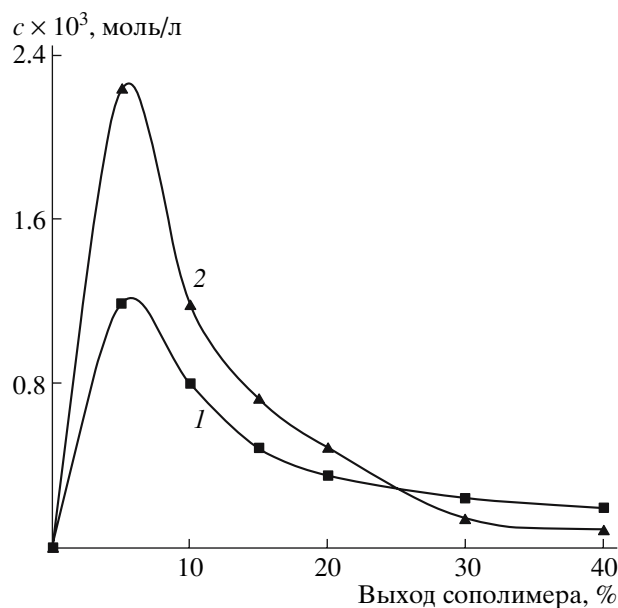


Рис. 4. Изменение содержания фуллера C₆₀ в сополимерах хлористого аллила с метилметакрилатом для образцов разных степеней превращения смеси мономеров. Содержание аллилхлорида в исходной смеси 50 (1) и 70 мол. % (2).

ческой плотности π - π^* -поглощения C₆₀ ($\lambda = 330$ нм) уменьшается (рис. 3а). Одновременно синхронно возрастает оптическая плотность в области минимума поглощения несвязанного фуллера: за счет появления полосы при 382 нм, которая заметно проявляет себя при степени превращения мономерной смеси 30% (рис. 3б). Так, если отношение оптических плотностей $D_{330}/D_{407} = 18.5$ для свободного фуллера, то для ковалентно связанного C₆₀ этой величине соответствуют значения 3.7, 2.1 и 0.9 при выходе сополимера 5, 15 и 30% соответственно.

Вовлечение аллиловых соединений в сополимеризацию с ММА позволяет ввести фуллерен в полимерную цепь в количестве до 4.5×10^{-2} моль/осново-моль сополимера еще на начальных степенях превращения смеси мономеров (до 10 %). В то же время содержание C₆₀ в ПММА составляет всего 3.0×10^{-3} моль/моль. Следует отметить, что понятие “моль сополимера” условно означает макромолекулу сополимера, элементарное звено которой состоит из 1 моля ММА и 1 моля хлористого аллила. Необходимым условием при таком расчете является одинаковая конверсия, т.е. выход

Таблица 2. Молекулярные характеристики сополимеров хлористого аллила с метилметакрилатом

Хлористый аллил, мол. %	Выход сополимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
10	5	225/75	422/106	1.88/1.44
	10	228/77	452/109	1.99/1.41
	20	243/96	551/137	2.27/1.42
	30	256/109	568/156	2.22/1.42
	40	264/114	613/163	2.32/1.43
30	5	106/37	179/53	1.69/1.44
	10	109/42	183/58	1.68/1.38
	20	111/58	183/83	1.65/1.42
	30	116/73	191/103	1.65/1.41
	40	122/83	199/122	1.63/1.48
50	5	69/31	107/44	1.57/1.41
	10	76/35	121/47	1.59/1.38
	20	82/49	127/69	1.55/1.39
	30	84/60	132/84	1.58/1.41
	40	88/70	138/97	1.56/1.40
70	5	33/19	50/26	1.54/1.40
	10	35/23	52/33	1.49/1.39
	20	41/27	57/37	1.39/1.38
	30	42/31	66/44	1.43/1.41
	40	43/32	61/46	1.39/1.41

Примечание. В числителе – без фуллера, в знаменателе – в присутствии 2.25×10^{-3} моль/л фуллера C_{60} .

(со)полимера при сополимеризации ММА с хлористым аллилом и гомополимеризации ММА.

Было также установлено, что при одном и том же выходе сополимеров концентрация фуллера на выше в образцах, синтезированных из реакционной смеси с большим содержанием аллильного компонента (рис. 4).

Исследование молекулярно-массовых характеристик сополимеров показывает уменьшение значений ММ с увеличением количества хлори-

стого аллила в реакционной смеси (табл. 2). Однако динамика формирования макромолекул в присутствии фуллера имеет ряд особенностей. В отличие от стационарных зависимостей, присущих реакциям радикальной гомо- и сополимеризации, в присутствии C_{60} повышение ММ протекает практически в течение всего процесса. Полидисперсность фуллеренсодержащих образцов имеет меньшую величину.

Таким образом, сополимеризация аллилового и винилового мономеров приводит к образованию полимеров с фуллереновыми молекулами, ковалентно включенными в полимерные цепи. Вследствие этого величина оптической плотности второго максимума π - π^* -поглощения фуллера в электронных спектрах продуктов, выделяемых в ходе синтеза, уменьшается, и синхронно возрастает оптическая плотность в области первого максимума π - π^* -поглощения. Содержание C_{60} в сополимерах повышается вследствие взаимодействия с аллильными радикалами, что одновременно увеличивает долю “аллильных присоединений”. В присутствии фуллера уменьшается ММ продуктов реакции на порядок, а также понижается значение полидисперсности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00272-а) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Y., Huang Z.-E., Cai R.-F., Yu B.-Ch.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 2. P. 137.
2. *Карначева Г.П.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974.
3. *Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Назарова О.В., Боков С.Н., Панарин Е.Ф.* // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.
4. *Lee T.-W., Park O.O., Kim J., Kim Y.C.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4281.
5. *Armaroli N., Marconi G., Echegoyen L., Bourgeois J.-P., Diederich F.* // Chem. Eur. J. 2000. V. 6. P. 1629.

6. Nierengarten J.-F., Armaroli N., Accorsi G., Rio Y., Eckert J.-F. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 37.
7. Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: АН КазССР, 1964.
8. Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Будтов В.П. // Высокмолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 12. С. 2186.
9. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Моныхов Ю.Б. // Докл. РАН. 2006. Т. 48. № 5. С. 625.
10. Joshi R.M., Kapur S.L. // J. Sci. Ind. Res. B. 1957. V. 16. P. 441.
11. Lang L. Absorptionsspektren im ultravioletten und im sichtbaren Bereich. Budapest: Akademiai Kiado, 1959. B. 1–9.

Fullerene C₆₀ in Copolymerization of Allyl Chloride with Methyl Methacrylate

R. Kh. Yumagulova, Yu. N. Biglova, S. I. Kuznetsov,
I. A. Ionova, S. V. Kolesov, and Yu. B. Monakov

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabray 69, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

e-mail: jmagulova@anrb.ru

Abstract—The effect of fullerene C₆₀ on the copolymerization of allyl chloride and methyl methacrylate has been studied. With the use of UV spectroscopy, it has been shown that, with an increase in the degree of conversion of the monomer mixture into the copolymer, the redistribution of optical densities of two π - π absorption maxima due to fullerene at $\lambda_{\text{max}} = 407$ and 330 nm is observed. A difference in the kinetics of formation of molecular characteristics of the copolymers synthesized in the absence and presence of fullerene has been found.

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В АНИЗОТРОПНОМ СОСТОЯНИИ¹

© 2008 г. И. Ю. Дмитриев*, С. В. Гладченко*, Н. В. Афанасьева*,
В. К. Лаврентьев*, V. Vukošek**, J. Baldrian***, Г. К. Ельяшевич*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**University of Lyublyana, Faculty of Natural Sciences and Engineering
Snežniška 5, 1001 Lyublyana, Slovenia

***Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic
Heyrovsky sq. 2, 16206 Prague 6, Czech Republic

Методами диэлектрической спектроскопии и динамического механического анализа исследовано влияние одноосной ориентационной вытяжки и последующего изометрического отжига на молекулярную подвижность поливинилиденфторида. Изучено влияние ориентации, полиморфного состава кристаллической фазы и структуры неупорядоченных областей на диэлектрическую и механическую релаксацию в изотропных и ориентированных образцах.

ВВЕДЕНИЕ

ПВДФ обладает уникальными для полимеров диэлектрическими свойствами [1], которые сильно зависят от полиморфного состава кристаллической фазы (различают α -, β -, γ - и α_p -модификации, показывающие разные величины дипольных моментов), морфологического разнообразия структуры, а также неоднородностей аморфных зон [2]. При наличии большой доли сильнополярных сегнетоэлектрических кристаллитов β -формы ПВДФ способен проявлять выраженный пьезоэлектрический эффект, сопоставимый по величине с эффектами в неорганических кристаллических материалах. Благодаря этому, а также ряду преимуществ, связанных с эластичностью, химической стойкостью и простыми методами переработки этого полимера, пленки ПВДФ перспективны для использования в разного рода преобразователях энергии.

Кристаллизация ПВДФ в обычных условиях приводит к образованию слабополярной α -модификации, поэтому для получения пьезоактивных

пленок из гомополимера винилиденфторида требуются воздействия (повышенное давление, электрическое поле, примеси, введение сомономеров), инициирующие формирование кристаллитов β -типа [1]. Другим способом получения пьезопленок ПВДФ является ориентационная вытяжка закристаллизованных в α -модификации образцов, под действием которой происходит полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, сопровождающееся переходом макромолекул из свернутой конформации (*TGTG'*) в конформацию плоского зигзага (*TTTT*). В работе [3] было показано, что путем ориентационной вытяжки экструдированной пленки с последующим изометрическим отжигом можно добиться 100%-ного содержания кристаллитов β -формы.

Структурные изменения в результате ориентирующих воздействий существенно влияют на диэлектрические свойства полимеров – диэлектрические потери и диэлектрическую проницаемость, поскольку изменяют дипольный момент мономерного звена и времена релаксации дипольной поляризации. Таким образом, диэлектрические свойства можно использовать как характеристики структуры полимера, поэтому их анализу отводится значительное место в исследованиях сложных гетерогенных систем [2]. Следует отметить, что интерес к изучению диэлектри-

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

ческих релаксационных явлений объясняется еще и тем, что существует корреляция между параметрами диэлектрических процессов и пьезоэффектом [4].

Молекулярная подвижность ПВДФ исследована довольно подробно [2]. Установлено наличие по крайней мере трех релаксационных областей диэлектрических потерь, которые интерпретируются в связи со строением образцов ПВДФ следующим образом.

1. α_c -Процесс вблизи комнатной температуры при 1 кГц связывают с молекулярным движением в промежуточной зоне между аморфной и кристаллической фазами: в местах складок цепей на поверхности ламелей, дефектах в кристаллитах, а также участках проходных напряженных цепей. Реорганизация диполей при этом может происходить в процессе движения цепей вблизи дефектов (вращательного движения) или за счет колебаний ограниченной амплитуды относительно осей C–C всех макромолекул в кристаллических областях. Считается [5], что полимеры, не проявляющие подвижность типа α_c -процесса, не могут быть вытянуты до больших кратностей, поскольку именно подвижность внутри ячейки обеспечивает “протягивание” цепей через кристаллиты при ориентационной вытяжке.

2. α_a -Процесс при -40°C (1 кГц). Эту область релаксации поляризации приписывают движению сегментов макромолекул в аморфных областях ПВДФ, обусловливающему переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

3. β -Процесс при $-60\dots-70^\circ\text{C}$ связывают с локальной подвижностью макроцепей в аморфной фазе.

Цель настоящего исследования – изучение влияния полиморфного состава, анизотропии и морфологических характеристик кристаллической фазы на молекулярную подвижность в ориентированных образцах ПВДФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В работе исследовали пленки четырех типов: экструдированные, ориентированные, ориенти-

рованные с последующим отжигом и изотропные образцы, приготовленные прессованием гранул.

Использовали ПВДФ промышленной марки ($M_w = 1.9 \times 10^5$, $T_{пл} = 171^\circ\text{C}$). Экструзию расплава ПВДФ осуществляли через плоскощелевую фильеру при кратности фильерной вытяжки 30 с принудительным воздушным охлаждением. Ориентированные пленки получали вытяжкой экструдированных образцов до удлинения 200% в направлении ориентации при 50°C со скоростью 50 мм/мин. Ориентированные образцы подвергали изометрическому отжигу при 140°C в течение 30 мин. Изотропные пленки готовили прессованием гранул на гидравлическом прессе под давлением 200 атм при температуре плит 225°C с выдержкой в течение 1 мин.

Условия приготовления образцов выбирали таким образом, чтобы их кристаллическая структура имела разный полиморфный состав. В соответствии с рентгенографическими данными [3] кристаллическая фаза экструдированных и изотропных пленок содержит только α -модификацию, ориентированные пленки – смесь кристаллитов α - и β -формы, ориентированные отожденные пленки – 100% β -формы.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния регистрировали с помощью модернизированной камеры Кратки (А. Раар, Австрия) с позиционно-чувствительным детектором. После вычитания фона сделали поправки на коллимацию и лоренцовские коррекции. Большой период определяли по положениям пиков рассеяния, согласно брэгговскому соотношению.

Температурно-частотные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_d$ и диэлектрической проницаемости ϵ' в интервале $-140\dots+200^\circ\text{C}$ получали с помощью автоматического программируемого измерителя RCL WK 4265 при значениях частоты 0.6–600 кГц. Измерения проводили в герметичной стеклянной ячейке, в которой образец помещали между прижимными хромированными электродами из латуни. Для улучшения контакта между электродом и образцом использовали притертые электроды из алюминиевой фольги и электроды, нанесенные вакуумным напылением

золота. Результаты, полученные этими двумя способами, полностью совпадали в пределах погрешности эксперимента.

Релаксационные характеристики исследовали также методом динамического механического анализа на приборе Q800 “TA Instruments”. Были сняты температурные зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса механических потерь $\operatorname{tg} \delta_m$. Образцы шириной 5 мм и базовой длиной 10 мм крепили в зажиме с начальным натяжением 0.14 бар. Измерения проводили в диапазоне $-100 \dots +180^\circ\text{C}$ на частоте 1 Гц при амплитуде растяжения 20 мкм. При каждом значении температуры образец выдерживали в течение 3 мин. Скорость нагревания составляла 5 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние ориентирующих воздействий на диэлектрическую релаксацию ПВДФ

Изотропные образцы ПВДФ имели диэлектрическую проницаемость $\epsilon' = 8$. В работе [6] показано, что ϵ' снижается при увеличении кратности фильерной вытяжки. Влияние ориентации при формировании пленок приводит к повышению степени кристалличности и одновременно к увеличению доли напряженных цепей в аморфной части полимера. У таких цепей существенно снижается подвижность и, как следствие, способность к движению диполей, что и вызывает уменьшение ϵ' до значения 3.5 при кратности фильерной вытяжки 30.

В работе [3] установлено, что при увеличении степени ориентации возрастает доля полярной кристаллической полиморфной модификации (β -формы), которая ответственна за пьезоэлектрические свойства ПВДФ, в то время как изотропные образцы содержат только неполярную α -форму. В связи с этим в настоящей работе выбраны изотропные и ориентированные (анизотропные) образцы с различным полиморфным составом и исследовано влияние ориентации и отжига на структуру этих образцов на основании данных по их молекулярной подвижности.

На рис. 1 представлены температурно-частотные зависимости фактора потерь (рис. 1а) и диэлектрической проницаемости (рис. 1б) для ори-

ентированного образца ПВДФ (температура вытяжки 50°C , степень растяжения 250%). Пониженные значения ϵ' , наблюдаемые для ориентированных образцов, объясняются наличием пустот, которые возникают в образце в процессе структурных перестроек (перехода из α - в β -модификацию) при ориентационной вытяжке. Такое объяснение подтверждается результатами измерений плотности, которая заметно снижается при увеличении степени ориентации: изотропный (прессованный) образец имел плотность 1.85, экструдированный – 1.82, после ориентационной вытяжки – 1.78 и после отжига – 1.77 г/см³. Изометрический отжиг не устраняет пустоты, так как при нем структурные перестройки продолжают и содержание β -фазы увеличивается [3].

Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 2а) и диэлектрической проницаемости (рис. 2б) для изотропного, экструдированного, ориентированного и отожженного образцов при частоте 1 кГц приведены на рис. 2. Для анизотропных (экструдированного и ориентированных) образцов (рис. 2а, кривые 1–3) отмечали только один максимум $\operatorname{tg} \delta_d$, который расположен в низкотемпературной области. В то же время для изотропного образца (кривая 4) наблюдали две области релаксации дипольной поляризации.

Представленные на рис. 3 зависимости времени релаксации процессов от обратной температуры нелинейны и хорошо описываются эмпирическим уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана–Гессе [7]

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp(B/T - T_0), \quad (1)$$

где τ_0 , B и T_0 – расчетные параметры (τ_0 – предэкспоненциальный множитель, B – активационный параметр, T_0 – так называемая температура Фогеля, которая, как правило, ниже температуры стеклования на несколько десятков градусов).

Нелинейный характер кривых $\lg \tau$ от $1/T$ на рис. 3 означает следующее: энергия активации процессов зависит от температуры, что указывает на их кооперативную природу. Экстраполяция к $\lg \tau = 0$ (рис. 3) позволяет определить температуру стеклования (таблица).

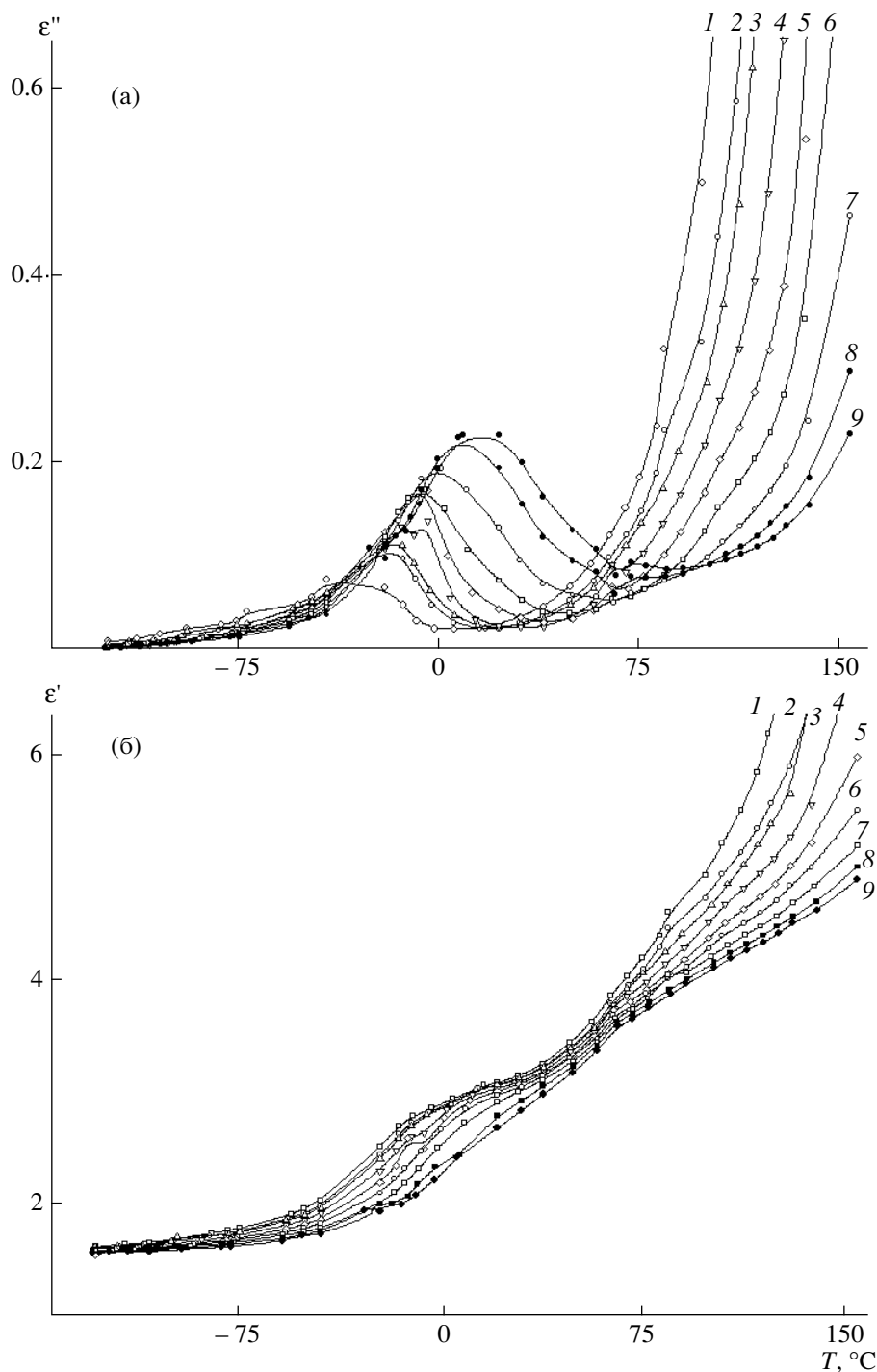


Рис. 1. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' (а) и диэлектрической проницаемости ϵ' (б) для ориентированной пленки ПВДФ при частоте 0.2 (1), 0.6 (2), 1 (3), 3 (4), 10 (5), 30 (6), 100 (7), 300 (8) и 600 кГц (9).

Основываясь на литературных данных [2], можно сделать вывод о том, что все исследуемые образцы обнаруживают область диэлектрических релаксационных потерь α_a , а изотропный

образец показывает подвижность еще и в области α_c . Отметим, что локальный β -процесс на зависимости $\text{tg } \delta_d$ от T (рис. 2а) отчетливо не проявляется, однако асимметричный характер α_a -процесса

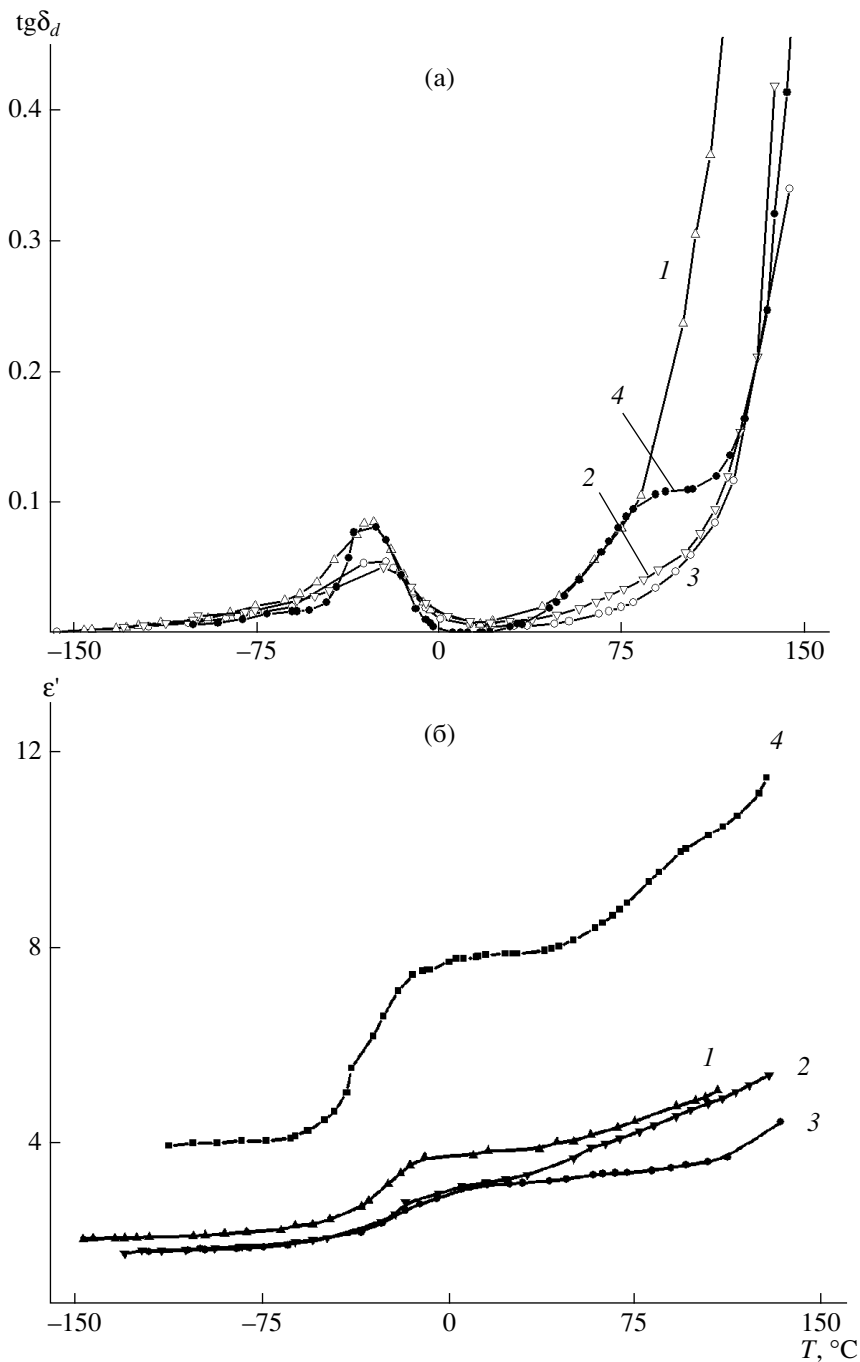


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_d$ (а) и диэлектрической проницаемости ϵ' (б) для экструдированной (1), ориентированной при 50°C до 250% (2) и подвергнутой термообработке при 140°C (3) пленок, а также для изотропного образца ПВДФ (4).

свидетельствует о его наличии. Что касается отсутствия α_c -процесса в экструдированных и ориентированных пленках, то можно говорить об уменьшении его интенсивности, поскольку уровень потерь при температурах выше комнатной достаточно высок для предположения,

что α_c -процесс существует, но интенсивность его невелика.

Возрастание $\text{tg}\delta_d$ в области выше 50–70°C (рис. 2а) обусловлено проводимостью полимера. Это особенно выражено при низких частотах, что соответствует уравнению

$$\operatorname{tg} \delta_d = 1.8 \times 10^{10} \gamma / f \epsilon', \quad (2)$$

где γ – удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$; f – частота, Гц.

Заметное проявление α_c -процесса в спектре тангенса потерь изотропного образца (рис. 2а, кривая 4) связано с более высоким содержанием в нем дефектов кристаллической фазы, чем в анизотропных образцах. Для кристаллической структуры изотропных пленок характерно наличие сферолитных образований разного размера. Взаимная упаковка ламелей в сферолитах предполагает высокую концентрацию дефектов, связанных с наличием граничных межсферолитных областей, а также широкого распределения по толщине кристаллитов. Экструдированные пленки ПВДФ были получены при значительных фильерных вытяжках, поэтому их структура анизотропна. Более плотная упаковка ламелей в этих образцах обеспечивает понижение содержания дефектов, а следовательно, и снижение интенсивности α_c -перехода.

Выбранные условия ориентационной вытяжки экструдированных пленок (температура вытяжки 50°C) способствуют появлению высокополярных кристаллитов β -фазы [3]. Однако диэлектрические данные свидетельствуют о снижении ϵ' (по сравнению с экструдированными образцами) во всем температурном диапазоне (рис. 2б, кривые 1 и 2). Кроме того, наблюдались понижение интенсивности низкотемпературного сегментального процесса ориентированных образцов по сравнению с экструдированными (рис. 2а, кривые 1 и 2) и тенденция к повышению температуры стеклования (таблица). Все отмеченные факты позволяют предположить, что ориентационная вытяжка пленок ПВДФ кроме полиморфных превращений в кристаллической фазе иници-

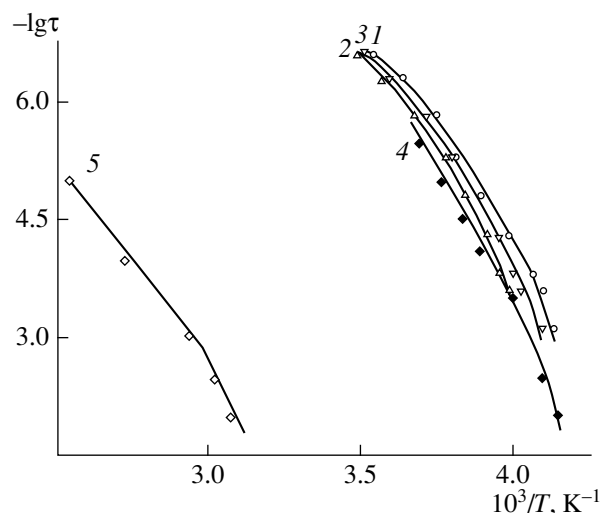


Рис. 3. Температурная зависимость времен релаксации процессов α_a (1–4) и α_c (5) в экструдированных (1), ориентированных (2), отожженных (3) и изотропных (4, 5) пленках ПВДФ.

ирует также и некоторые изменения в неупорядоченных областях полимера.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что вытяжка приводит к понижению интенсивности рассеяния в малых углах, что указывает на увеличение плотности аморфных зон (рис. 4, кривые 1 и 2). Согласно выводам работы [8], большая плотность аморфных областей обеспечивается высоким содержанием проходных напряженных цепей преимущественно в конформации плоского зигзага (TTTT), в то время как наличие разуплотненных неупорядоченных зон предполагает содержание в них спиральных конформаций типа TGTG' с низким дипольным моментом. Увеличение диффузного рассеяния (рис. 4, кривая 2) свидетельствует о появлении микродефектной структуры. Таким образом, причинами отмеченного снижения ϵ' пленок после ориентационной вытяжки могут являться за-

Энергия активации E_a , температура стеклования T_g , большой период L и степень кристалличности χ образцов ПВДФ

Образец	Полиморфный состав	E_a , кДж/моль	T_g , °C	L , нм	χ , %
Экструдированный	α	113.4	-43	12	40
Ориентированный	$\alpha + \beta$	117.6	-37	8	38
Ориентированный и отожженный	β	117.6	-40	12	80

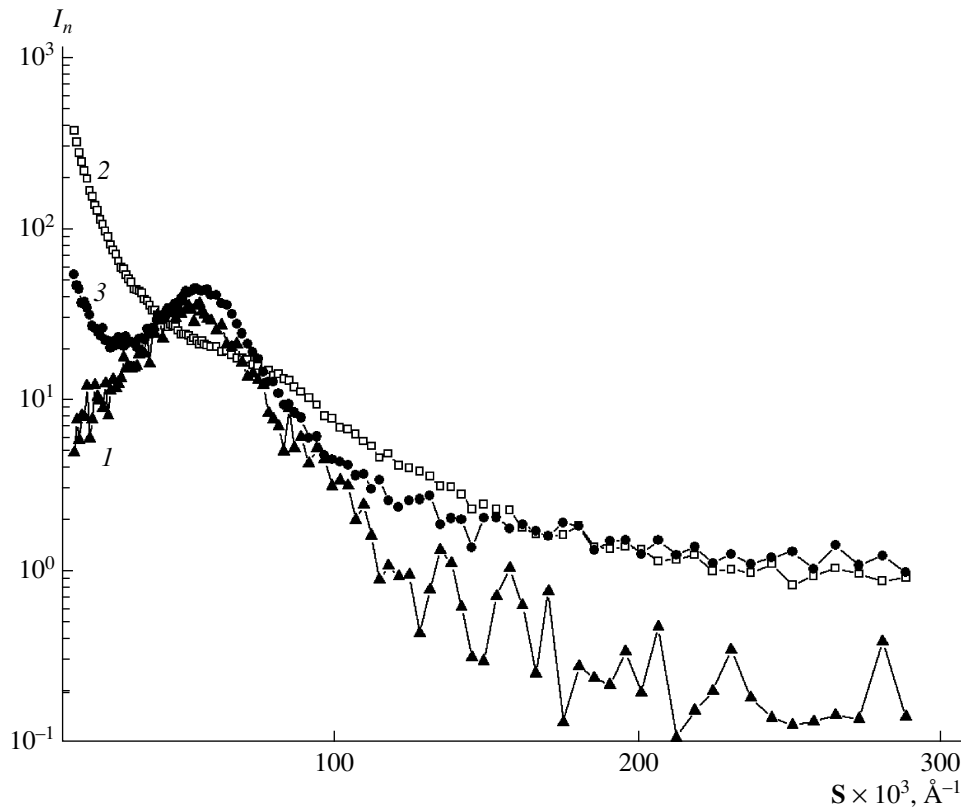


Рис. 4. Кривые рентгеновского рассеяния для экструдированных (1), ориентированных при 50°C до 250% (2) и подвергнутых отжигу при 140°C (3) образцов ПВДФ. S – волновой вектор.

трудненность подвижности цепей аморфной фазы вследствие перехода их в более напряженное состояние, а также понижение плотности неупорядоченных областей из-за образования большого количества микротрещин [3], что подтверждается приведенными выше данными по изменению плотности образцов после вытяжки. Это соответствует выводу работы [6], согласно которому существует связь между ϵ' экструдированных пленок ПВДФ, степенью ориентации и плотностью аморфных областей.

Изометрический отжиг вытянутых пленок приводит к полному переходу кристаллической фазы в β -модификацию [3]. После отжига пленок наблюдается увеличение рентгеновского большого периода и снижение температуры стеклования (таблица). Указанные характеристики оказываются близкими по величине к характеристикам экструдированных пленок. В то же время, как видно на рис. 2б, ϵ' для отожженных пленок (кривая 3) совпадает с ϵ' для вытянутой пленки (кривая 2) в температурной области ниже 50°C, но

оказывается меньше при более высоких температурах. Этот факт можно было бы объяснить увеличением степени кристалличности с 38 до 80%, т.е. общим понижением концентрации подвижных диполей в полимере [6]. Однако результаты малоугловой рентгеновской дифракции показывают (рис. 4, кривая 3), что интенсивность рассеяния в малых углах после отжига повышается, т.е. происходит разуплотнение аморфных прослоек. Снижение плотности неупорядоченной фазы может осуществляться за счет перехода молекул из аморфных зон в кристаллические вследствие увеличения толщины ламелей. Поскольку изометрический отжиг пленки приводит к возрастанию степени ориентации кристаллитов [3], вероятной дополнительной причиной ограничения подвижности может оказаться переход значительной доли цепей аморфной фазы в более напряженное состояние [6].

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что диэлектрические процессы α_c и α_a яв-

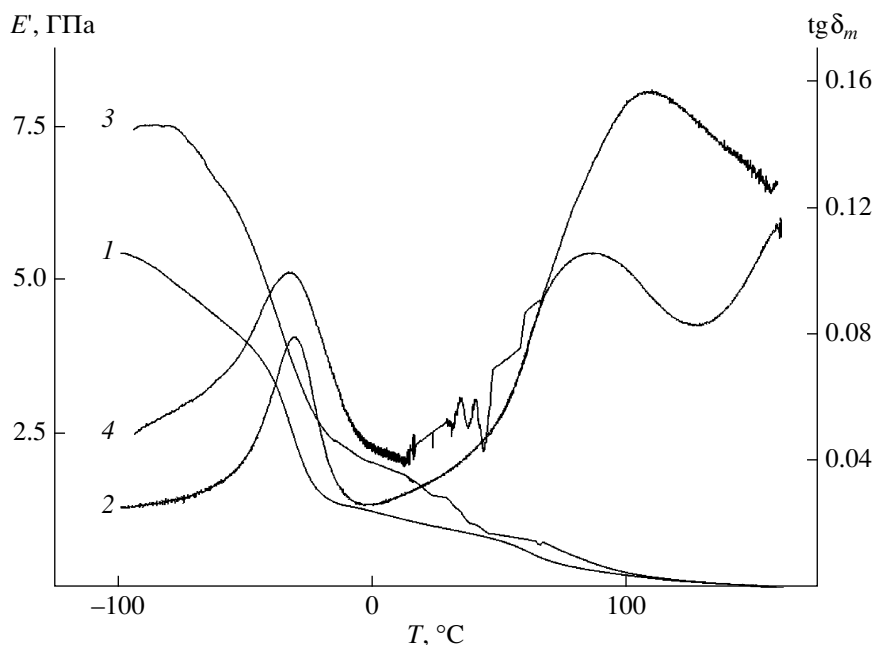


Рис. 5. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' (1, 3) и тангенса механических потерь $\text{tg } \delta_m$ (2, 4) для пленки, экструдированной (1, 2) и ориентированной при температуре вытяжки 50°C до 250% с отжигом при 140°C (3, 4).

ляются структурно-чувствительными, т.е. существенно зависят от условий ориентационной вытяжки и термической обработки. Указанные факторы влияют как на величину диэлектрических потерь, так и на температурно-частотное положение соответствующих пиков. Следовательно, наблюдаемые зависимости отражают изменения таких молекулярных характеристик, как эффективный дипольный момент и времена релаксации, т.е. времена движения тех или иных участков макроцепей.

Из большого числа конкурирующих факторов, влияющих на молекулярную подвижность ориентированного ПВДФ, наибольшую роль играет плотность аморфной фазы, причем даже при значительном объемном содержании полярной кристаллической фазы макроскопическая диэлектрическая проницаемость образцов может оказаться сравнительно невысокой. Диэлектрические свойства ориентированных пленок ПВДФ зависят также и от подвижности молекул в пограничных аморфно-кристаллических областях [9], на которую влияет степень ориентации полимера.

Механическая релаксация ориентированного ПВДФ

Очевидно, что механизм релаксации в механическом и электрическом полях может различаться. Особую роль здесь играет наличие анизотропии, поскольку влияние механического поля в α_a -процессе (стеклование) оказывается наиболее заметным при параллельном расположении вектора силы к оси ориентации, тогда как в электрическом поле наиболее интенсивная релаксация наблюдается в перпендикулярном направлении.

Для анализа структурных превращений, происходящих при вытяжке пленок ПВДФ, релаксационные процессы были исследованы методом динамического механического анализа. На рис. 5 показаны температурные зависимости E' и $\text{tg } \delta_m$ для экструдированного образца с содержанием α -фазы 100% (кривые 1, 2) и ориентированного отожженного полимера с содержанием β -фазы 100% (кривые 3 и 4). На спектре экструдированного образца можно обнаружить оба описанных выше релаксационных перехода: α_a ($-35 \dots -40^\circ\text{C}$) и α_c ($\sim 80^\circ\text{C}$). Ориентационная вытяжка экструдиро-

ванной пленки и ее последующий отжиг, как видно на рис. 5, не влияют на температуру стеклования, однако второй переход перемещается в область более высоких температур ($\sim 110^\circ\text{C}$), а его интенсивность заметно увеличивается (кривые 2 и 4). Столь значительное повышение интенсивности α_c -процесса можно объяснить двукратным утолщением кристаллитов (таблица) и очень высоким содержанием проходных цепей. Из рис. 5 (кривая 4) видно, что ориентированная пленка подвержена сильным усадочным воздействиям в области $50\text{--}80^\circ\text{C}$, которые вызывают “шумы” на температурной зависимости тангенса механических потерь. Отметим, что величина E' для ориентированного образца оказывается больше, чем модуль исходной экструдированной пленки, причем эта разница наблюдается в области температур ниже 80°C (кривые 1 и 3). Рост модуля в указанном температурном диапазоне связан с значительным возрастанием количества вытянутых цепей в плоской конформации при ориентационной вытяжке и отжиге образцов [3].

На температурной зависимости E' (рис. 5) можно выделить три области, которые соответствуют трем механизмам деформации в ПВДФ [10, 11]. Ниже температуры стеклования (α_a -процесс при $\sim -40^\circ\text{C}$) полимер ведет себя как хрупкое стеклообразное тело. В диапазоне от температуры стеклования до температуры α_a -перехода ($-40\text{...}+80^\circ\text{C}$) неупорядоченная фаза является жидкоподобной, однако промежуточная аморфно-кристаллическая прослойка еще не проявляет подвижности и накладывает ограничение на податливость образца, что приводит к интенсивному образованию микродефектов при вытяжке пленок [3]. Наконец, выше $\sim 80^\circ\text{C}$ в поведении образцов наблюдаются признаки, типичные для вязкоупругого тела.

Интересно, что оптимальная с точки зрения полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения температура (50°C [3]) находится вблизи области α_c -перехода. Вероятно, подвижность пограничных аморфно-кристаллических областей в этих условиях способствует наиболее эффективной передаче механического напряжения от аморфных зон к кристаллическим. Таким образом, аморфные области с разной степенью молекулярной упорядо-

ченности ответственны не только за диэлектрические, но и за механические свойства ПВДФ.

Экспериментальные данные позволяют сделать следующий вывод: молекулярная подвижность в неупорядоченных областях зависит от характеристик кристаллической фазы, плотности неупорядоченных зон и структуры переходного слоя между кристаллической и аморфной областями, которые могут регулироваться с помощью ориентирующих воздействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00177) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Синтез и исследование новых полимерных систем, содержащих полисопряженные полимеры и обладающих полупроводниковыми и электропроводящими свойствами” (направление “Электропроводящие и электроактивные полимеры”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. The Applications of Ferroelectric Polymers. Glasgow; London: Blackie and Son Ltd., 1988.
2. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
3. Дмитриев И.Ю., Лаврентьев В.К., Ельшиевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 447.
4. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1263.
5. Clark E.S., Scott L.S. // Polym. Eng Sci. 1974. № 14. P. 682.
6. Дмитриев И.Ю., Гладченко С.В., Лаврентьев В.К., Праслова О.Е., Ельшиевич Г.К. // Журн. прикл. химии. 2006. № 4. С. 650.
7. Moura-Ramos J.J., Mano J.F., Lacey D., Nestor G. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1996. V. 34. № 12. P. 2067.
8. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 11. С. 1922.
9. Gregorio R., Ueno E.M. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 18. P. 4489.
10. Andre-Castagnet S., Tence-Girault S. // Polymer. 2000. V. 41. № 20. P. 7523.
11. El Mohajir B.-E., Heymans N. // Polymer. 2001. V. 42. № 13. P. 5661.

Molecular Mobility of Poly(vinylidene fluoride) in Anisotropic State

I. Yu. Dmitriev^a, S. V. Gladchenko^a, N. V. Afanas'eva^a, V. K. Lavrent'ev^a,
V. Bukošek^b, J. Baldrian^c, and G. K. Elyashevich^a

^a *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

^b *University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering
Snežniška 5, 1001 Ljubljana, Slovenia*

^c *Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic
Heyrovsky sq. 2, 16206 Prague 6, Czech Republic*

e-mail: elya@hq.macro.ru

Abstract—The effect of uniaxial orientational drawing and subsequent isometric annealing on the molecular mobility of poly(vinylidene fluoride) was studied by the means of dielectric spectroscopy and dynamic mechanical analysis. The influence of orientation, the polymorphic composition of the crystalline phase, and the structure of disordered regions on dielectric and mechanical relaxation in isotropic and oriented samples was investigated.

УДК 541(64+515):542.952:537.226

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРОЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2008 г. Л. М. Тимофеева*, Н. А. Клещева*, Д. В. Логинова**, А. С. Лилеев**, А. К. Лященко**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

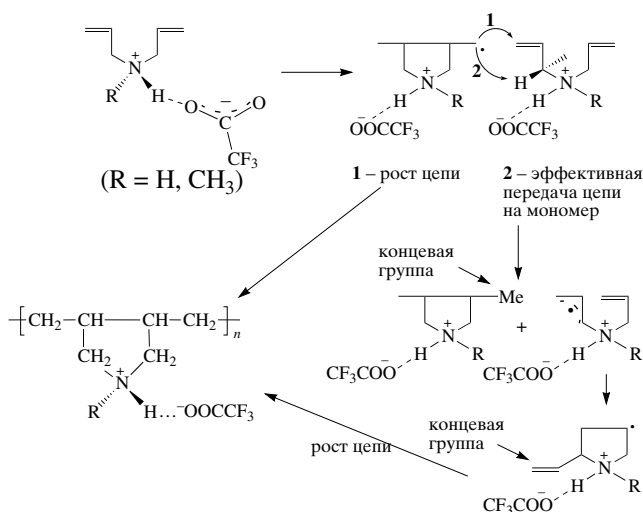
**Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Измерены комплексная диэлектрическая проницаемость в интервале частот 7.5–25.0 ГГц и низкочастотная удельная электропроводность водных растворов диаллиламмониевых солей (трифторацетатов диаллил- и диаллилметиламмония, хлорида диаллилдиметиламмония) при 293–308 К в широком диапазоне концентраций. На основании полученных данных рассчитаны параметры диэлектрической релаксации. Проведен расчет числа молекул воды в сольватной оболочке изученных солей. Установлена корреляция концентрационного поведения начальной скорости радикальной полимеризации диаллиламмониевых солей и константы скорости бимолекулярного обрыва цепи с особенностями строения водных растворов мономеров. Выявлена роль “свободной” воды в исходных растворах солей, наличие которой в системе ответственно за характер концентрационного поведения элементарных констант скорости полимеризации – роста и передачи цепи на мономер, бимолекулярного обрыва цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессам радикальной полимеризации новых мономерных систем – трифторацетатов N,N-диаллил-N-метиламмония (ДАМА) [1, 2] и N,N-диаллиламмония (ДАА) [2] связан прежде всего с тем, что в этих процессах удалось преодолеть принципиальные трудности, обусловленные с деградационной передачей цепи на мономер (отрыв радикалом атома Н от α-CH₂ аллильной группы), свойственной полимеризации аллильных мономеров [3–5]. В работах [1, 2] был использован подход, ключевым моментом которого является создание в полимеризующейся среде подавляющего количества протонированных форм мономеров ряда диаллиламина [6, 7]. Благодаря этому конкурентная способность радикальной реакции передачи цепи на мономер уменьшается, а сама деградационная передача цепи

трансформируется в эффективную передачу. Обрыв цепи протекает по бимолекулярному механизму, ММ полимеров достигает $(6.0–6.5) \times 10^4$ [1, 2]. Ниже приведена схема полимеризации мономеров.



(условия полимеризации: H₂O, радикальный инициатор – персульфат аммония, T = 30 и 50°C; hv, T = 20°C. Концевые группы – Me и CH₂=CH)

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: timofeeva@ips.ac.ru (Тимофеева Лариса Матвеевна).

Исследуя кинетику радикальной полимеризации новых мономеров [1, 2], мы обнаружили явления, отличающие данные процессы от известных случаев, в частности полимеризации четвертичной соли – хлорида *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмония (ДАДМА) [8, 9]. Отличительными особенностями являются наблюдаемые в области исходных концентраций мономера $[M] > 1$ моль/л: 1) степенная зависимость начальной скорости полимеризации v от $[M]$ с переменным возрастающим порядком в области $1.0 < [M] \leq 1.5$ моль/л (рис. 1), которая не линейризуется с помощью традиционной поправки на относительную вязкость $(\eta_{\text{отн}})^{1/2}$, учитывающей в рамках модели Норта [10] влияние $\eta_{\text{отн}}$ исходной мономерной смеси на сегментальную диффузию макрорадикалов в процессе обрыва; 2) уменьшение константы передачи цепи на мономер C_m с ростом $[M]$. Последнее имеет большое значение, так как при низких скоростях инициирования, в частности, при полимеризации трифторацетата ДАМА, материальная длина цепи в значительной степени определяется величиной C_m [1, 2]².

Указанные явления свидетельствуют о существенном влиянии среды на основные кинетические характеристики процесса. Исследование природы таких явлений важно для понимания механизмов влияния среды на радикальную полимеризацию ионогенных мономеров и представляет также практический интерес, поскольку синтезированные новые вторичные и третичные полиамины ряда полидиаллиламинов (схема) обладают высокой антибактериальной активностью, эффективность которой для ряда бактерий зависит от ММ полимеров [11].

Трудности в понимании особенностей радикальной полимеризации катионогенных солей связаны с тем, что поведение их растворов зависит от многих факторов: природы электролита и

² При полимеризации указанных систем достигнуты относительно низкие значения C_m . Например, для трифторацетата ДАМА $C_m = (3.5-12.2) \times 10^{-3}$ [1, 2], что сравнимо со значениями C_m для полимеризации хлорида ДАДМА $((1.4-4.2) \times 10^{-3}$ [8]).

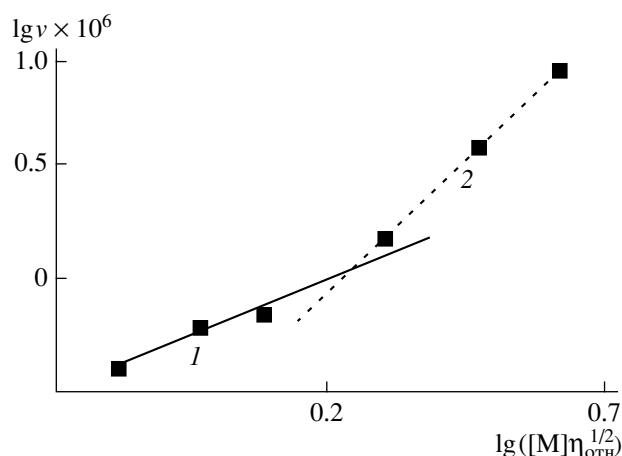


Рис. 1. Концентрационная зависимость начальной скорости полимеризации трифторацетата ДАМА с учетом поправки на относительную вязкость $\eta_{\text{отн}}$ исходной смеси. $[I] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$. Описывается уравнением $y_1 = 0.9267x - 0.2384$ при $[M] \leq 1$ моль/л (1) и уравнением $y_2 = 2.3859x - 0.5629$ при $[M] \geq 1.5$ моль/л (2).

полиэлектролита, концентрации компонентов раствора, температуры (см. работы [12–15] и ссылки в них). В то же время указанные характеристики определяют структуру и диэлектрические свойства таких растворов. Цель данной работы – установить взаимосвязь между концентрационным поведением основных параметров радикальной полимеризации мономеров ряда диаллиламина и структурными и диэлектрическими свойствами модельных полимеризационных смесей, прежде всего исходных растворов.

Для исследования структурных и молекулярно-кинетических свойств водных растворов солей использованы методы сверхвысокочастотной диэлектрической спектроскопии и низкочастотной электропроводности. При изучении водных растворов простых электролитов были выявлены общие закономерности изменения диэлектрических релаксационных параметров различных водно-электролитных систем, включая высококонцентрированные растворы [16–20]. Была разработана общая модель структурных и молекулярно-кинетических изменений при переходе от разбавленных к концентрированным растворам простых солей [21, 22]. В настоящей работе предстояло развить и обобщить эти модели на

растворы органических ионов сложного строения с тем, чтобы установить механизм влияния среды на полимеризационную способность катионогенных мономеров в процессах радикальной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Использовали реагенты отечественного производства квалификации х.ч., за исключением N,N-диаллиламина, хлорида ДАДМА (Германия, "Aldrich", ч.д.а.) и трифторуксусной кислоты (Германия, "Riedel-de-Haën", ≥99%).

N,N-Диаллил-N-метиламин получали по известной методике [23] из MeNH₂ и аллилхлорида AlCl₃. Хроматографически чистый ДАМА имел $T_{\text{кип}} = 108\text{--}110^\circ\text{C}$, $n_D^{19} = 1.4308$. Спектр ЯМР ¹H (1.13 моль/л, Me₂CO-d₆): δ = 2.16 (с, 3H, CH₃N), 2.98 (д, 4H, 2 α-CH₂, J = 5.89 Гц), 5.13 (м, 4H, 2 γ-CH₂), 5.78 м.д. (м, 2H, 2 β-CH).

Получение мономерных солей

Трифторацетат ДАМА получали по методике [1, 2]. Состав и структура подтверждены элементным анализом и ЯМР ¹H-спектроскопией. ЯМР ¹H (1.13 моль/л, Me₂CO-d₆): δ = 2.78 (с, 3H, CH₃N), 3.80 (д, 4H, 2 α-CH₂, J = 6.96 Гц), 5.53 (м, 4H, 2 γ-CH₂), 6.03 м.д. (м, 2H, 2 β-CH). Синтезированная соль представляет собой при комнатной температуре прозрачную маслянистую жидкость. По данным ДСК, температура плавления 6.4°C [1, 2].

Трифторацетат ДАА получали по методике [2]. Состав и структура подтверждены элементным анализом и ЯМР ¹H-спектроскопией. ЯМР ¹H (1.13 моль/л, Me₂CO-d₆): δ = 3.71 (д, 4H, J = 6.43 Гц, 2 α-CH₂); 5.47 (м, 4H, 2 γ-CH₂); 6.00 м.д. (м, 2H, 2 β-CH). Полученная соль представляет собой при комнатной температуре белые кристаллы. По данным ДСК, $T_{\text{пл}} = 57.5^\circ\text{C}$ [2].

Методы измерений и расчета диэлектрических параметров

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов проводили при 288, 298 и 308 К, на частотах 7.5, 10.0, 13.0, 16.0, 18.9, 22.0 и 25.0 ГГц. Для измерений комплексной диэлектрической проницаемости в сантиметровом диапазоне длины волн использовали метод "цилиндрического стерженька" в волноводе [24]. Более подробно аппаратура и методика измерений описаны в работе [25]. Значения относительной погрешности величин ε' и ε'' составляли 1.5–2.0 и 2.0–2.5% соответственно.

Удельную электропроводность растворов измеряли в том же интервале концентраций и температур в U-образной стеклянной ячейке с гладкими платиновыми электродами, используя цифровой измеритель Е 7–8 на частоте 1 кГц. Термостатирование ячейки осуществляли в термостате U-8 с точностью ±0.05 К. Погрешность измерения электропроводности не превышала ±0.5%. Полученные экспериментальные значения совпадают с имеющимися в литературе в пределах указанных погрешностей.

Комплексная диэлектрическая проницаемость ε* равна [16, 17]

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

где ε' – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ε'' – полные потери. Дипольные потери рассчитывали по формуле

$$\epsilon_d'' = \epsilon'' - \epsilon_i''$$

Здесь ε_i'' – ионные потери, ε_i'' = κ/(ε₀ω) [17] (κ – удельная электропроводность раствора, ω – круговая частота).

Релаксация молекул воды в растворе при всех изученных температурах описывается уравнением Коула–Коула [16] с симметричным распределением времени релаксации

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\tau\omega^{1-\alpha}}$$

В этом выражении ϵ_s – низкочастотный предел области дисперсии (статическая диэлектрическая постоянная), τ – время диэлектрической релаксации, α – параметр распределения времен релаксации, ϵ_∞ – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии. Высокочастотный предел диэлектрической проницаемости ϵ_∞ для растворов был принят равным пяти. Его температурная и концентрационная зависимости не учитывались, так как в работах [18, 19] было показано, что изменения значений ϵ_s и τ , обусловленные небольшими отличиями ϵ_∞ от пяти, находятся в пределах погрешности определения ϵ_s и τ .

На комплексной плоскости, расположив по оси действительных чисел ϵ' , а по оси мнимых ϵ''_d построили круговые диаграммы. Найдены значения статической диэлектрической проницаемости и времени релаксации. Статическую диэлектрическую константу ϵ_s определяли по диаграммам Коула–Коула круговой экстраполяцией на нулевую частоту. Время диэлектрической релаксации τ находили графически из частотной зависимости функции $[(\epsilon_s - \epsilon')^2 + (\epsilon''_d)^2]/[(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon''_d)^2]$, которая в логарифмических координатах представляет собой прямую линию, точка пересечения которой с осью абсцисс отвечает частоте, соответствующей времени релаксации. Ошибка определения τ составляла 5%.

Первые результаты диэлектрических исследований, полученные при измерениях в диапазоне частот 13–25 ГГц, были опубликованы в работах [26, 27]. В настоящей работе проведены дополнительные измерения, в частности, на более низких частотах 7.5 и 10.0 ГГц. Это позволило уточнить данные по значениям ϵ_s и τ в области высоких концентраций растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные изменения структуры растворов диаллиламмониевых солей

Были сделаны предварительные оценки, позволяющие судить об изменении структуры растворов рассматриваемых солей по мере роста их

концентрации. Представляло интерес получить приблизительное значение граничной концентрации (или некоторого концентрационного интервала), при которой в растворе отсутствует объемная “свободная” вода, т.е. все молекулы воды являются ближайшими соседями растворенных ионов, при этом гидратные оболочки ионов заполнены. Было оценено число молекул воды n_0 в монослое вокруг растворенной ионной частицы для всех катионов и анионов диссоциированных солей. Мы воспользовались приближением, предложенным в работе [28], в котором молекулы растворенного иона и воды полагаются сферами с радиусами R_i и R_w соответственно. Рассчитывали максимальное число n сфер воды, которые могут быть плотно размещены на поверхности плоскости, площадь которой равняется площади сферы радиуса $R_i + R_w$. Легко показать, что в данном случае n находится по формуле [28]

$$n = 2\pi/3^{1/2}[(R_i + R_w)/R_w]^2 \quad (1)$$

Для оценки площадей и соответствующих значений R_i и R_w растворенных ионов и молекул воды нами были использованы результаты квантово-химических расчетов [6, 7] свободных энергий электростатической сольватации диаллиламмониевых катионов $\text{All}_2\text{Me}_2\text{N}^+$, $\text{All}_2\text{MeNH}^+$. Соответствующие данные для ионов $\text{All}_2\text{NH}_2^+$, CF_3COO^- и молекулы воды получены в настоящей работе. В этих расчетах, осуществленных в рамках модели поляризованного континуума [29] по программе [30], растворитель моделируется самосогласованным реактивным полем. Растворенная частица располагается в полости, “вырезанной” в модельном растворителе, форма и размер которой согласуются с пространственной структурой химической системы. Пространственные геометрические параметры растворенной системы оптимизируются в ходе квантово-химического расчета [30], осуществленного для рассматриваемых ионов полуэмпирическим методом РМЗ [31]. Используя полученную в квантово-химическом расчете величину S площади поверхности, образованной химической системой полости, мы оценивали значение радиуса R соответствующей

Таблица 1. Оценка числа молекул воды в монослое вокруг растворенного иона по формуле (1)*

Ион	S полости, Å^2	R_i , Å	n по формуле (1)	$n_0 = 0.8n$
$\text{Al}_2\text{Me}_2\text{N}^+$	214.3	4.13	36.5	29
Al_2MeNH^+	202.9	4.02	35.2	28
Al_2NH_2^+	181.2	3.80	32.6	26
CF_3COO^-	111.5	2.98	23.9	19
CH_3COO^-	94.0	2.74	21.6	16.8**

* Радиус молекулы воды $R_w = 1.9 \text{ Å}$ получен из площади полости $S = 11.4 \text{ Å}^2$.

** Расчет методом Монте-Карло [34].

Таблица 2. Число молей H_2O на 1 моль соли в растворах солей различной концентрации*

[M], моль/л	Трифторацетат ДАМА, моли (с учетом плотности растворов при 30°C)	Трифторацетат ДАМА, моли	Трифторацетат ДАА, моли	Хлорид ДАДМА, моли
0.6	82	80	81	84
0.8	59	57	58	60
1.0	45	43	44	46
1.5	27	24	25	28
2.0	17	15	16	19
2.5	12	10	10	13
3.0	8	6	7	10

* Концентрации, при которых с ростом [M] в растворах солей отсутствует “свободная” вода, отделены штриховой линией.

сферы с площадью поверхности, равной S , по стандартной формуле: $R = 1/2(S/\pi)^{1/2}$.

Очевидно, что в случае органических ионов сложного строения размер образуемой в растворителе полости должен зависеть от пространственной конформации иона. В настоящей работе рассматривались диаллиламмониевые катионы, AlI-группы которых образуют пространственную конформацию *транс*(AlI)-*транс*(AlI). По данным работ [6, 7], такая конформация является наиболее предпочтительной по энтальпии образования и занимает наибольшую полость в модельном растворителе. Это согласуется с результатами исследования методом комбинационного рассеяния [32] конформационных изменений иона Et_4N^+ в водных растворах, согласно которым данный катион в конформации *транс-транс-транс-транс* окружен наибольшим числом молекул воды.

В табл. 1 представлены рассчитанные площади поверхностей указанных полостей, радиусы R_i и R_w и значения n , найденные по формуле (1). Оцененные в рамках модели [28] величины n должны быть завышены (по мнению авторов этой работы – до 20%), поскольку в указанной модели не учитываются взаимодействия между молекулами воды. Так, рассчитанное по формуле (1) n для Et_4N^+ составляет 34.5 [28]. В исследовании [33] гидратации катиона Et_4N^+ методом ЯМР высокого разрешения показано, что он координирует в монослое 31 молекулу воды. Для сравнения мы оценили n для аниона CH_3COO^- , используя описанную выше процедуру (табл. 1). Полученное значение n на 20% больше координационного числа аниона CH_3COO^- в воде, рассчитанного методом Монте-Карло [34]. При этом найденная в работе энтальпия гидратации ацетат-аниона (как

и других ионов) близка к экспериментальной, что указывает на достоверность результатов работы [34]. Учитывая сказанное, мы полагали в окончательном варианте, что искомые числа n_0 на 20% ниже оцененных в рамках приближения по формуле (1) значений n (табл. 1).

Координационное число аниона Cl^- в водном растворе ($n = 6$) взято из работы [35], где числа гидратации анионов были найдены методом дифференциальной ИК-спектроскопии. Нужно отметить, что значения чисел гидратации Cl^- варьируют от ~ 4 до ~ 8 в зависимости от метода определения. Данные [35] коррелируют с рядом других исследований.

Суммируя значения n_0 для соответствующих катионов и анионов, мы получим для каждой из солей значение числа молекул воды N в монослоях вокруг растворенных ионных составляющих диссоциированной соли. Для хлорида ДАДМА, трифторацетатов ДАМА и ДАА величины N равны 35, 47 и 45 соответственно.

При сопоставлении полученных значений N с мольной концентрацией растворов (табл. 2) видно, что в растворах трифторацетатов ДАМА и ДАА при $[\text{M}] \geq 1.0$ моль/л должна отсутствовать свободная вода и, более того, в них не обеспечивается полное заполнение гидратных оболочек ионов. Для растворов хлорида ДАДМА качественное изменение структуры растворов должно наблюдаться при концентрации, близкой к $[\text{M}] = 1.5$ моль/л.

Подтверждение этим предварительным оценкам следует из результатов исследований электропроводности водных растворов солей (рис. 2). Концентрационная зависимость удельной электропроводности k имеет максимум, наличие которого является общим свойством растворов электролитов. Согласно структурной модели [21, 22], его появление связывается с исчезновением "свободной" структурированной воды при концентрациях, превышающих граничную область значений $[\text{M}]$. За пороговыми концентрациями структура раствора строится на основе перекрытия гидратных оболочек ионов, появляются ионные и ионно-водные агрегаты. Из рис. 2 следует, что для растворов трифторацетатов ДАМА

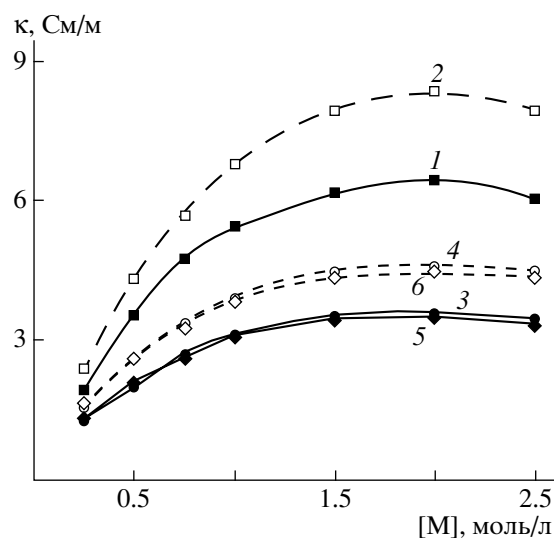


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности водных растворов солей: хлорида ДАДМА (1, 2), трифторацетатов ДАА (3, 4) и ДАМА (5, 6) при 298 (1, 3, 5) и 308 К (2, 4, 6).

и ДАА область близких по значениям максимальных величин k соответствует диапазону концентраций $1.5 < [\text{M}] \leq 2.0$ моль/л, а для растворов хлорида ДАДМА максимальная величина k достигается при $[\text{M}] = 2.1$ моль/л.

Небольшие значения удельных электропроводностей растворов трифторацетатов ДАМА и ДАА по сравнению со значениями k для хлорида ДАДМА, как и сама форма зависимости k – $[\text{M}]$ для первых двух солей, свидетельствуют о низкой подвижности аниона CF_3COO^- по сравнению с Cl^- .

Об изменении структуры растворов и, в частности, об отсутствии в растворе свободной воды можно также судить по виду температурных зависимостей ϵ_s (рис. 3). Уменьшение в растворе количества свободной тетраэдрической воды с ростом концентрации электролита ведет к уменьшению абсолютного значения отрицательного температурного коэффициента зависимости ϵ_s – T [19, 20]. Для растворов трифторацетата ДАМА (рис. 3а) нулевой наклон зависимости ϵ_s – T наблюдается в области концентраций $1.0 < [\text{M}] < 1.5$ моль/л. Как видно на рис. 3б, для растворов хлорида ДАДМА такой концентрационной границей является, по видимому, $[\text{M}] \approx 2.5$ моль/л (с точностью до ошибки измерений). Указанные концентрационные области совпадают в первом приближении с концентрационными границами исчезновения сво-

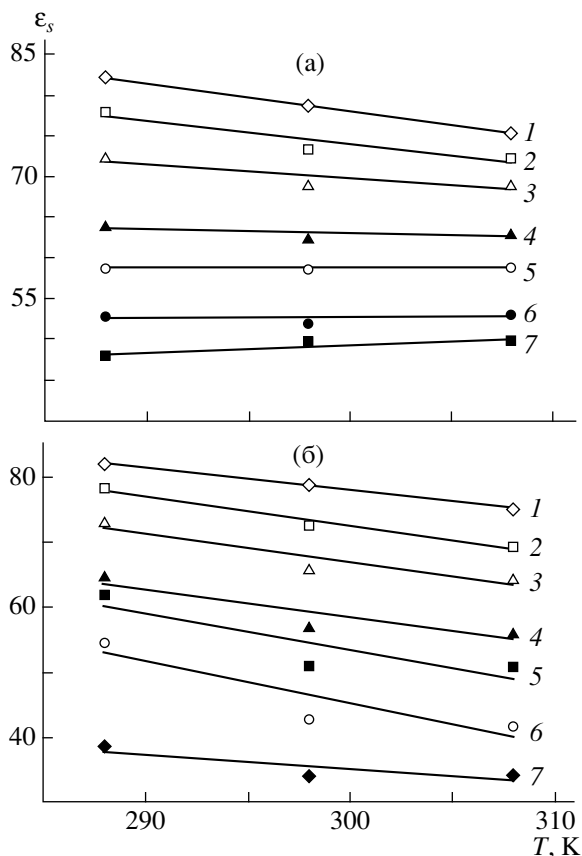


Рис. 3. Температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости водных растворов трифторацетата ДАМА (а) и хлорида ДАДМА (б) при концентрации солей 0 (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1.0 (4), 1.5 (5), 2.0 (6) и 2.5 моль/л (7).

бодной воды из растворов, установленными из измерений электропроводности.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований установлены границы существования свободной воды в растворах солей. Найденные границы соответствуют оценкам суммарного числа молекул воды в монослоях вокруг ионных составляющих рассматриваемых диссоциированных солей.

Влияние диэлектрических свойств и строения растворов на энергетические характеристики элементарных реакций

Для растворов всех изученных солей наблюдается резкое уменьшение значений ϵ_s с повышением концентрации, характерное для простых электролитов [16–22] (рис. 4). Мы полагаем, что найденные значения диэлектрических параметров ϵ_s

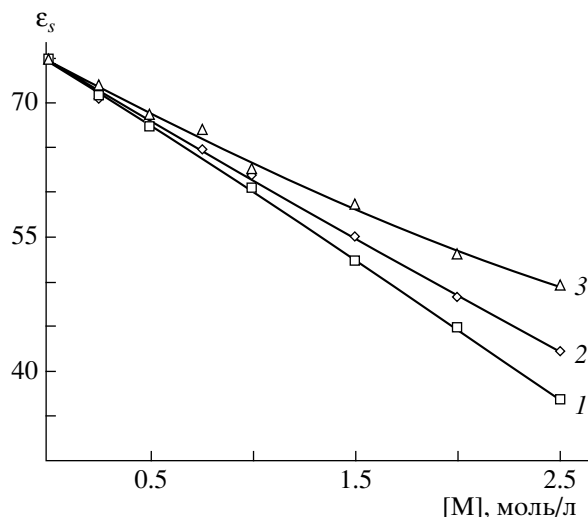


Рис. 4. Концентрационные зависимости статической диэлектрической проницаемости водных растворов хлорида ДАДМА (1), трифторацетатов ДАА (2) и ДАМА (3) при 308 К.

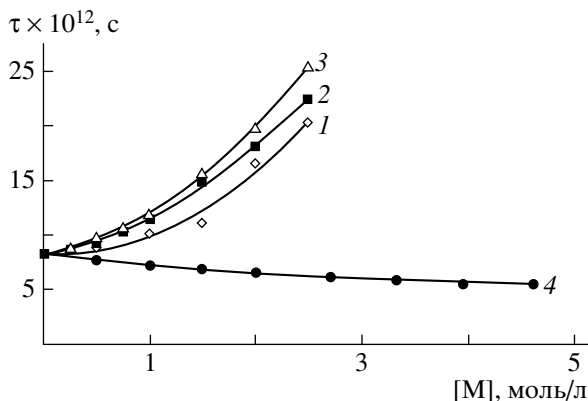


Рис. 5. Концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации водных растворов хлорида ДАДМА (1), трифторацетатов ДАА (2), ДАМА (3) и КСl (4) при 298 К.

и τ (рис. 5) исходных растворов солей вряд ли значительно отличаются от тех же параметров полимеризационных смесей, в которых исследовалась начальная стадия полимеризации [1, 2]. На этой стадии конверсия мономера составляет всего 3–5%, что не должно сказаться (в пределах точности эксперимента) на величинах ϵ_s и τ .

Очевидно, что значительное изменение полярности среды должно повлиять на энергетические параметры реакций катионогенных мономеров. По данным квантово-химических расчетов диал-

Таблица 3. Расчетные значения свободных энергий электростатической сольватации ΔG_{e1}^\ddagger переходных состояний альтернативных направлений реакций диаллиламмониевых катионов с собственными радикалами – димеризации и отрыва атома водорода*

Взаимодействие $M^+ + M^{+\cdot}$	$-\Delta G_{e1}^\ddagger$, кДж/моль ($\epsilon = 80$)	$(\Delta G_{e1}^\ddagger - \Sigma \Delta G_{e1})^{**}$, кДж/моль ($\epsilon = 80$)
$All_2MeNH^+ + M^{+\cdot}$ $\begin{matrix} \longrightarrow & \text{димеризация} \\ \longrightarrow & \text{отрыв атома Н} \end{matrix}$	610.4	-162.0
	637.2	-188.8
$All_2Me_2N^+ + M^{+\cdot}$ $\begin{matrix} \longrightarrow & \text{димеризация} \\ \longrightarrow & \text{отрыв атома Н} \end{matrix}$	574.0	-157.4
	597.5	-180.9

* Квантово-химический расчет методом РМЗ [31] по программе [30] с учетом эффектов электростатической сольватации в рамках модели поляризованного континуума [29].

** Относительная свободная энергия электростатической сольватации переходного состояния: разность свободных энергий электростатической сольватации переходного состояния и реагентов ($\Sigma \Delta G_{e1}$).

лиламмониевых систем [2, 6, 7], разность ΔE энергий активации передачи E_m и роста цепи E_p ($\Delta E = E_m - E_p$) должна увеличиваться с уменьшением диэлектрической проницаемости ϵ растворителя, т.е. $\Delta E = f(\epsilon)$. Это вызвано тем, что с уменьшением полярности среды повышается энергия кулоновского отталкивания в переходных состояниях радикальных реакций катионных форм. В результате энергии активации E_m и E_p увеличиваются. Величина E_m более чувствительна к вариации ϵ , так как переходное состояние реакции отрыва атома водорода характеризуется значительной поляризацией заряда и сольватировано лучше, чем переходное состояние реакции роста [2, 6, 7]. В табл. 3 приведены данные, иллюстрирующие сказанное выше. Зависимость ΔE от ϵ проявляется в большей степени для лучше сольватированных структур, имеющих меньший объем и число заместителей. В частности, уменьшение ϵ практически не влияет на величину ΔE , характеризующую взаимодействия катиона четвертичного диаллилдиметиламмония $All_2Me_2N^+$ [2, 6, 7].

Основываясь на данных [4, 36–38], можно считать, что для реакций диаллиламмониевых катионов предэкспоненциальные множители констант скорости реакций роста и передачи цепи на мономер близки. Значение константы передачи цепи на мономер в таком случае не зависит от предэкспоненциальных факторов реакций и является функцией параметра $\Delta E/RT$. Следовательно, с учетом результатов квантово-химических расчетов, уменьшение диэлектрической проницаемо-

сти растворителя ϵ должно приводить к уменьшению C_m согласно формуле

$$C_m = k_m/k_p = \exp\{-(E_m - E_p)/RT\} = \exp\{-(\Delta E/RT)\}, \quad (2)$$

$$\Delta E = f(\epsilon),$$

где k_p и k_m – соответственно константы скоростей реакций роста и передачи цепи на мономер.

На основании полученных экспериментальных данных по концентрационным зависимостям диэлектрической проницаемости раствора ϵ_s –[M] и результатов расчетов можно полагать, что в реальных системах с повышением концентрации мономера и, следовательно, уменьшением ϵ_s , величина ΔE увеличивается, т.е.

$$\Delta E = E_m - E_p = f(\epsilon_s) = f([M]) \quad (3)$$

Отсюда, учитывая выражения (2) и (3),

$$C_m = f([M]) \quad (4)$$

Указанные факторы обуславливают наблюдаемую нами при полимеризации трифторацетата ДАМА зависимость C_m от [M] [2, 3], возникающую в отсутствие свободной воды в исходных растворах при [M] > 1.0 моль/л и ведущую к уменьшению C_m с ростом [M].

Наряду с изменением ϵ_s необходимо учитывать и влияние образования сложных ионных и ионно-водных агрегатов, в которых анион находится в непосредственной близости к участвующему в реакции катиону. Известно, что контактное присутствие противоиона вызывает заметное уменьше-

ние свободной энергии электростатической сольватации ионизованной формы и соответственно увеличение энергий активации реакций с участием ионных форм [39]. По нашим оценкам³ свободная энергия электростатической и специфической сольватации контактной ионной пары трифторацетат–ДАМА значительно ниже суммы указанных энергий ее свободно сольватированных ионных составляющих: катиона AlI_2MeN^+ и аниона CF_3COO^- [2]. Как и уменьшение ϵ_s , образование контактных ионных пар и более сложных ионных агрегатов должно приводить к увеличению энергетической щели ΔE и соответственно уменьшению константы передачи цепи C_m .

Действительно, значение $C_m \leq 6.5 \times 10^{-3}$, характерное для полимеризации трифторацетата ДАМА при $[\text{M}] = 3.0$ моль/л, существенно ниже $C_m = 12.2 \times 10^{-3}$, полученного для $[\text{M}] = 2.0$ моль/л [2]. При этом уменьшение ϵ_s в таком диапазоне концентраций (2.0–3.0 моль/л) не столь значительно (рис. 4), чтобы могло привести к заметно-му изменению энергий электростатической сольватации и энергетической щели ΔE . Очевидно, в области $[\text{M}] > 2.0$ моль/л изменение энергетических характеристик реакций обусловлено в основном образованием ионных агрегатов.

Рассчитываемые свободные энергии электростатической сольватации ΔG_{el} характеризуют процесс сольватации в целом и являются суммой энтальпийного ΔH_{el} и энтропийного $-T\Delta S_{el}$ вкладов. Известно приближительное равенство величин ΔH_{el} и ΔG_{el} электростатических эффектов [29, 30, 39] (см. также ссылки в приведенных работах). Это позволяет рассматривать изменение энергий активации реакций в растворе как разность величин энергий электростатической сольватации переходного состояния и реагентов. Однако, строго говоря, относительное (относительно реагентов) изменение ΔG_{el} переходного состояния приводит не только к изменению энергии активации, но и к изменению константы скорости реакции в растворе.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных и результатов расчетов

³ Квантово-химический расчет методом РМ3 [31] по программе [30] с учетом эффектов электростатической сольватации в рамках модели поляризованного континуума [29].

[2, 6, 7] можно заключить, что с повышением концентрации мономеров (трифторацетатов ДАМА и ДАА) при $[\text{M}] > 1$ моль/л константы скорости реакций роста и передачи цепи на мономер уменьшаются; изменение k_p меньше, чем k_m .

Увеличение времени диэлектрической релаксации τ с ростом концентрации солей (что особенно заметно при сравнении с поведением τ для КСl) (рис. 5) свидетельствует о значительном уменьшении общей вращательной подвижности молекул свободной воды и воды в первой сольватной оболочке ионов. Уменьшение подвижности молекул воды наблюдалось в растворах алкилзамещенных аммониевых солей [40, 41] (так называемая гидрофобная гидратация [42]). Особенности гидратации в водных растворах исследуемых N-аллилзамещенных солей частично рассмотрены в нашей предыдущей работе [27].

В растворах трифторацетатов ДАМА и ДАА при $[\text{M}] > 1.5$ моль/л время $\tau > 10^{-11}$. Это означает, что время реорганизации сольватной оболочки взаимодействующих частиц может стать сравнимым или даже больше времени образования переходного состояния реакции ($10^{-13} < \tau < 10^{-11}$) [39]. В случае реакции отрыва атома водорода, характеризующейся большим по отношению к реагентам перераспределением зарядов в переходном состоянии [2, 6, 7], требующим значительной перестройки исходной сольватной оболочки реагентов, это может привести к неравновесной сольватации переходного состояния [39]. При этом энергия активации реакции передачи цепи на мономер должна повышаться, и разность ΔE возрастет тоже. Следовательно, значительное (на порядок и более) увеличение времени релаксации τ должно приводить к уменьшению C_m (см. выражения (2) и (3)).

Таким образом, с изменением концентрации мономера в исходном растворе меняются диэлектрические и структурные особенности среды и, соответственно, ее воздействие на константы скорости элементарных радикальных реакций полимеризации катионогенных форм. Специфика взаимодействия реакционного центра со средой зависит от свойств реагентов и переходного состояния реакции, прежде всего от их химической и электронной структуры, размеров, степени поляризации зарядов, а также природы противоиона.

Связь начальной скорости полимеризации со структурными изменениями водных растворов мономеров

Из сопоставления кинетических данных (рис. 1) с результатами, приведенными на рис. 2 и 3, а также в табл. 1 и 2, следует, что концентрационная зона возникновения нелинейного эффекта в зависимости v – $[M]$ при полимеризации трифторацетата ДАМА соответствует границе исчезновения свободной воды в исходной смеси. В “переходной” области $1.0 < [M] < 1.5$ моль/л порядок реакции и наклон зависимости увеличиваются, достигая наибольших значений в области, соответствующей началу образования ионно-водных агрегатов.

Начальная скорость полимеризации определяется формулой (см., например, работу [43]): $v = (k_i[I])^{1/2}k_p/(k_o)^{1/2}[M]$, где k_i и $[I]$ – константа скорости иницирования и концентрация инициатора, k_o – константа скорости бимолекулярного обрыва цепи. В случаях полимеризации четвертичных диаллиламмониевых солей показано [8], что константа скорости иницирования, в частности, персульфатом аммония практически не зависит от $[M]$ в рассматриваемом диапазоне концентраций. Очевидно, это справедливо и в случае иницирования этим инициатором полимеризации вторичных и третичных диаллиламмониевых солей. Таким образом, для рассматриваемых систем зависимость v – $[M]$ определяется изменением параметра $k_p/(k_o)^{1/2}$ с вариацией $[M]$. Как обсуждалось выше, величина k_p должна незначительно уменьшаться с повышением концентрации мономера при $[M] > 1$ моль/л. Следовательно, возрастающий наклон зависимости v – $[M]$ обусловлен уменьшением константы скорости бимолекулярного обрыва цепи k_o с увеличением $[M]$. Это означает, что концентрационное поведение параметра k_o коррелирует с концентрационными изменениями структуры исходных растворов.

Отсюда следуют два важных вывода.

При наличии свободной воды в исходных полимеризационных растворах константы скорости элементарных реакций радикальной полимеризации катионогенных форм не меняются.

Отсутствие свободной воды в исходных растворах и изменение их структуры определяют специфику будущих взаимодействий поликати-

он–противоионы–среда. На начальной стадии полимеризации эти взаимодействия контролируют (в большей степени, чем изменение относительной вязкости исходных растворов с ростом концентрации) транспортно-диффузионные процессы катионных макрорадикалов в реакциях бимолекулярного обрыва цепи и в значительной степени определяют характер концентрационных изменений скорости полимеризации.

Последний вывод становится более понятным, если учесть, что присутствие простой соли в электролит-полиэлектролитном растворе увеличивает степень конденсирования противоионов на макроионе (см. работы [12–15] и ссылки в них). Аналогично с повышением исходной концентрации мономера (и уменьшением диэлектрической проницаемости раствора) должна увеличиваться степень конденсирования противоионов на образующемся макрорадикале (на начальной стадии полимеризации). Это должно приводить к уменьшению его эффективного заряда и соответственно уменьшению скорости диффузии. Существенно, что уже в исходном полимеризационном растворе формируются условия транспорта (на начальной стадии полимеризации) будущих макрорадикалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы установили связь основных характеристик полимеризационной способности катионогенных мономеров со структурой и диэлектрическими свойствами исходных полимеризационных растворов. Показано, что особенности концентрационного поведения основных параметров радикальной полимеризации мономеров ряда диаллиламмония обусловлены изменениями структурных и диэлектрических свойств исходных растворов.

Необходимо подчеркнуть важную роль свободной воды в исходных полимеризационных растворах ионогенных солей. Наличие ее в растворе фактически является критерием концентрационного поведения элементарных констант скорости полимеризации: роста и передачи цепи на мономер, бимолекулярного обрыва цепи.

Для каждой из рассмотренных мономерных солей установлены концентрационные границы

существования свободной воды в исходном растворе.

Концентрационную границу исчезновения свободной воды и область начала образования ионно-водных кластеров можно определить с достаточной степенью достоверности из исследований удельной электропроводности исходных растворов.

Отсутствие концентрационной зависимости константы передачи цепи на мономер при полимеризации четвертичных диаллиламмониевых солей, в частности хлорида ДАДМА [8], а также линейную (с учетом относительной вязкости исходной смеси) концентрационную зависимость начальной скорости полимеризации [8] можно объяснить рядом причин. Во-первых, присутствием свободной воды в исходных полимеризационных растворах до достаточно больших концентраций соли $[M] \leq 2$ моль/л. Во-вторых, слабо проявляемой для взаимодействий объемистого катиона $Al_2Me_2N^+$ зависимостью параметра ΔE от полярности среды [2, 6, 7], как отмечалось выше. Не исключено также, что в случае слабой зависимости величины C_m от $[M]$ при высоких начальных концентрациях хлорида ДАДМА (изучена область до $[M] = 3$ моль/л) она практически не влияет на величину $1/P_n$ из-за малости C_m по сравнению с кинетическим членом в уравнении Майо [8] в отличие от полимеризации трифторацетата ДАМА [1, 2].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Timofeeva L.M., Vasilieva Y.A., Kleshcheva N.A., Gromova G.L., Timofeeva G.I., Rebrov A.I., Topchiev D.A.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 16. P. 2296.
2. *Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Васильева Ю.А., Громова Г.Л., Тимофеева Г.И., Филатова М.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 6. С. 916.
3. *Bartlett P.D., Altschul R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1945. V. 67. № 5. P. 816.
4. *Litt M., Eirich F.R.* // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 45. № 146. P. 379.
5. *Zubov V.P., Vijaya Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A.* // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1979. V. 13. № 1. P. 111.
6. *Тимофеева Л.М., Васильева Ю.А., Клещева Н.А., Топчиев Д.А.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1999. Т. 48. № 5. С. 865.
7. *Timofeeva L.M., Vasilieva Y.A., Kleshcheva N. A., Gromova G. L., Topchiev D. A.* // *Int. J. Quantum. Chem.* 2002. V. 88. № 5. P. 531.
8. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
9. *Butler G.B.* *Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization.* New York: Marcel Dekker, 1992.
10. *North A.M., Reed G.A.* // *J. Polym. Sci. A.* 1963. V. 1. № 4. P. 1311.
11. *Тимофеева Л.М., Клещева Н.А.* Пат. 2272045 Россия. 2004.
12. *MacFarlane R., jr., Fuoss R.M.* // *J. Polym. Sci.* 1957. V. 23. P. 403.
13. *Manning G.S.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. № 3. P. 924.
14. *Oosava F.* *Polyelectrolytes.* New York: Marcel Dekker, 1971.
15. *Muthukumar M.* // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. № 19. P. 9343.
16. *Hasted J.* *Aqueous Dielectrics.* London: Chapman and Hall, 1973.
17. *Barthel J., Buchner R., Munsterer M.* *Electrolyte Data Collection.* DECHEMA, 1995. V. 12. Pt. 2.
18. *Lyashchenko A.K., Zasetky Yu.A.* // *J. Molec. Liq.* 1998. V. 77. № 1–3. P. 61.
19. *Lileev A.S., Filimonova Z.A., Lyashchenko A. K.* // *J. Molec. Liq.* 2003. V. 103–104. P. 299.
20. *Логонова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К.* // *Журн. неорган. химии.* 2002. Т. 47. № 9. С. 1558.
21. *Lyashchenko A.K.* // *J. Molec. Liq.* 2001. V. 91. P. 21.
22. *Lyashchenko A.K.* // *Adv. Chem. Phys.* 1994. V. 87. P. 379.
23. *Narada S., Arai K.* // *Makromol. Chem.* 1967. B. 107. S. 78.
24. *Le Bot J., Le Montagner S.* // *Comp. Rend Acad. Sci.* 1953. V. 236. № 5. P. 469.
25. *Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Ефремов П.В.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 2. С. 250.

26. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Логинова Д.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 780.
27. Lileev A., Loginova D., Lyashchenko A., Timofeeva L., Kleshcheva N. // J. Molec. Liq. 2007. V. 131–132. № 1. P. 101.
28. Eriksson P.-O., Lindblom G., Burnell E.E., Tiddy G.J.T. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 9. P. 3129.
29. Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. 1981. V. 55. № 1. P. 117.
30. Chudinov G.E., Napolov D.V., Basilevsky M. V. // Chem. Phys. 1992. V. 160. № 1. P. 41.
31. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 221.
32. Takekiyo T., Yoshimura Yu. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 37. P. 10829.
33. Liegl B., Bradl S., Schaltz T., Lang E.W. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 2. P. 897.
34. Jorgensen W.L., Gao J. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 10. P. 2174.
35. Bergstrom P.-A., Lindgren Ja. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 22. P. 8575.
36. Heuts J.P.A., Sudarko, Gilbert R.G. // Macromol. Symp. 1996. V. 111. P. 147.
37. Heuts J.P.A., Pross A., Radom L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 43. P. 17087.
38. Heuts J.P.A., Gilbert R.G., Radom L. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 49. P. 18997.
39. Энтелис С.Г., Тугер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
40. Коковина Г.В., Лященко А.К., Ястремский П.С. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 1. С. 152.
41. Buchner R., Holz C., Stauber J., Barthel J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 2169.
42. Water. A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. New York: Plenum Press, 1975. V. 4. P. 1.
43. Odian G. Principles of Polymerization. New York: Willey, 1991.

Effect of Dielectric Properties and Structure of Aqueous Solutions of Diallylammonium Salts on Their Reactivity in Radical Polymerization

L. M Timofeeva^a, N. A. Kleshcheva^a, D. V. Loginova^b,
A. S. Lileev^b, and A. K. Lyashchenko^b

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia
e-mail: timofeeva@ips.ac.ru

Abstract—The complex dielectric permittivity in the frequency range 7.5–25.0 GHz and the low-frequency specific conductivity of aqueous solutions of diallylammonium salts (diallylammonium and diallylmethylammonium trifluoroacetates and diallyldimethylammonium chloride) were measured at 293–308 K over a wide concentration range. On the basis of the results, the parameters of dielectric relaxation, as well as the number of water molecules in the solvation shell of the salts, were calculated. The concentration behavior of the initial rate of radical polymerization of diallylammonium salts and the rate constant of bimolecular chain termination was correlated with the specific features of the structure of aqueous monomer solutions. The role of “free” water in the initial salt solutions was revealed, a species whose presence in the system determines the character of concentration behavior of the rate constants for the elementary steps of polymerization, such as propagation, chain transfer to the monomer, and bimolecular chain termination.

УДК 541(64+515)

СИНТЕЗ И РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АКРИЛАМИДНЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 2008 г. Л. Л. Гурьева, А. И. Ткачук, Я. И. Эстрин, Б. А. Комаров, Э. А. Джавадян,
Г. А. Эстрина, Л. М. Богданова, Н. Ф. Сурков, Б. А. Розенберг

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 14.08.2007 г.

Синтезированы и охарактеризованы водорастворимые акриламидные мономеры N-метилолакриламид, N-метилолметакриламид, N,N-диэтаноллакриламид, N,N-диэтанолметакриламид, N,N-метилэтаноллакриламид и N,N-метилэтанолметакриламид. Методами изотермической и сканирующей калориметрии изучена кинетика и термодинамика радикальной полимеризации этих мономеров и модельных соединений N-изопропилакриламида и акриламида. С использованием методов ДСК, жидкостной хроматографии, ПМР- и ИК-спектроскопии и химического анализа функциональных групп изучены структура и растворимость полученных полимеров в воде и в органических растворителях, измерены молекулярно-массовые характеристики, температуры стеклования и плавления. Получены и охарактеризованы гидрогели и амфифильные сетчатые полимеры на основе акриламидных мономеров.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно возрос интерес к синтезу водорастворимых и амфифильных полимеров в связи с возможностью разработки на их основе полимерных материалов, способных реагировать на изменения окружающей среды за счет изменения конформаций макромолекул и характера их межмолекулярного взаимодействия. Такие полимеры перспективны для создания на их основе материалов биомедицинского назначения [1–4] и представляют интерес для различных приложений нанотехнологии [5]. Прогресс в области новых гидро- и амфифильных полимеров различной макромолекулярной архитектуры для технического и биомедицинского применения в значительной мере определяется наличием доступных и недорогих водорастворимых виниловых мономеров, в частности акриламидных.

Данное исследование направлено на разработку методов получения новых водорастворимых полимеров на основе N-алкилзамещенных (мет)акриламидных мономеров, таких как N-метилолакриламид (М₀АА), N-метилолметакриламид (ММ₀АА), N,N-диэтаноллакриламид (ДЭАА), N,N-диэтанол(мет)акриламид (ДЭМ₀АА), N,N-метилэтаноллакриламид (МЭАА) и N,N-метилэтанол(мет)акриламид (МЭМ₀АА).

О синтезе указанных мономеров сообщается в основном в патентной литературе [6–12]; в работах [12, 13] их использовали для дальнейшей полимеризации сразу после синтеза в виде растворов без выделения и очистки, в то время как в настоящей работе проводили полимеризацию мономеров, выделенных в чистом виде. Мы приводим описание синтеза, выделения и анализа М₀АА и ММ₀АА, а также результаты исследования особенностей кинетики и термодинамики радикальной полимеризации перечисленных выше мономеров в сравнении с известными мономерами N-изопропилакриламидом (ИП₀АА) и акриламидом. В работе сообщается также о синтезе и некоторых свойствах гидрогелей и амфифильных полимеров на основе полученных мономеров.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32674а), Программа фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 4) и Международного научно-технического центра (проект 1918).

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Акриламид фирмы "Aldrich" (99%), перекристаллизовывали из свежеперегнанного хлороформа. Метакриламид фирмы "Aldrich" (98%) не подвергался дополнительной очистке. Формальдегид использовали в виде медицинского 37%-ного формалина. Карбонат калия квалификации х.ч. и триэтиламин (ТЭА) квалификации ч. применяли без очистки. Диэтиловый эфир (медицинский) трижды промывали дистиллированной водой, обезвоживали гидроокисью натрия и металлическим Na и перегоняли в токе аргона. Диэтаноламин фирмы "Aldrich" (98.5%) перегоняли в вакууме (115–118°C/1 мм рт. ст.). Акрилоилхлорид "Aldrich" (96%) и метакрилоилхлорид "Aldrich" (80%) перегоняли при атмосферном давлении с добавлением ингибитора ТЕМПО "Aldrich", который использовали без дополнительной очистки, как и N-метил-N-этаноламин. Очистку ИПАА фирмы "Aldrich" проводили перекристаллизацией из гексана. Методом адсорбционной хроматографии установлено, что в коммерческом мономере ИПАА присутствует до 25% примеси, не содержащей двойных связей C=C. После очистки продукт содержал 97% основного вещества. Персульфат аммония "Aldrich" использовали без дополнительной очистки. Пероксид бензоила очищали перекристаллизацией из 5%-ного раствора в сухом хлороформе. ТГФ осушали кипячением над КОН, затем над металлическим калием, перегоняли в токе аргона при атмосферном давлении и хранили над CaH₂. Гидроксиэтилакрилат и гидроксиэтилметакрилат фирмы "Aldrich" очищали перегонкой в вакууме. ДМФА перегоняли над окисью бария в вакууме. Хлористый метилен "Aldrich" (99.6%) перегоняли непосредственно перед применением. Воду использовали в виде бидистиллата.

ДЭАА и ДЭМАА синтезировали конденсацией двойного избытка диэтанолamina с хлорангиридами акриловой и метакриловой кислот как описано в работе [13]. МЭАА и МЭМАА получали аналогичным образом, используя в качестве амина N-метилэтанолamin.

Методика синтеза МАА и ММАА

Синтез МАА и ММАА осуществляли по способу [14] конденсацией акриламида и метакрила-

мида соответственно с формальдегидом при мольном соотношении [формальдегид] : [акриламид], равном 1.3, в стеклянном термостатируемом реакторе с гидрофобизированной диметилдихлорсиланом внутренней поверхностью. В реактор при 20°C загружали 22.1 г формалина, 0.036 г ТЭА (или 0.05 г карбоната калия) с тем, чтобы рН не превышал 8, при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой добавляли 17.1 г акриламида в виде мелкодисперсного порошка. Перемешивание осуществляли в течение 1 ч, после чего реакцию смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре. Степень превращения по акриlamиду 90–92%. По окончании реакции смесь концентрировали на ротационном испарителе ИР-1М2 до содержания мономера МАА в воде 70–75 мас. % и хранили при 4°C в холодильнике в закрытой колбе в присутствии 0.02–0.04 мас. % ингибитора ТЕМПО.

МАА высокой чистоты выделяли из раствора непосредственно перед проведением полимеризации. Для этого 10 мл водного раствора МАА переливали в кристаллизатор так, чтобы толщина слоя раствора была не больше 0.5 мм, и помещали в вытяжной шкаф при комнатной температуре на ≤2 ч. С поверхности выкристаллизовавшегося мономера декантировали воду, кристаллы измельчали под слоем свежеперегнанного диэтилового эфира и сушили в течение 2 ч при комнатной температуре в вакууме (0.05 мм рт. ст.). Высушенный мономер очищали от примесей экстракцией диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при комнатной температуре. По данным адсорбционной хроматографии, чистота МАА составляет 98–99 мас. % (рис. 1).

МАА и ММАА чрезвычайно неустойчивы. Хранение МАА в течение суток и более приводит к появлению в нем N,N-метиленбисакриламида, идентифицированного по увеличению интенсивности в максимуме УФ-спектра при 200–215 нм, соответствующем поглощению двойной связи (рис. 1г). Кроме того, при хранении появляется ряд других, не установленных примесей (рис. 1в). Особенно легко метиленбисакриламид образуется при длительном вакуумировании (<0.05 мм рт. ст.) МАА в расплаве или при комнатной температуре. Проведение синтеза в слабощелочной среде, создаваемой добавками ТЭА, использование 1–2%-ного мольного избытка формальдегида по отношению к акриlamиду, ограничение предель-

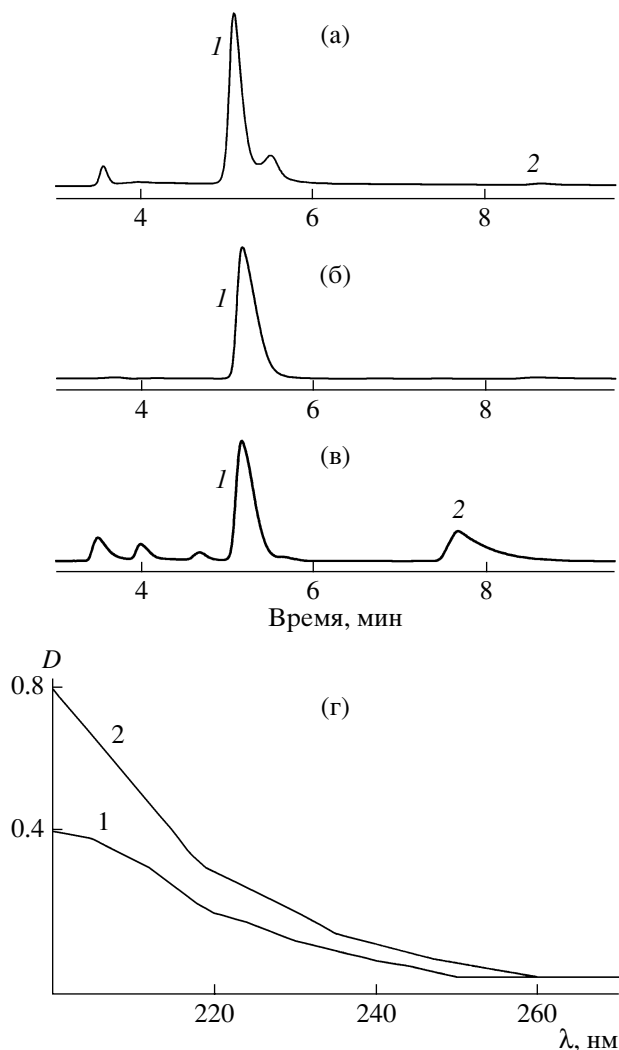


Рис. 1. Адсорбционные хроматограммы МАА сразу после синтеза (а), после очистки (б), после хранения в течение 7 суток при 14°C (в), а также УФ-спектры фракций 1 и 2 (г).

ной конверсии (≤ 0.9), отмывка очищенным диэтиловым эфиром и кратковременное вакуумирование (~ 0.05 мм рт. ст.) позволяют практически полностью избавиться от этой примеси (рис. 1б).

Длительное хранение обезвоженных МАА, а также ММАА при комнатной температуре приводит к частичной потере их растворимости в воде и ТГФ, что, вероятно, также обусловлено образованием метиленбисакриламида и метиленбисметакриламида (рис. 1в). Поэтому МАА и ММАА необходимо хранить во влажном состоянии (содержание воды – 2–5 мас. %) при -10°C и очищать их непосредственно перед проведением полимеризации.

Полиэфирдиметакрилат с $M_n = 2.2 \times 10^3$ синтезировали взаимодействием макромономера на основе ϵ -капролактона (КЛ) с дициклогексилметандиизоцианатом [15]. Макрономер КЛ получали координационно-анионной полимеризацией КЛ в присутствии гидроксиэтилметакрилата под действием дибутилдилаурината олова [16] при соотношении гидроксиэтилметакрилат : КЛ в олигомере, равном 1 : 10.

Радикальную полимеризацию акриламидных мономеров проводили под действием 1–4 мас. % пероксида бензоила в ТГФ или ДМФА в инертной атмосфере при 60–90°C или под действием 0.05–0.4 мас. % персульфата аммония в воде в атмосфере аргона в интервале 30–70°C.

Амфифильные сетчатые сополимеры синтезировали радикальной сополимеризацией водорастворимых мономеров – ИПАА, гидроксиэтилметакрилата, гидроксиэтилметакрилата и акриламида – с полиэфирдиметакрилатом, при варьировании соотношения исходных концентраций гидрофобных и гидрофильных мономеров от 1 : 1 до 1 : 50, в растворе ТГФ под действием 1–2 мас. % пероксида бензоила в инертной атмосфере при 60–90°C.

Методы анализа

Кинетические закономерности полимеризации изучали с помощью метода изотермической калориметрии на калориметре ДАК1-1А.

Синтезированные продукты исследовали с помощью элементного анализа, бромид-броматного метода определения концентрации двойных связей [17], жидкостной хроматографии, спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , ИК-спектроскопии.

Хроматографические измерения выполняли на хроматографе фирмы “Waters” с рефрактометрическим детектором и спектрофотометрическим детектором с фотодиодной матрицей. Регистрацию и обработку хроматограмм в режиме эксклюзионной и адсорбционной хроматографии проводили с использованием программного обеспечения “Millennium 32”.

Молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации изучали методами жидкостной хроматографии в режиме эксклюзионной хроматографии. Для олигомеров ИПАА ис-

пользовали колонку REPROSIL 100 Phenyl (250 × 4 мм), с линейной калибровкой в интервале $M_n \sim 200 - (5 \times 10^3)$ по ПС-стандартам. Элюент – смесь метанола с диоксаном в соотношении 50 : 50. Скорость элюирования 0.3 мл/мин при температуре колонки 35°C.

Хроматографический анализ мономеров ДЭАА и ДЭМАА в режиме адсорбционной хроматографии осуществляли на колонке DIASPHER 110 C18, 250 × 4 мм, элюент – вода : метанол (30 : 70 для ДЭАА и 40 : 60 для ДЭМАА), 0.7 мл/мин, температура колонки 35°C. Для мономеров МАА и ММАА использовали колонку REPROSIL 100 Phenyl, элюент вода (бидистиллят), скорость элюирования 0.7 мл/мин, температура колонки 35°C.

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H снимали на ЯМР-спектрометре AX-200P фирмы “Bruker”. Измерения проводили при 200 МГц для ^1H и при 50 МГц для ^{13}C с накоплением; в качестве растворителей использовали дейтерированную воду (D_2O), хлороформ (CCl_3D) или DMCO-d_6 . Спектры регистрировали при 25°C.

ИК-спектры акриламидных мономеров и продуктов их радикальной полимеризации записывали на спектрометре “Specord M-80” в виде раздавленной капли или в таблетках с KBr.

Термические характеристики (температуры стеклования T_g и температуры плавления $T_{пл}$) олигомеров измеряли методом ДСК на приборе DSC 822^e фирмы “Mettler-Toledo”.

Фазовые превращения водных растворов и гидрогелей продуктов радикальной полимеризации ИПАА, акриламида, МАА и ДЭАА изучали методом светорассеяния на приборе ТОП-1 при $\lambda = 546$ нм и угле наблюдения 90°. Рабочий объем цилиндрической кюветы диаметром 10 мм составлял 5 мл. Исследование проводили при 7–95°C и широком интервале концентраций – (3.6×10^{-5}) –2.8 моль/л (в расчете на мономерное звено полимеров). Скорость нагревания 0.25 К/мин. Для каждой концентрации определяли температуру помутнения раствора T_m по скачку светорассеяния. По полученным данным строили фазовую диаграмму в координатах температура помутнения раствора–концентрация.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение и некоторые свойства продуктов радикальной полимеризации акриламидных мономеров

Продукты радикальной полимеризации ИПАА и акриламида, полученные в ТГФ и воде при иницировании пероксидом бензоила и персульфатом аммония соответственно, представляют собой растворимые в воде твердые бесцветные вещества. При радикальной полимеризации гидроксилсодержащих акриламидов ДЭАА и МЭАА в растворе этанола и в воде при иницировании пероксидом бензоила и персульфатом аммония образуются полимеры, растворимые в спиртах и в воде при длительном нагревании до 80–90°C.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C продуктов полимеризации ИПАА, ДЭАА и МЭАА содержат сигналы фрагментов основных полимерных карбоцепей, боковых ответвлений и концевых двойных связей и свидетельствуют о том, что синтезируемые полимеры имеют ожидаемую карбоцепную структуру (табл. 1). В спектрах, возможно, присутствуют также слабые сигналы двойных связей низкомолекулярных примесей исходных мономеров или димеров. В спектре полимера ИПАА не наблюдается сигнала протона группы NH вследствие его быстрого $\text{H} \rightleftharpoons \text{D}$ обмена с растворителем CDCl_3 , а в спектрах полимеров ДЭАА и МЭАА отсутствуют сигналы протонов группы OH из-за быстрого $\text{H} \rightleftharpoons \text{D}$ обмена с D_2O (табл. 1).

В отличие от полимеров ДЭАА и МЭАА продукты радикальной полимеризации МАА и ММАА при иницировании как пероксидом бензоила, так и персульфатом аммония не растворимы в воде и в органических растворителях таких, как хлороформ, спирты, простые эфиры, гексан, ДМФА, диоксан, ТГФ и метилэтилкетон, а образуют набухающие в воде гидрогели. Сами мономеры при этом, как упоминалось выше, неустойчивы при хранении, превращаясь в не растворимые в воде и в органических растворителях сшитые полимеры. Причиной образования сетчатых полимеров в результате полимеризации МАА и ММАА, очевидно, является либо присутствие в исходных мономерах незначительного количества примесей молекул метиленбисакриламида и метиленбисметакриламида (рис. 1), содержащих две двойные связи, от которых не удается полностью очистить мономеры, либо их образо-

Таблица 1. Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C продуктов радикальной полимеризации ИПАА, МАА, ДЭАА и МЭАА

мономер, растворитель	ЯМР ^1H			ЯМР ^{13}C	
	хим. сдвиг δ , м.д.	тип сигнала	атомы	хим. сдвиг δ , м.д.	атомы
ИПАА, CDCl_3	6.3	уш. м, 2H	$\text{CH}_2=$		
	4.0	уш. м, 1H	$(\text{CH}_3)_2\text{-C-}\underline{\text{H}}$		
	2.1	уш. м, 1H	$-\text{CH}-$		
	1.63	уш. м, 1H	$-\text{CH}_2-$		
	1.13	уш. м, 6H	$(\text{CH}_3)_2-$		
ДЭАА, D_2O	6.7–6.9	м, 1H	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	177.26	$-\text{C}=\text{O}$
	6.0–6.2	м, 1H	$\text{CH}_2=$	129.16	$\text{CH}_2=\text{C}-$
	5.6–5.8	м, 1H	$\text{CH}_2=$	128.67	$\text{CH}_2=\text{C}-$
	3.1–4.1	уш. м, 8H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	59.5	$-\text{CH}_2-\text{O}-$
	2.5–3.1	уш. л, 1H	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	49.29–51.75	$-\text{N}-\text{CH}_2-$
	1.1–1.9	уш. л, 2H	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	36.61	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
МЭАА, D_2O	6.2	м, 1H	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	176.73	$-\text{C}=\text{O}$
	5.8	м, 1H	$\text{CH}_2=$	129.46	$\text{CH}_2=\text{C}-$
	3.25–3.95	уш. д, 2H	$\text{CH}_2-\text{O}-$	128.8	$\text{CH}_2=\text{C}-$
	2.8–3.25	уш. с, 5H	$\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3$	59.18	$-\text{CH}_2-\text{O}-$
	2.3–2.8	уш. с, 1H	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	50.81–52.05	$\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_3$
	1.2–2.1	уш. с, 2H	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$	36.69	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
				34.33–34.99	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$
МАА, D_2O	4.60	уш. с, 2H	$-\text{CH}_2\text{O}-$	177.6	$-\text{C}=\text{O}$
	2.10	ш. л, 1H	$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-$	63.2	$-\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-$
	1.65	ш. л, 2H	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$	42.7	$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-$
			35.1	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$	
МАА, DMCO-d_6	8.15	ш. л, 1H	$-\text{NH}-$		
	6.15	уш. м, 0.5H	$\text{CH}_2=$		
	5.6	уш. м, 0.25H	$-\text{CH}=\text{}$		
	4.51	ш. л, 2H	$-\text{CH}_2\text{O}-$		
	2.00	ш. л, 1H	$-\text{C}(\text{O})-\text{CH}-$		
	1.52		$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$		

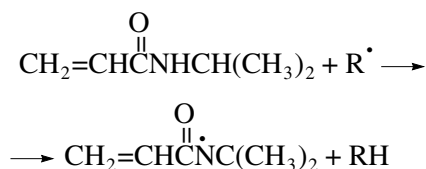
Примечание. м – мультиплет; уш. м – уширенный мультиплет; уш. л – уширенная линия; уш. д – уширенный дуплет; уш. с – уширенный синглет; ш. л – широкая линия.

вание в процессе полимеризации. Однако в случае полимеризации МАА из реакционного раствора в ТГФ удалось выделить растворимую в воде, ДМСО и хлороформе фракцию полимера, которая имеет ожидаемую структуру (табл. 1). ЯМР-спектры карбоцепного полимера МАА, как и полимеров ИПАА, ДЭАА и МЭАА, характеризуются присутствием сигналов концевых групп $\text{CH}_2=\text{CH}$ (табл. 1). В спектрах полимера МАА нет сигналов протона группы ОН, вследствие быст-

рого обмена его протона с дейтерием растворителя D_2O и с протоном NH, отчетливо наблюдаемым в спектре, полученном в ДМСО.

Продукт полимеризации ИПАА под действием пероксида бензоила является весьма неоднородным. На его рефрактометрической хроматограмме, кроме достаточно широкого основного пика (рис. 2, пик 1), имеется и хорошо разрешенный пик (около 25%) в области низких ММ (пик 2). При использовании УФ-детектора в этой же об-

ласти выявляется еще одна фракция 3. Фракции 1 и 3 в УФ-спектре (рис. 2в) характеризуются ярко выраженной полосой поглощения с максимумом при 212 нм, связанной с поглощением концевых двойных связей, которые, по всей вероятности, образуются из-за реакции передачи цепи на мономер:



Логично предположить, что аналогичная реакция имеет место и при радикальной полимеризации МАА (табл. 2) с отрывом атома водорода от группы NH.

УФ-спектр, соответствующий узкому пику 2 на рефрактометрических и УФ-хроматограммах, содержит одну интенсивную полосу с максимумом поглощения 229 нм, характерным для несопряженной карбонильной группы (рис. 2). При этом не наблюдается поглощения в области связи С=С, что свидетельствует о циклическом строении соединений низкомолекулярной фракции, получающихся при атаке растущего радикала на свою собственную концевую двойную связь у молекул, образовавшихся после передачи цепи на мономер. Отметим, что аналогичную циклическую структуру имеют и олигомерные продукты анионной полимеризации акрилатов и акриламидов, содержащих группы с подвижным атомом водорода [18, 19], хотя механизм их формирования несколько иной, чем при радикальной полимеризации ИПАА. Ключевым моментом в последнем случае является предварительное формирование растущего радикала с концевой двойной связью по реакции передачи цепи на мономер.

Величина среднечисленной степени полимеризации ИПАА не превышает 40 ($M_n \approx (1.5-4.5) \times 10^3$, $M_w/M_n \approx 4.7-10$). Полидисперсные полимеры с $M_w/M_n = 2.3-6.9$, полученные полимеризацией ИПАА в водном растворе под действием персульфата аммония, описаны в работе [20]. Широкое ММР полимеров объясняется, скорее всего, передачей на полимер по той же реакции, что и в случае передачи на мономер. Предложенные выше объяснения наблюдаемых особенностей в

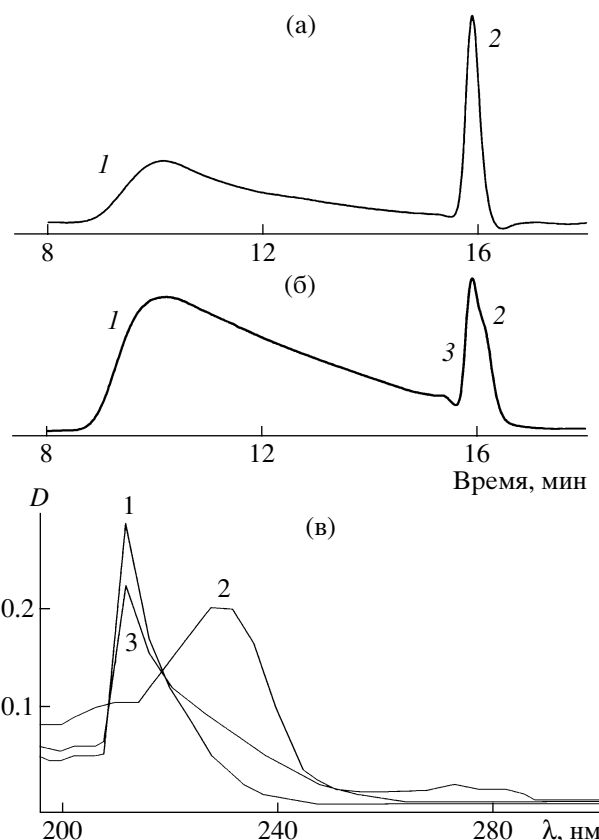


Рис. 2. Эксклюзионные хроматограммы продукта полимеризации ИПАА в ТГФ при 60°C: а – рефрактометрические и б – УФ-хроматограммы, в – УФ-спектры фракций 1, 2 и 3.

строении продуктов полимеризации ИПАА (наличие концевых двойных связей и низкомолекулярных циклических соединений) полностью согласуются также со сравнительно низкой степенью

Таблица 2. Энтальпии и эффективные значения констант скорости радикальной полимеризации акриламидных мономеров при 60°C, температуры стеклования T_c и плавления $T_{пл}$ полимеров

Мономеры	Растворитель	$-\Delta H$, кДж/моль	$k_{эф} \times 10^3$, л ^{0.5} /моль ^{0.5} с	$T_c/T_{пл}$, °C
ИПАА	ТГФ	76 ± 2.0	1.4	99/183
Акриламид	ТГФ	76 ± 2.0	2.7	145/-
ДЭАА	H ₂ O	-	19.6	75/-
ДЭАА	ДМФА	66 ± 2.0	1.0	-
МАА	ТГФ	86 ± 2.0	6.8	-
МАА	H ₂ O	65 ± 2.0	23.6	102/-
ММАА	H ₂ O	66 ± 2.0	0.5	50/160
МЭАА	ТГФ	79 ± 2.0	1.7	80/-
МЭАА	H ₂ O	83 ± 2.0	13.1	85/-

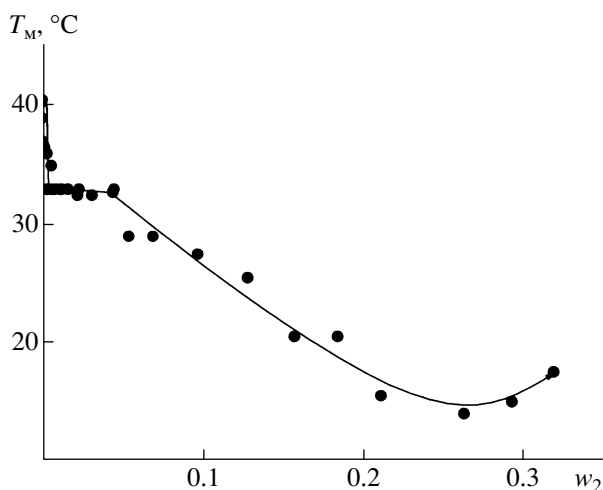


Рис. 3. Фазовая диаграмма водного раствора полимера ИПАА.

полимеризации и повышенной полидисперсностью образующегося полимера. Можно было ожидать, что аналогичные реакции будут характерны и для других обсуждаемых в данной работе мономеров. В отличие от ИПАА, МАА и ММАА мономеры ДЭАА и МЭАА не содержат атомов водорода при азоте, поэтому для них реакции передачи на мономер и полимер должны быть значительно менее интенсивны, а полимеры должны иметь более высокую степень полимеризации и более узкие ММР. Однако нам пока не удалось подобрать условия для анализа указанных полимеров в режиме эксклюзионной хроматографии, поскольку они склонны к адсорбции даже на неполярных сорбентах.

Добавление контролируемого (0.3–0.8 мас. %) количества сшивающего реагента метиленбисакриламида к исходным реакционным системам в воде также приводило к образованию сшитых гелей. При высушивании этих гидрогелей в вакууме получают белые порошки, набухающие, но не растворимые в воде и в органических растворителях.

Исследование методом светорассеяния показало, что полимерные гидрогели акриламида, МАА и ДЭАА не претерпевают фазовых превращений в интервале 7–95°C. В то же время фазовая диаграмма системы ПИПАА–вода представляет собой кривую с НКТР (рис. 3). Из рисунка видно, что в широком интервале концентраций ПИПАА (3.6×10^{-5})–2.8 моль/л (при варьировании массовой доли полимера $w_2 = (4 \times 10^{-6})$ –0.32)

фазовая диаграмма имеет две области фазовых переходов: 14°C при $w_2 = 0.29$ и 33°C при $w_2 = 0.045$ –0.003. Согласно данным [21, 22], резкий фазовый переход в системе ПИПАА–вода соответствует области 32–36°C и связан с возрастанием роли гидрофобных взаимодействий между цепями ПИПАА, приводящих к переходу клубок–глобула. В работе [23] экспериментально показана широкая диаграмма растворимости ПИПАА в воде с минимумом $0.4 < w_2 > 0.5$ при 26–27°C, не зависящим от ММ. В то же время мономер ИПАА имеет узкую диаграмму растворимости в воде с минимумом $w_2 = 0.5$ при 36–37°C. Два минимума, наблюдаемые нами на фазовой диаграмме (рис. 3), возможно, связаны с неоднородностью полученного в настоящей работе олигомера ИПАА, в котором присутствует около 25% низкомолекулярной, в том числе и циклической фракции, выходящей отдельным пиком на хроматограмме (рис. 2).

Для синтеза амфифильных сетчатых полимеров источником гидрофобных фрагментов служил полиэфирдиметакрилат, а гидрофильных – водорастворимые мономеры гидроксиэтилакрилата, гидроксиэтилметакрилата и ИПАА. При радикальной сополимеризации полиэфирдиметакрилата с указанными мономерами получены сетчатые полимеры, не растворимые в воде и в органических растворителях. Они, однако, хорошо набухают как в полярных, так и неполярных растворителях. Полученные сополимеры полиэфирдиметакрилата с акрилатами имеют явно выраженный пик плавления (~40°C), связанный с плавлением кристаллитов, образованных полиэфирными цепями КЛ.

Термодинамические и кинетические закономерности радикальной полимеризации акриламидных мономеров

На рис. 4 приведены типичные кинетические кривые тепловыделения при радикальной полимеризации МАА, ИПАА, ДЭАА, МЭАА и акриламида при иницировании пероксидом бензоила. Выделившееся при полимеризации суммарное тепло для указанных мономеров составляет 75–86 кДж/моль. В ИК-спектрах конечных продуктов радикальной полимеризации отсутствуют полосы 810 и 1656 см^{-1} , характерные для двойных связей в акриламидах, в то время как в спектрах ЯМР присутствуют сигналы протонов и атомов угле-

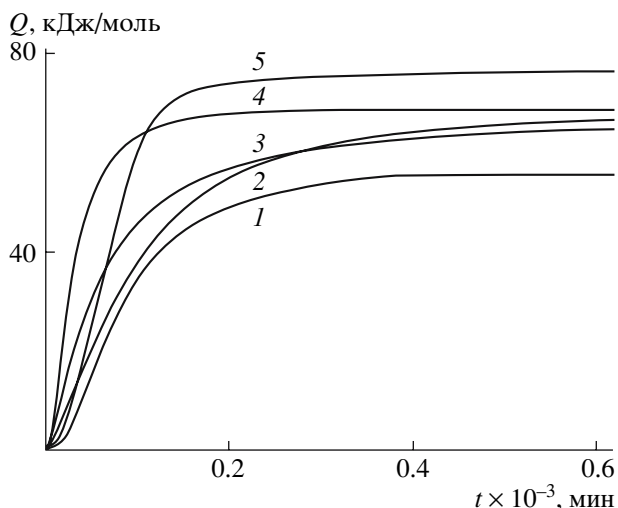


Рис. 4. Кривые тепловыделения при полимеризации акриламидных мономеров ДЭАА (1), ИПАА (2), акриламида (3), МАА (4) и МЭАА (5) под действием 2 мас. % пероксида бензоила в ДМФА (1) и в ТГФ (2–5) при 60°C.

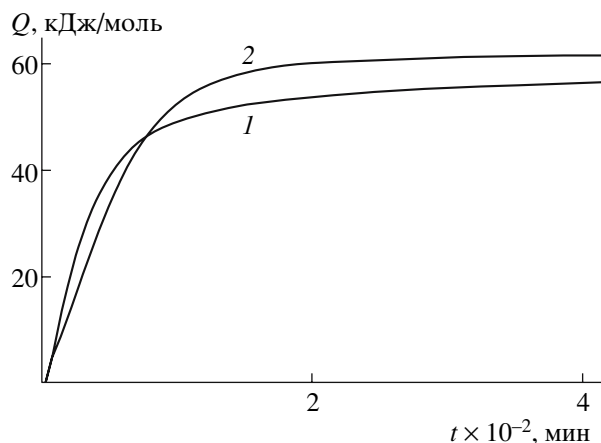


Рис. 5. Кривые тепловыделения при полимеризации акриламидных мономеров МЭАА (1) и ДЭАА (2) в воде под действием 0.2 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 40°C.

рода двойных связей $\text{CH}_2=\text{CH}-$. Наличие непрореагировавших двойных связей (анализ бромид-броматным методом) в продуктах полимеризации исследованных мономеров свидетельствует о глубине превращения 98–99%. Концентрация связей $\text{CH}_2=\text{CH}-$ в ИПАА составляет $(0.6-0.2) \times 10^{-3}$ моль/г, что согласуется с величиной степени полимеризации ИПАА, измеренной хроматографически. Полученные экспериментальные значения энтальпий радикальной полимеризации исследованных мономеров (табл. 2) близки к величинам энтальпий полимеризации акриламида (83 кДж/моль) и метакриламида (56.2 кДж/моль), опубликованным в литературе [24, 25].

Кинетические кривые тепловыделения при радикальной полимеризации МЭАА и ДЭАА, инициированной персульфатом аммония в воде, представлены на рис. 5. Наблюдаемые величины энтальпий полимеризации близки к значениям, полученным для процессов с инициированием с помощью пероксида бензоила (табл. 2). Было обнаружено, однако, что полимеризация ДЭМАА в растворе ДМФА или в массе под действием пероксида бензоила в интервале 65–90°C не протекает. Аналогичный результат получен и при полимеризации ДЭМАА под действием персульфата аммония в воде при 50–60°C. В этих же условиях не наблюдается полимеризация и мономера МЭМАА.

Зависимости приведенной начальной скорости полимеризации акриламидных мономеров $(w/M)_0$ от $[\text{I}]_0^{0.5}$ показаны на рис. 6, 7 и, согласно работе [26], описываются уравнением

$$(w/M)_0 = k_p(k_i/k_t)^{0.5} [\text{I}]_0^{0.5},$$

где k_p , k_i и k_t – константы скорости роста, иницирования и обрыва цепи соответственно, $[\text{I}]_0$ – исходная концентрация инициатора.

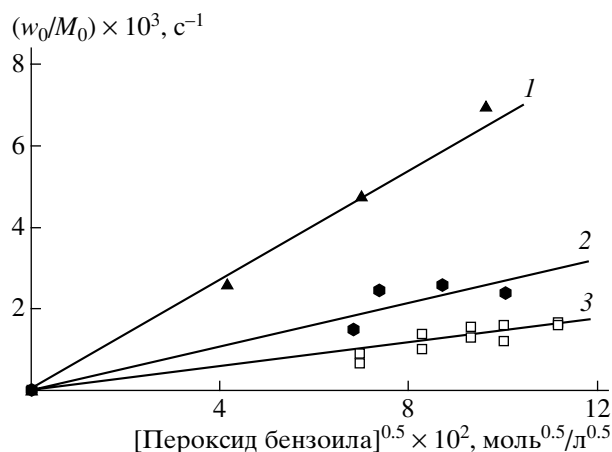


Рис. 6. Зависимость от концентрации пероксида бензоила приведенной начальной скорости полимеризации акриламидных мономеров МАА (1), акриламида (2), ИПАА (3) в растворе ТГФ при 60°C.

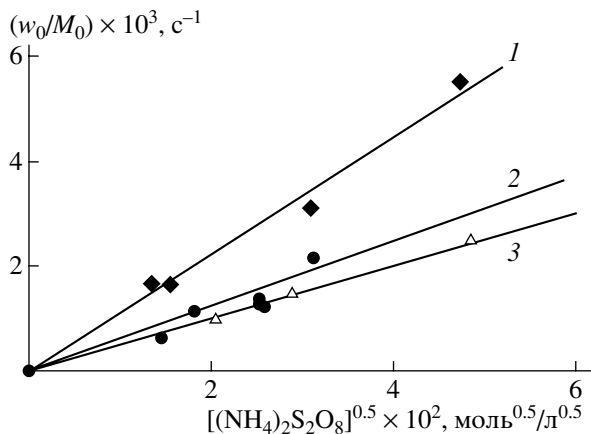


Рис. 7. Зависимость от концентрации персульфата аммония приведенной начальной скорости полимеризации акриламидных мономеров ДЭАА (1), акриламида (2) и МАА (3) в водном растворе при 40°C.

Эффективные константы скорости полимеризации исследованных акриламидных мономеров при 60°C, вычисленные по данным рис. 6 и 7, а также температуры плавления и стеклования соответствующих полимеров представлены в табл. 2. Полученные значения констант скорости хорошо согласуются с известными данными для алкилзамещенных акриламидов [27]. Видно, что реакционная способность исследованных акриламидных мономеров изменяется в ряду МАА > акриламид > МЭАА ≥ ИПАА ≥ ДЭАА ≫ ММАА. При этом эффективная константа скорости полимеризации ММАА почти в 5 раз ниже аналогичной величины для МАА, а ДЭМАА и МЭМАА, как было показано выше, вообще не удалось запolyмеризовать в условиях эксперимента. Таким образом, в соответствии с известными литературными данными [24, 25] реакционная способность изученных метакриламидных производных ниже, чем соответствующих мономеров, не имеющих метильного заместителя у α-углеродного атома двойной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schild H.G., Tirrell D.A. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1989. V. 30. № 2. P. 342.
- Галаев И.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
- Валуев И.Л., Обыденнова И.В., Сытов Г.А., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 716.
- Jeong B., Gutovska A. // Trends Biotechnol. 2002. V. 20. № 7. P. 305.
- Rozenberg B.A. // Progr. Polym. Sci. 2007 (in press).
- Giffin D.J. // Pat. 2508,717 USA. 1950.
- Strohalm J., Kopeček J. // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 70. S. 109.
- Mohamed M.M., Abd El-Hai F. // Mol. Catal., Chem. 2004. V. 211. P. 199.
- Mather B.D., Viswanathan K., Miller K.M., Long T.E. // Prog. Polym Sci. 2006. V. 31. P. 487.
- Liu M., Sibi M.P. // Tetrahedron. 2002. V. 58. P. 7991.
- Giffin D. Jones // Pat. 2.593,888 USA. 1952.
- Gunderson L.O., Grove M., Kerst H. // Pat. 3285,886 USA. 1966.
- Lachevsky A., Reikai E.D., Wischhoff E. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 276.
- Уокер Д.Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. С. 192.
- Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Сурков Н.Ф., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 952.
- Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 405.
- Методы анализа акрилатов и метакрилатов. Практическое руководство, М.: Химия, 1972.
- Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Сурков Н.Ф., Сулименков И.В., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1635.
- Розенберг Б.А. Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1389.
- Schild H.G., Tirrell D.I. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 4352.
- Panda A., Manohar S.B., Sabharwal S., Bhardwaj Y.K., Majali A.B. // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 58. P. 101.

22. Taylor L.D., Cerankovski L.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 11. P. 2551.
23. Afroze F., Nies E., Bergmans H. // J. Molec. Struct. 2000. V. 554. P. 55.
24. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 3. С. 610.
25. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопан Н.С. // Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. С. 319.
26. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
27. Ulbrich K., Koreček J. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. P. 183.

Synthesis and Free-Radical Polymerization of Water-Soluble Acrylamide Monomers

L. L. Gur'eva, A. I. Tkachuk, Ya. I. Estrin, B. A. Komarov,
E. A. Dzhavadyan, G. A. Estrina, L. M. Bogdanova, N. F. Surkov, and B. A. Rozenberg

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenov 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: rozen@icp.ac.ru*

Abstract—Water-soluble acrylamide monomers N-(hydroxymethyl)acrylamide, N-(hydroxymethyl)methacrylamide, N,N-diethanolacrylamide, N,N-diethanolmethacrylamide, N,N-methylethanolacrylamide, and N,N-methylethanolmethacrylamide have been synthesized and characterized. The kinetics and thermodynamics of the free-radical polymerization of these monomers and of the model compounds N-isopropylacrylamide and acrylamide have been studied by the methods of isothermal and scanning calorimetry. The structure, solubility of the said polymers in water and organic solvents have been investigated and their molecular-mass characteristics and temperatures of glass transition and melting have been examined by DSC, liquid chromatography, ¹H NMR and IR spectroscopy, and chemical analysis of functional groups. Hydrogels and amphiphilic network polymers based on acrylamide monomers have been prepared and characterized.

УДК 541(64+14):542.952

ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ НЕЗАТУХАЮЩЕЙ ФРОНТАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЖИДКИХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЯХ¹

© 2008 г. С. А. Чесноков*, В. М. Треушников**,
Ю. В. Чечет*, В. К. Черкасов*, О. Н. Мамышева*

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49

**Общество с ограниченной ответственностью
предприятие “Репер-НН”

603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 20.07.2007 г.

Показано, что для реализации в жидкой композиции фронтальной фотополимеризации по типу бегущей незатухающей волны необходимо использовать “просветляющиеся” за фронтом композиции, в которых гелеобразование начинается при минимальной глубине полимеризации, например на основе олигоэфир(мет)акрилатов. При использовании композиции, содержащей олигокарбонат-метакрилат и фотоиницирующую систему *o*-бензохинон–амин, экспериментально зафиксирована фронтальная фотополимеризация в слое толщиной более 100 мм. Показано, что границы конверсионных фронтов фотоинициатора и мономера двигаются вглубь слоя композиции синхронно. Установлено, что на первой стадии фронтальной полимеризации координата передней границы конверсионного фронта мономера h связана с временем облучения τ уравнением $h = A_1 \lg \tau - B$, а на второй – выражением $h = A_2 \tau - B$. Обнаружено, что толщина участка слоя композиции, где выполняется условие $h = A_1 \lg \tau - B$, равна ширине конверсионного фронта фотоинициатора и мономера. Предложено общее уравнение движения координаты конверсионной метки фотоинициатора в слое жидкой фотополимеризующейся композиции при незатухающей фронтальной фотополимеризации, описывающее результаты экспериментов.

В течение длительного времени отсутствовал должный интерес к реакциям радикальной фотополимеризации. Полагали, что в научном аспекте изучение такого типа процессов не может дать новых знаний о самой радикальной полимеризации, поскольку она не зависит от способа генерации свободных радикалов. К процессам фотополимеризации существовало скептическое отношение и в плане их практического применения, в частности при синтезе полимеров. Одной из причин такого отношения было убеждение, что свет из-за его поглощения не может проникать в среду на достаточно большие расстояния. Однако в последние годы отношение к этим реакциям стало

меняться. Теоретически были рассмотрены возможности проведения фотополимеризации в средах с неограниченно большой оптической плотностью по типу бегущей волны, в связи с чем в литературе появилось обозначение этих процессов как фронтальная фотополимеризация [1–3]. Разработаны методы фронтальной полимеризации, осуществляемые без воздействия света, в которых, в частности, движение фронта обусловлено неоднородным распределением ингибитора внутри образца [2] или диффузией мономера в полимерный гель [4]. Авторами [5] рассмотрена фронтальная фотополимеризация при постоянном коэффициенте экстинкции, что, однако, исключает распространение реакции на неограниченно большие расстояния. К настоящему времени фронтальной фотополимеризации посвящено достаточно много статей [1–3, 5, 6], но нет ни одной работы, в которой были бы описаны процесс и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32706 и 06-03-08186).

E-mail: sch@iomc.ras.ru (Чесноков Сергей Артурович).

условия его проведения, обеспечивающие движение волны полимеризации с постоянной скоростью (без затухания) на неограниченно большие расстояния. Возможность фотораспада ряда соединений по типу бегущей волны (например, фотоокисление дифенилантрацена в полимерной матрице [7]) не может служить утверждением, что по такому же принципу должна осуществляться и полимеризация различных мономеров. Актуальность проблемы определяется и тем, что метод фронтальной фотополимеризации стал находить применение в одностадийных способах изготовления полимерных оптических изделий [8], что ранее считали не осуществимым при обычных способах полимеризации из-за процессов усадки и тепловыделения.

Цель настоящей работы – определение необходимых условий для проведения фронтальной фотополимеризации по типу бегущей с постоянной скоростью волны в среде с неограниченно большой оптической плотностью и количественное сопоставление экспериментальных результатов с модельными представлениями о кинетике данного процесса.

Теоретическая часть

В наиболее общем случае при облучении среды монохроматическим светом с длиной волны λ для описания пространственного распределения фотоинициатора в ходе фотореакции можно использовать следующую систему уравнений [9]:

$$\frac{\partial C(h, \tau)}{\partial \tau} = \varepsilon_\lambda \phi C(h, \tau) E(h, \tau) - D_u \frac{\partial^2 C(h, \tau)}{\partial h^2} \quad (1)$$

$$\frac{\partial E(h, \tau)}{\partial \eta} = \ln 10 K_\lambda(h, \tau) E(h, \tau)$$

с начальными и граничным условиями:

$$C(h, 0) = C_0, \quad E(0, \tau) = E_0, \quad (2)$$

где $C(h, \tau)$ и $E(h, \tau)$ – концентрация фотоинициатора и интенсивность света в реакционной среде на расстоянии h от облучаемой поверхности в момент времени τ , ε_λ – мольный коэффициент экстинкции фотоинициатора при данной длине волны, ϕ – квантовый выход его фотопревращения, D_u – коэффициент диффузии фотоинициатора в реакционной среде, $K_\lambda(h, \tau)$ – коэффициент поглощения света реакционной средой на расстоянии h от

облучаемой поверхности в момент времени τ . Условия (2) предполагают, что до начала экспонирования фотоинициатор в среде распределен равномерно, а интенсивность света, падающего на поверхность реакционной среды, остается все время постоянной и равной E_0 . Для проведения фронтальной фотополимеризации по типу незатухающей бегущей волны идеальным решением представляется результат, который реализуется при выполнении трех условий [10].

1. По ходу реакции перераспределения фотоинициатора в результате его диффузии не наблюдается, т.е. $D_u = 0$.

2. Превращение фотоинициатора в конечный продукт происходит без образования долгоживущих промежуточных продуктов, т.е. величина коэффициента светопоглощения определяется уравнением

$$K_\lambda(h, \tau) = \left(\frac{1}{h_0}\right) \{D_\infty^\lambda + (D_0^\lambda - D_\infty^\lambda) \alpha(h, \tau)\},$$

в котором $\alpha(h, \tau) = \frac{C(h, \tau)}{C_0}$ – нормированная концентрация инициатора на толщине слоя h к моменту времени τ ; D_0^λ и D_∞^λ – оптическая плотность среды толщиной h_0 при длине волны λ , когда $\alpha(h, \tau) = 1$ и $\alpha(h, \tau) = 0$ соответственно.

3. При разложении фотоинициатора в среде образуются продукты, которые не поглощают свет с длиной волны λ , т.е. $D_\infty^\lambda / D_0^\lambda = 0$.

В случае реальных систем, особенно при использовании жидких мономеров, $D_u \neq 0$. В работе [8] показано, что при выполнении перечисленных выше условий 2 и 3 диффузионной составляющей в системе (1) можно пренебречь, если экспонирование реакционной смеси производить светом с интенсивностью, превышающей критическую величину $E_{кр}$, в соответствии с неравенством

$$E_0 \geq \frac{D_u \varepsilon_\lambda C_0^2}{4\phi} = E_{кр}$$

Это принципиально важное условие, которое необходимо учитывать при реализации фронтальной полимеризации. При выполнении пере-

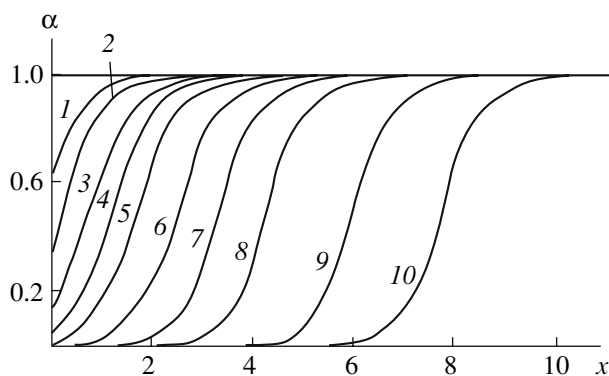


Рис. 1. Теоретические зависимости $\alpha(h, \tau)$, рассчитанные по уравнению (3). Время $t = 0.5$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), 8 (7), 10 (8), 14 (9) и 18 (10). Горизонтальная линия $\alpha = 1.0$ соответствует $t = 0$.

численных выше условий решением системы уравнений (1) является выражение

$$\alpha(h, \tau) = \{1 - [1 - \exp(\varepsilon_\lambda \varphi E_0 \tau)] \times 10^{-x}\}^{-1} \quad (3)$$

($x = \varepsilon_\lambda C_0 h$).

Графическое представление данного результата приведено на рис. 1, где учтено, что $t = \varepsilon_\lambda \varphi E_0 \tau$ (горизонтальная линия при $\alpha = 1$ отвечает начальному состоянию, когда $t = 0$). Из данного решения видно, что фотохимическая реакция при указанных выше условиях проходит по типу движущегося фронта. Если задать некоторое фиксированное значение степени превращения фотоинициатора – “метку” $\alpha^* = \alpha(h, \tau)$, то из уравнения (3) можно получить выражение для толщины реакционного слоя, на которой к моменту времени τ конверсия инициатора становится равной $\alpha = \alpha^*$

$$h = \left(\frac{1}{\varepsilon_\lambda C_0 \ln 10} \right) \times \left\{ \ln[\exp(\varepsilon_\lambda \varphi E_0 \tau) - 1] - \ln \left[\frac{1 - \alpha^*}{\alpha^*} \right] \right\} \quad (4)$$

При малых временах экспонирования (начальный период реакции) кинетическая кривая должна описываться уравнением

$$h = \left(\frac{1}{\varepsilon_\lambda C_0 \ln 10} \right) \times \left\{ \ln(\varepsilon_\lambda \varphi E_0 \tau) - \ln \left[\frac{1 - \alpha^*}{\alpha^*} \right] \right\} \quad (5)$$

или $h = A_1 \ln \tau - B$.

При больших временах ($\varepsilon_\lambda \varphi E_0 \tau \gg 1$) выражение (4) приобретает вид

$$h = \left(\frac{1}{\varepsilon_\lambda C_0 \ln 10} \right) \left\{ \varepsilon_\lambda \varphi E_0 \tau - \ln \left[\frac{1 - \alpha^*}{\alpha^*} \right] \right\} \quad (6)$$

или $h = A_2 \ln \tau - B$.

Уравнения (4), (5) и (6) отражают кинетику движения фронта фотохимической реакции превращения фотоинициатора. Из последнего следует, что при ($\varepsilon_\lambda \varphi E_0 \tau \gg 1$) фронт движется с постоянной скоростью ω , равной

$$\omega = \frac{\varphi E_0}{C_0 \ln 10} \quad (7)$$

Заметим, что при этом скорость движения не зависит от мольного коэффициента экстинкции фотоинициатора. Подобное выражение получено в работах [2, 3], в соответствии с которым $\omega = \frac{\varphi E_0}{C_0}$. Различие в безразмерном коэффициенте пропорциональности связано с тем, что авторы [2, 3] не учли общепринятой записи уравнения Бугера. При $D_\infty^\lambda / D_0^\lambda > 0$ скорость движения фронта замедляется с увеличением времени экспонирования в тем большей степени, чем больше данное отношение [11].

Таким образом, путь, который проходит фронт конверсии фотоинициатора, должен включать в себя два участка: на первом координата конверсионной “метки” h должна иметь логарифмическую зависимость от времени облучения $h = f(\ln \tau)$; на втором зависимость h от времени облучения τ должна быть прямо пропорциональной. Ширина фронта Δh будет задаваться уравнением

$$\begin{aligned} \Delta h &= h(\alpha^* \approx 1) - h(\alpha^* \approx 0) = \\ &= h^{(1-\delta)} - h^\delta = \frac{2 \ln \left[\frac{(1-\delta)}{\delta} \right]}{\varepsilon_\lambda C_0 \ln 10}, \end{aligned} \quad (8)$$

где δ – некоторая относительная погрешность в оценке величины α , зависящая от метода ее определения. Для спектрофотометрических исследований обычно эта величина находится в пределах

2–4%. Из уравнения (8) следует, что ширина фронта реакции определяется мольным коэффициентом экстинкции и концентрацией фотоинициатора: чем они больше, тем более узким фронтом идет процесс. На рис. 1 видно, что независимо от величины t основные изменения α происходят в интервале значений x , равном трем. Например, для кривой b величина α меняется от 0.03 до 0.97 при движении по координате x от 1.2 до 4.2. Фактически x соответствует оптической плотности среды, следовательно, ширина фронта реакции Δh приблизительно равна

$$\Delta h \approx \frac{3}{\epsilon_{\lambda} C_0}, \quad (9)$$

что соответствует выражению (8) со значением $\delta \approx 0.02$. Этой же величине отвечает глубина проникновения фронта фотохимической реакции на начальной стадии до установления режима равномерного движения фронта фотохимической реакции. Данная зона фактически ограничивается толщиной слоя, в которой за счет поглощения света фотоинициатором интенсивность света уменьшается в 1000 раз.

Очевидно, что при фотополимеризации конверсионная волна мономера вторична по отношению к конверсионной волне фотоинициатора. В то же время необходимым условием возникновения конверсионной волны фотоинициатора является отсутствие его диффузии в зоне реакции. Для жидкой фотополимеризующейся композиции это означает, что некоторое начальное фотопревращение инициатора должно приводить к резкому нарастанию вязкости (в пределе – к потере текучести) полимеризующейся среды. Иными словами, чтобы фронтальная фотополимеризация развивалась по механизму бегущей волны, конверсионные волны фотоинициатора и мономера должны распространяться синхронно. А именно, граница конверсионного фронта мономера будет двигаться вместе с границей конверсионного фронта фотоинициатора с минимальным запаздыванием от нее. Следовательно, уравнения (4), (5) и (6) должны описывать движение конверсионных меток и фотоинициатора, и мономера. С учетом определения пороговой светочувствительности фотополимеризующейся композиции ($S_{\text{пор}}^{\lambda}$) [10, 12] требование синхронности выполняется, если

$$S_{\text{пор}}^{\lambda} E_0 \geq \frac{\omega}{\Delta h} = \frac{\epsilon_{\lambda} \phi E_0}{3 \ln 10} \quad (10)$$

Здесь учли полученное выше выражение для величин ω и Δh . Данное неравенство можно переписать в следующем виде:

$$\frac{S_{\text{пор}}^{\lambda}}{\epsilon_{\lambda} \phi} \geq \frac{1}{3 \ln 10} \quad (11)$$

С точки зрения классической теории радикальной полимеризации это неравенство невыполнимо. Действительно, для стационарного решения протекания реакции полимеризации, когда скорость инициирования равна скорости обрыва цепи, пороговая светочувствительность определяется выражением [12]

$$S_{\text{пор}}^{\lambda} \geq - \frac{\epsilon_{\lambda} \phi}{\ln \left(1 - \frac{\alpha_k (\epsilon_{\lambda} \phi E_0 k_0)^{1/2}}{\bar{n} k_p (C_0)^{1/2}} \right)}, \quad (12)$$

где k_p и k_0 – константы скорости реакции роста цепи полимеризации и ее обрыва; \bar{n} – число свободных радикалов, образующихся при распаде фотоинициатора, способных вести полимеризацию; α_k – степень полимеризации мономера, определяющая завершенность процесса полимеризации (в идеале $\alpha_k = 1$). Принципиальное ограничение связано с тем, что нельзя использовать свет с интенсивностью, большей некоторого предельного значения. При $E_0 \geq \frac{n^2 k_p^2 C_0}{\alpha_k^2 \epsilon_{\lambda} \phi k_0}$, соотношение (12) те-

ряет физический смысл, что исключает возможность достижения требуемой степени конверсии мономера α_k . Отметим, что предельно достижимая степень конверсии мономера для таких систем обратно пропорциональна $(E_0)^{1/2}$, т.е. при $E_0 \rightarrow \infty$ степень конверсии мономера стремится к нулю. Указанное ограничение носит общий характер. Полимеризацию таких мономеров, как ММА, БМА и многих других, можно инициировать фотоинициаторами, генерирующими свободные радикалы по реакции Нориша типа I [13] (например, эфирами бензоина). Достаточную высокую степень конверсии мономера удается достичь только при чрезвычайно низкой освещенности образца, обеспечивающей полимеризацию в течение нескольких часов. Увеличение интен-

сивности света всегда приводит к уменьшению предельно достижимой степени конверсии мономера при сколь угодно больших временах облучения. Однако используемые в полиграфии, производстве печатных плат, стереолитографии фотополимеризующиеся композиции такими ограничениями не обладают. Нет ограничений к осуществлению их полимеризации в течение нескольких секунд или долей секунды за счет повышения интенсивности света. Эти данные показывают, что кроме стационарного режима протекания реакции полимеризации возможны и другие, с другими закономерностями. В соответствии с выражением (12) для быстропротекающих процессов, в том числе и для фронтальной фотополимеризации по типу незатухающей бегущей волны, необходимы композиции, полимеризация в которых проходит по “безобрывному” механизму, т.е. когда $k_0 \rightarrow 0$ (этот вариант полимеризации обычно рассматривают при объяснении гелевого эффекта). В связи с указанным логично для такого типа задач иметь системы, в которых гелевый эффект начинается сразу с началом полимеризации. Последнее имеет место в случае некоторых мономеров с достаточно большим молекулярным размером, например олигоэфир(мет)акрилатов [14].

Другой серьезный вопрос в реализации фронтальной фотополимеризации по типу бегущей незатухающей волны – это вопрос о выборе фотоинициаторов, связанный с выполнением условия $D_\infty^\lambda / D_0^\lambda = 0$. Оно касается не только фотоинициатора, но и всей композиции в целом. Свет с длиной волны λ должен поглощать только фотоинициатор: ни мономер, ни продукты фотопревращения инициатора, ни случайные примеси в мономере не должны поглощать свет с данной длиной волны. По чисто техническим причинам такой вариант легче реализовать при облучении светом с длиной волны в видимом диапазоне (400–750 нм). Фотоинициаторов, генерирующих свободные радикалы по реакции Нориша типа I и чувствительных в данном спектральном диапазоне, нет. Такими свойствами обладают дикетоны, в частности *o*-хиноны, способные генерировать свободные радикалы по реакции фотовосстановления в присутствии подходящих доноров водорода (соинициаторов, обычно третичных аминов). Однако известно, что хиноны являются и ингиби-

торами радикальной полимеризации [15]. Для данных систем значение пороговой светочувствительности определяется выражением [11]

$$S_{\text{пор}}^\lambda = -\frac{\varepsilon_\lambda \Phi}{\ln\left(1 - \frac{\alpha_k k_x}{\bar{n} k_p}\right)}, \quad (13)$$

где k_x – константа скорости реакции растущего полимерного радикала с *o*-хиноном. Из приведенной формулы следует, что, если $k_x \gg k_p$ (типичный случай ингибитора), то никакой полимеризации не может быть. В случае применения таких мономеров, как ММА, при использовании фотоиницирующих систем на основе *o*-хинонов в заметной степени полимеризации мономера не происходит. Какой выход из создавшейся ситуации? Как и при анализе уравнения (12), необходимо допустить, что для фронтальной фотополимеризации нужны системы, в которых $k_x \rightarrow 0$ (или $k_x \ll k_p$). Если резкое уменьшение k_0 в реакции квадратичного обрыва цепи полимеризации с ограничением молекулярной подвижности при гелевом эффекте не вызывает возражений, то сведений о возможности подобной ситуации для реакции обрыва на ингибиторе в литературе нет. Известно явление нивелировки реакционной способности, связанное с ограничением молекулярной подвижности, которое могло бы объяснить стремление k_x к k_p , т.е. достижение условия $k_x \approx k_p$ [15]. Тем не менее мы полагаем, что условие $k_x \ll k_p$ может быть достигнуто, в противном случае фотополимеризация, например, олигоэфир(мет)акрилатов [14] не имела бы места. Есть общая закономерность, что с ограничением молекулярной подвижности константы скоростей всех химических реакций уменьшаются (явление остановки химических реакций) [15]. Это уменьшение может составлять $10^{1.5}$ – 10^{12} раз (в меньшей степени для медленно проходящих реакций, в большей степени для быстропротекающих). Можно предположить, что по мере увеличения ограничений на молекулярную подвижность в случае различных реагентов остановка химических реакций начинается не одновременно. Если представить, что можно найти область по подвижности, которая обеспечивает остановку реакции ингибитора с растущим радикалом, но сохраняет еще без изменений скорость реакции роста цепи, то это может дать необходимое условие $k_x \ll k_p$. Возможность по-

добных ситуаций показана в работе [17]. Для объяснения такого типа феноменов могут быть использованы представления, описанные в работе [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с изложенными выше условиями реализации в слое жидкой композиции фронтальной фотополимеризации по типу бегущей незатухающей волны была подобрана композиция следующего состава. В качестве мономера использовали α,ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтилен)окси (ОКМ-2), в качестве фотоинициатора – замещенный *o*-бензохинон (БХ) в сочетании с соинициатором диметил-изопропаноламином (ДМПА). Характерные особенности мономера и иницирующей системы заключаются в следующем. При полимеризации олигоэфиракрилатов гель-эффект и потеря текучести (или отверждение) полимеризующейся среды наступает на начальной стадии реакции при $\Gamma \sim 1\%$ [14]. Полимеризация ОКМ-2 в присутствии БХ и третичного амина в ОКМ-2 инициируется видимым светом [19] за счет наличия в электронном спектре поглощения БХ двух полос, располагающихся в синем и красном диапазонах спектра (максимумы в области 400 и 600 нм). Облучение композиции светом, проходящим через светофильтр ЖС-16, позволяет инициировать полимеризацию излучением $\lambda > 500$ нм только по длинноволновой полосе поглощения хинона. Иницирующие радикалы генерируются в реакции фотовосстановления хинона, которая приводит к образованию бесцветных продуктов [20]. Таким образом, в ходе реакции заподимеризовавшийся слой композиции становится прозрачным к активному излучению и не препятствует иницированию процесса в следующем слое композиции и так далее.

Эксперимент, иллюстрирующий фронтальную фотополимеризацию в изучаемой композиции, основан на регистрации эффекта тепловыделения, сопровождающего полимеризацию метакрилатов. В реактор – металлическую трубку длиной 150 мм и внутренним диаметром 15 мм, герметично закрытую с одного конца бесцветным силикатным стеклом и изогнутую с друго-

го конца под углом 90° , были вмонтированы семь термопар. Первая отстояла от стекла на расстоянии 15 мм; интервал между всеми термопарами по длине трубки также составлял 15 мм. В установленный горизонтально реактор помещали композицию ($[БХ] = 2.8 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2), толщина слоя композиции составила 120 мм. Экспонирование проводили снизу через стекло излучением лампы КГМ-24-250 при освещенности 60 кЛк. Параллельность светового потока обеспечивали двумя диафрагмами с отверстиями диаметром 15 мм, расположенными на расстоянии 80 мм друг от друга. Полученные с помощью термопар зависимости температуры фотополимеризующейся среды от времени облучения $T = f(\tau)$ вместе со схемой, поясняющей эксперимент, приведены на рис. 2.

Кривая 1 показывает динамику изменения температуры, регистрируемую первой термопарой в точке, имеющей координату по толщине слоя композиции $h = 15$ мм. Видно, что через 16 с после начала облучения происходит резкий подъем температуры. При этом в более глубоких участках слоя никаких изменений температуры не наблюдается. Вторая термопара, установленная на толщине слоя $h = 30$ мм, регистрирует подъем температуры через 24 с после начала экспонирования и т.д. При $h = 105$ мм (седьмая термопара) период индукции процесса, приводящего к подъему температуры, составляет 210 с. Отдельными экспериментами установлено, что через 16 с экспонирования толщина фотоотвержденного (потерявшего текучесть) слоя композиции равна 15 мм; в остальной части реактора композиция остается жидкой. При облучении реактора в течение 210 с толщина фотоотвержденного слоя $h = 105$ мм. Следовательно, подъем температуры, последовательно регистрируемый каждой термопарой, связан с реакцией полимеризации ОКМ-2, развивающейся в зоне нахождения данной термопары. Период индукции реакции τ_{ind} равен времени прохождения сквозь слой композиции толщиной h передней границы конверсионного фронта полимер-мономер, а именно, полимеризации ОКМ-2 до конверсии, при которой происходит гелеобразование ($\Gamma \sim 1\%$). Гелеобразование композиции можно взять за конверсион-

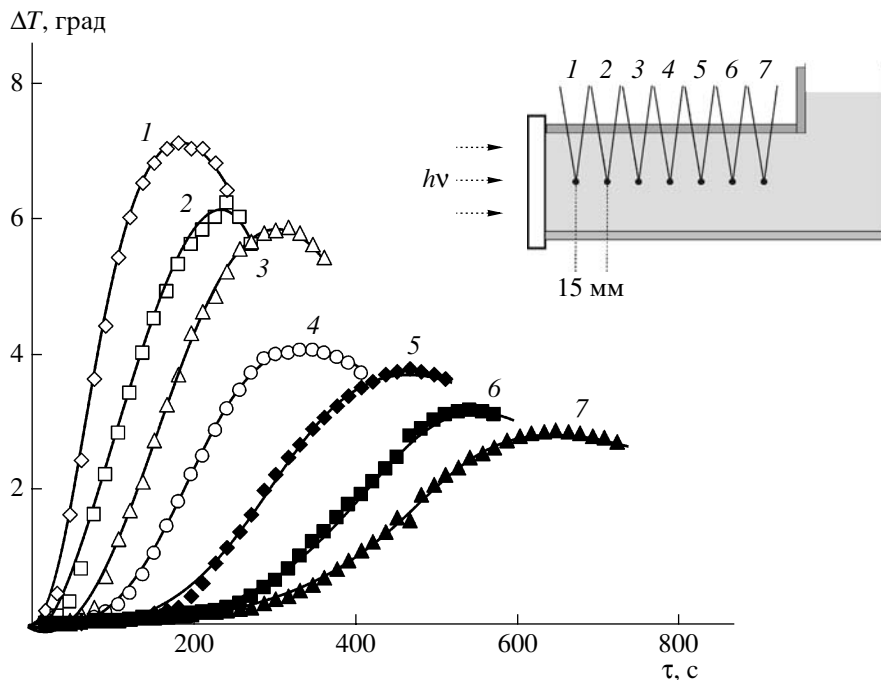


Рис. 2. Иллюстрация эксперимента по регистрации тепловыделения на разных участках слоя композиции ($[БХ] = 2.8 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2) при облучении светом $I = 60$ кЛк с помощью термопар, установленных в объеме композиции. Пояснения в тексте. Номера кривых соответствует номерам термопар.

ную метку мономера, что соответствует нормированной концентрации мономера $\alpha_{\text{мон}}^* = 0.99$.

Как следует из описания эксперимента, координата $\alpha_{\text{мон}}^* = 0.99$ в слое композиции равна тол-

щине запolyмеризовавшегося слоя композиции h . В соответствии с этим зависимость h от времени облучения τ исследовали по-другому. В установленный вертикально реактор – металлическую трубу диаметром 15 мм, герметично закрытую с одного конца силикатным стеклом, заливали композицию и экспонировали параллельным световым потоком освещенностью 60 кЛк через светофильтр ЖС-16 ($\lambda > 500$ нм) в течение времени τ . После этого удаляли из реактора незаполимеризовавшуюся композицию и измеряли толщину полимерного слоя h .

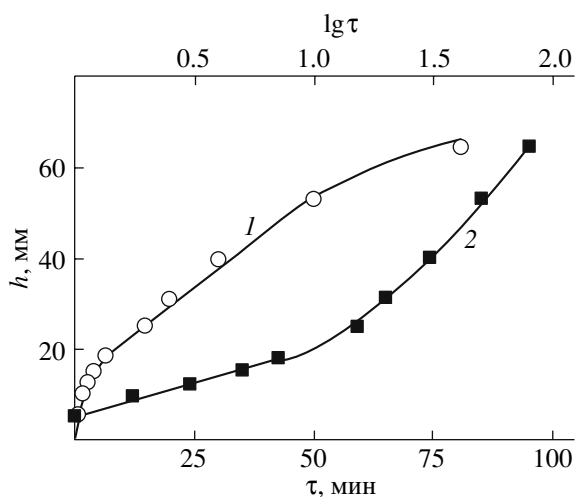


Рис. 3. Зависимости толщины запolyмеризовавшегося слоя композиции ОКМ-2, $[БХ] = 2.8 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л от времени облучения τ (1) и $\lg \tau$ (2).

На рис. 3 приведены экспериментальные результаты (композиция $[БХ] = 2.8 \times 10^{-2}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2) в виде зависимостей $h = f(\tau)$ (кривая 1) и $h = h(\lg \tau)$ (кривая 2). Из кинетической кривой 1 видно, что в ходе реакции скорость нарастания толщины отвержденного слоя h (или скорость движения границы конверсионного фронта мономера $\alpha_{\text{мон}}^*$) претерпевает ряд эволюций. В начальный момент реакции она максимальна и затем постепенно уменьшается до прохождения границы фронта вглубь слоя композиции на 20 мм. После этого скорость дви-

жения фронта становится постоянной и не меняется до $h \sim 55$ мм. При $h > 55$ мм движение границы фронта полимеризации замедляется. Конверсию инициатора, необходимую для достижения $\alpha_{\text{мон}}^*$, определяли следующим образом. Исследуемую композицию помещали в спектрофотометрическую кювету $l = 5$ мм и облучали светом различной интенсивности (60, 30 и 6 кЛк) через светофильтр ЖС-16. Уменьшение интенсивности излучения имитировало аналогичный эффект, имеющий место в слое композиции по мере увеличения толщины слоя. Изменение концентрации инициатора регистрировали спектрофотометрически по убыли полосы поглощения инициатора $\lambda_{\text{max}} \sim 600$ нм. Установлено, что независимо от интенсивности падающего излучения эффект гелеобразования в исследуемой композиции возникает при уменьшении концентрации инициатора на 6%. Таким образом, гелеобразование композиции в любой “точке” слоя независимо от h наступает при одной и той же степени превращения фотоинициатора в данной “точке”. Для исследуемой композиции $\alpha_{\text{мон}}^* = 0.99$ соответствует нормированной концентрации инициатора α_i , равной 0.94, которую можно принять за “метку” фотоинициатора $\alpha_i^* = 0.94$ (композиция [БХ] = 2.8×10^{-2} моль/л, [ДМПА] = 4.31×10^{-1} моль/л, ОКМ-2). Из этого следует, что движение передних границ конверсионных фронтов инициатора и мономера синхронизировано, поэтому математические уравнения, описывающие движение “метки” конверсионного фронта фотоинициатора (4)–(6), должны выполняться и для движения конверсионного фронта мономера. Тогда в соответствии с уравнениями (5) и (6) на некоторой начальной стадии процесса будет соблюдаться зависимость $h \sim \lg \tau$, а при больших временах облучения толщина фотоотвержденного слоя композиции h должна быть прямо пропорциональна τ . Справедливость этого вывода подтверждается результатами эксперимента, приведенными на рис. 3. Начальный участок кинетической кривой 1 , соответствующий значениям $h < 20$ мм, спрямляется в координатах $h - \lg \tau$ (кривая 2). При $h \geq 20$ мм линейной является зависимость $h = f(\tau)$. При $h > 55$ мм движение конверсионного фронта мономера замедляется, что, по-видимому, связано со световыми потерями (светорассеяние, расходямость светового потока).

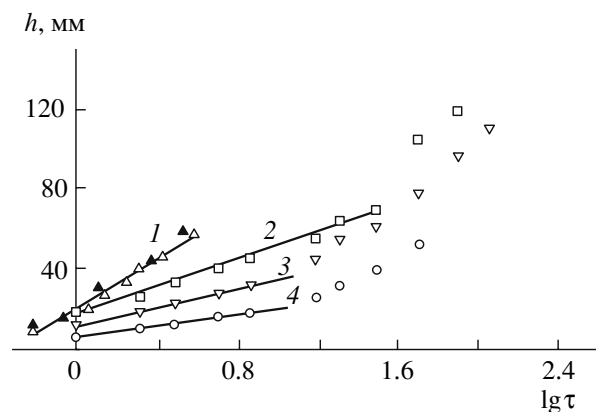


Рис. 4. Зависимость толщины фотоотвержденного слоя композиции от логарифма времени облучения при [БХ] = 2.8×10^{-3} (1), 7.0×10^{-3} (2), 1.4×10^{-2} (3) и 2.8×10^{-2} моль/л (4). Темные точки – данные, полученные по τ_{ind} ; ОКМ-2, [ДМПА] = 4.31×10^{-1} моль/л.

Аналогичный характер носят зависимости $h = f(\tau)$ для композиций с другими величинами концентрации инициатора: 2.8×10^{-3} , 7.0×10^{-3} и 1.4×10^{-2} моль/л ([ДМПА] = 4.31×10^{-1} моль/л, ОКМ-2). Для композиции, содержащей [БХ] = 2.8×10^{-3} моль/л, значение h определялось также и по величине τ_{ind} . На рис. 4 видно, что для всех составов на начальном этапе реакции зависимости $h = f(\lg \tau)$ являются линейными. Это соотношение нарушается при некотором значении толщины фотоотвержденного слоя полимера h' . Характерно, что в каждом случае величина h' близка к толщине слоя исходной композиции, имеющей оптическую плотность $D = 3$ ($h_{D=3}$). Так, для композиции с [БХ] = 7.0×10^{-3} моль/л (рис. 4, кривая 2) расчетное значение $h_{D=3}$ составляет 72 мм, а экспериментальная величина $h' \sim 70$ мм. При [БХ] = 1.4×10^{-2} моль/л (рис. 4, кривая 3) $h_{D=3} = 36$ мм, значение $h' \sim 35$ мм; при [БХ] = 2.8×10^{-2} моль/л (рис. 3, кривая 2) $h_{D=3} = 18$ мм, наблюдаемая величина $h' \sim 20$ мм. Необходимо отметить, что прямая 1 на рис. 4 построена по данным, полученным и по периодам индукции, и по времени, необходимому для гелеобразования композиции: оба способа определения координаты h приводят к схожим результатам.

Эти эксперименты доказывают синхронность движения границ конверсионных фронтов фотоинициатора и мономера при фотополимеризации исследуемых композиций, однако не дают инфор-

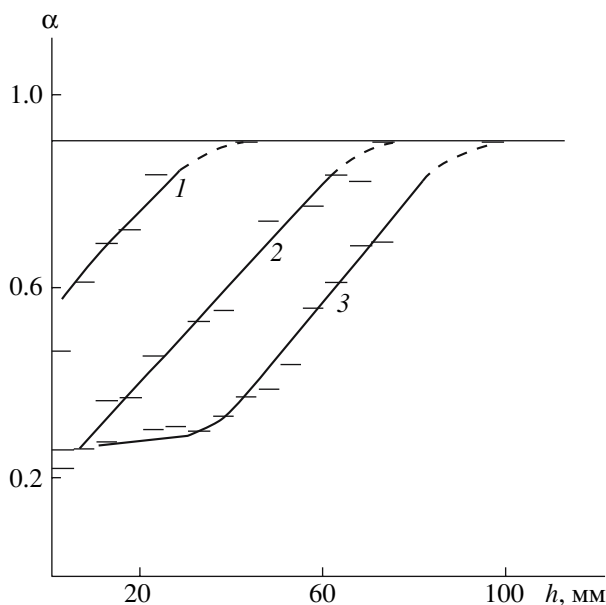


Рис. 5. Изменение нормированной концентрации фотоинициатора α по толщине фотоотверждаемого слоя композиции h при времени облучения 5 (1), 30 (2) и 50 мин (3). $[BX] = 7.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2.

мации о ширине конверсионных фронтов реагентов. Образцы, по которым определяли зависимость h от τ , представляют собой полимерные стержни различной длины диаметром 15 мм. Для каждого стержня наблюдается уменьшение жесткости полимера и усиление его окраски (за счет невыработавшегося инициатора) в направлении движения фронта фотополимеризации. Если стержень разделить на части и измерить в каждой из них остаточную концентрацию мономера и инициатора, то в координатах $\alpha_{\text{мон}}-h$ или α_i-h можно построить соответствующий профиль конверсионной волны реагента (мономера или инициатора) в фотоотвержденном слое композиции на время реакции τ и определить ширину фронта реакции. Поскольку точное определение содержания мономера в трехмерном ПОКМ-2 невозможно, нами исследовано только распределение инициатора по толщине полимерного слоя. Конверсию фотоинициатора изучали в полимерных образцах, полученных из композиции $[BX] = 7.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2. Каждый образец разделяли с интервалом 5 мм на “срезы” и определяли поглощение каждого “среза” D на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения инициатора $\lambda \sim 600$ нм (в качестве иммерсионной жидкости

использовали ОКМ-2). Таким образом, было получено распределение концентрации инициатора по толщине слоя полимера с шагом 5 мм, возникшее в ходе облучения композиции за 5, 30 и 50 мин. Нормированную концентрацию фотоинициатора α для каждого среза n рассчитывали по формуле $\alpha = [BX]_n/[BX]_0$. В графическом виде полученные результаты представлены на рис. 5. Так как величину α усредняли на слой полимера толщиной 5 мм, экспериментальные данные приведены в виде линий, соответствующих интервалам $h = 5$ мм. По описанной выше методике для данной композиции была определена конверсия инициатора, при которой начиналось гелеобразование композиции. Она составила 10%, откуда $\alpha_i^* = 0.9$.

При $\tau = 5$ мин (кривая 1) общая толщина слоя полимера равна 40 мм. Начало линии при $\alpha = 0.9$ обозначает общую толщину фотоотвержденного слоя композиции или координату конверсионных меток реагентов α_i^* и $\alpha_{\text{мон}}^*$. При $\tau = 30$ мин (кривая 2) общая толщина слоя полимера увеличивается до 70 мм и величина α достигает минимального значения $\alpha \sim 0.25$ на первых 5 мм слоя. С ростом τ до 50 мин (кривая 3) на зависимости $\alpha = f(h)$ появляется плато: конверсия инициатора на первых 25 мм максимальна и до значений $h \sim 25$ мм остается постоянной ($\alpha \sim 0.25$). При $h > 25$ мм концентрация инициатора в слое полимера монотонно увеличивается. Общая толщина слоя полимера равна 95 мм. Кривые 1 и 2 иллюстрируют возникновение и формирование конверсионного фронта (или конверсионной волны) фотоинициатора, а кривая 3 – движение фронта в полимеризующейся композиции. Из кривых 2 и 3 следует, что ширина фронта $\Delta h \sim 70$ мм.

Сопоставление результатов исследования движения конверсионных фронтов мономера (рис. 4, кривая 2) и фотоинициатора (рис. 5) для композиции $[BX] = 7.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $[ДМПА] = 4.31 \times 10^{-1}$ моль/л, ОКМ-2 показывает следующее. Толщина слоя композиции, на которой развивается начальный этап движения фронта мономера, где зависимость $h = f(\lg \tau)$ является линейной ($h' \sim 70$ мм), равна ширине конверсионного фронта фотоинициатора $\Delta h \sim 70$ мм. Кроме того, время формирования конверсионной волны фотоинициатора совпадает с временем сохранения

линейной зависимости между h и $\lg \tau$ (рис. 4, кривая 2). Отсюда можно утверждать, что начальная стадия реакции, на которой координаты конверсионных меток инициатора и мономера описываются уравнением (6) $h = f(\lg \tau)$, заключается в одновременном формировании конверсионных фронтов инициатора и мономера. На второй стадии реакции сформировавшиеся конверсионные фронты реагентов двигаются с постоянной скоростью (рис. 3, кривая 1) по типу незатухающей бегущей волны.

Природа параметра $h_{D=3}$ непосредственно вытекает из уравнения (3) и рис. 1. Уравнение (3) справедливо только для сред, в которых отсутствует диффузия реагентов. В этом плане важно соотношение скорости движения фронта реакции и скорости диффузионного потока реагентов. При интенсивности иницирующего излучения меньшей критической $E_0 < E_{кр}$ фотополимеризация идти не должна. Для композиции [БХ] = 7.0×10^{-3} моль/л, [ДМПА] = 4.31×10^{-1} моль/л, ОКМ-2 экспериментально установлено, что свет, интенсивность которого равна 60 Лк (в 1000 раз меньше, чем в описанных выше экспериментах), не иницирует полимеризацию. По-видимому, для данных композиций и условий полимеризации величина $E_{кр}$ близка к 60 Лк. Отсюда ширина конверсионного фронта мономера ограничивается толщиной слоя композиции, в котором интенсивность светового потока превышает $E_{кр} \approx 60$ Лк и численно равна $h_{D=3}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 11. С. 807.
2. Иванов В.В., Смирнов Б.Р. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 3. С. 360.
3. Иванов В.В., Пуцаева Л.М., Рытов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1813.
4. Иванов В.В., Стегно Е.В., Мельников В.П., Пуцаева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1733.
5. Иванов В.В., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1064.
6. Cabral J.T., Douglas J.F. // Polymer. 2005. V. 46. № 12. P. 4230.
7. Иванов В.В., Рытов Б.А., Иванов В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 5.
8. Fedorov S.N., Linnik L.F., Treushnikov V.M. // Pat. 5725576, 5833890 USA. 1998.
9. Треушников В.М., Олейник А.В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1991. Т. 35. № 3. С. 189.
10. Треушников В.М., Чередник В.И., Олейник А.В. // Вестн. Нижегородского гос. ун-та. им. Н.И. Лобачевского. Материалы, процессы и технологии электронной техники. Н. Новгород, 1994. С. 5.
11. Треушников В.М., Зеленцов Н.В., Олейник А.В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1987. Т. 32. № 4. С. 308.
12. Треушников В.М. // Сб. Тр. 1 Междунар. науч.-практич. конф. "Современные полимерные материалы в медицине и медицинской технике". Санкт-Петербург, 2005. С. 73.
13. Бартлон Дж., Койл Дж. // Возбужденные состояния в органической химии. М.: Химия, 1978.
14. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. // Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
15. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
16. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.П. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
17. Треушников В.М., Есин С.А., Зуева Т.А., Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Янин А.М., Семенова О.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 1973.
18. Треушников В.М., Зеленцов Н.В., Олейник А.В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33. № 2. С. 146.
19. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2258.
20. Абакумов Г.А., Чесноков С.А., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 3. С. 773.

General Conditions and Experimental Design of Sustained Frontal Photopolymerization in Photopolymerizable Liquid Compositions

S. A. Chesnokov^a, V. M. Treushnikov^b, Yu. V. Chechet^a,
V. K. Cherkasov^a, and O. N. Mamysheva^a

^a Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b OOO Reper-NN,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603022 Russia
e-mail: sch@ioms.ras.ru

Abstract—It was shown that, in order to accomplish frontal photopolymerization in the mode of self-sustained travelling wave, it is necessary to use compositions that are optically transparent behind the front and experience the onset of gelling at a minimal degree of polymerization, e.g., systems based on oligoether (meth)acrylates. With the use of a composition containing oligocarbonate methacrylate and the *o*-benzoquinone–amine photoinitiator system, frontal photopolymerization in a layer of more than 100 mm thickness was experimentally revealed. It was shown that the photoinitiator and monomer conversion fronts synchronously propagate into the layer. It was found that the coordinate of the leading edge of the monomer conversion front h is related to the irradiated time τ by the equations $h = A_1 \lg \tau - B$ and $h = A_2 \tau - B$ at the first and the second step of frontal polymerization, respectively. It was found that the thickness of the area of the formulation layer in which the condition $h = A_1 \lg \tau - B$ is fulfilled is equal to the width of the photoinitiator and monomer conversion front. A general equation of motion of the coordinate of the photoinitiator conversion label in the layer of a liquid photopolymerizable composition during sustained frontal photopolymerization was proposed for describing experimental data.

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА¹

© 2008 г. Т. Е. Суханова*, М. Э. Вылегжанина*, Д. В. Новиков*,
А. А. Кутин*, В. М. Светличный*, А. Л. Диденко*,
В. В. Кудрявцев*, В. А. Закревский**, А. Н. Ионов**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 09.01.2007 г.

Принята в печать 19.07.2007 г.

Методами просвечивающей, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии изучена структура поверхности тонких пленок на основе поли[4,4(-бис-(4"-N-феноксидифенил)амидокислоты 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксидифенил)бензола и продукта ее термической имидизации – частично кристаллического полиимида поли[4,4(-бис-(4"-N-феноксидифенил)имида 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксидифенил)бензола на разных стадиях термической имидизации, а также после плавления и последующего отжига. Топологическая структура поверхности пленок описана моделью дискретных кластеров. При прогревании до 200 и 280°C возникает непрерывная сетка бесконечного кластера, последующий отжиг приводит к разрушению сетки на дискретные фрагменты, которые практически соответствуют кластерам в исходной пленке полиамидокислоты. Пленка полиимида, прогретая до 280°C, кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов, стабильных по отношению к аргоновой плазме. Морфология поверхности пленок полиимида, рекристаллизованных из расплава, имеет сферолитный характер.

Тонкие ПИ-пленки и покрытия интенсивно исследуют в связи с перспективами их применения в молекулярной электронике, созданием нанопроводников с низким сопротивлением в широком диапазоне температур, в мембранных технологиях [1–3]. Определенный интерес представляет также изучение их свойств с целью практического использования в качестве катодов для автоэлектронной эмиссии в гибких, тонкослойных дисплеях [4–6]. Как было показано в работе [7], тонкие пленки (толщиной порядка 1 мкм) частично кристаллического полиимида поли[4,4'-бис-(4"-N-феноксидифенил)имида 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксидифенил)бензола (ПИ(Р-ОФ₂О)) обладают высокой проводимостью, если они находятся в сэндвич-структуре между металлическими элект-

родами. Более того, если электроды переходят в сверхпроводящее состояние, то через полимер может протекать сверхпроводящий ток. В связи с изложенным детальное исследование структуры тонких пленок на основе плавких частично кристаллических ПИ представляет несомненный интерес.

Как отмечается в работах [2, 8], материалы на основе плавких частично кристаллических ПИ обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, стойкостью к растворителям, превосходными механическими и адгезионными характеристиками. Морфология поверхности пленок полиамидокислоты (ПАК) и ПИ различного химического строения изучалась ранее в работах [9–13]. Так, в работе [9] был проведен фрактальный анализ электронных микрофотографий угольно-платиновых реплик с поверхности пленок ПАК и ПИ, различающихся жесткостью макромолекул и степенью имидизации, после травления в плазме высокочастотного

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН "Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений".

E-mail: xelmic@imc.macro.ru (Суханова Татьяна Евгеньевна).

кислородного разряда. При этом были рассчитаны средний размер микродоменов, периодичность их пространственного распределения, а также решеточная плотность ρ_{Π} и фрактальная размерность D кластеров агрегированных микродоменов. Показано, что переход ПАК \rightarrow ПИ в результате твердофазной термической имидизации сопровождается немонотонным изменением решеточной плотности кластеров и формированием перколяционного кластера ($\rho_{\Pi} = 0.7-0.8$), узлами которого являются фрактальные агрегаты – микродомены с $D = 1.7-1.9$, причем D зависит от жесткости макромолекул и способности ПИ к кристаллизации. Таким образом, была установлена фрактальная доменная структура агрегатов макромолекул на поверхности пленок ПАК и ПИ.

В работах [10–12] морфология поверхности пленок ПАК и ПИ на разных стадиях термической имидизации изучена с позиций статистической термодинамики. Статистическое распределение размера надмолекулярных образований (микродоменов) описано в рамках модели обратимых агрегаций. Установлена зависимость параметров распределения (энергии агрегации и среднего размера микродоменов) от температуры имидизации, скорости нагревания и наличия стабилизатора. Этот подход был применен к анализу электронно-микроскопических изображений реплик с поверхности пленок полиимида на основе диангирида пиромеллитовой кислоты и 2,7-диаминофлуорена в процессе термической имидизации. Было установлено, что в исходной и полностью имидизованной пленках, прогретых соответственно до 50 и выше 350°C, микродомены образуют один, а в частично имидизованных пленках, прогретых до 125 и 250°C, – два статистических ансамбля. Для каждого ансамбля в работе [11] определены параметры статистического распределения в зависимости от температуры прогревания пленок.

В работе [13] для изучения кластерной структуры поверхности пленок ПАК и ПИ, в том числе частично кристаллического ПИ(Р-ОФ₂О), нами использована методика декорирования золотом активных центров поверхности твердого тела

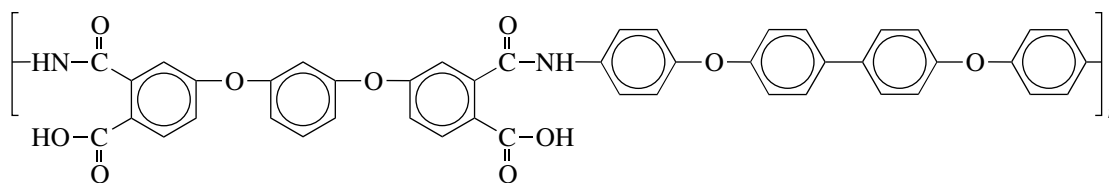
[14], которая была впервые применена в работах [15, 16] для изучения структуры агрегатов макромолекул на поверхности аморфных и частично кристаллических полимеров. Основное преимущество этой методики относительно других электронно-микроскопических методик состоит в практическом отсутствии разрушающих воздействий на исследуемый объект в ходе препарирования. Для анализа электронно-микроскопических данных, как и в работе [9], был использован подход на основе кластерной решеточной модели [17], позволяющий связать топологические параметры кластеров с молекулярно-массовыми характеристиками макромолекул и их фрактальными свойствами [18].

В цикле работ [9–13] электронно-микроскопические исследования проводили на пленках, толщина которых составляла 35 ± 5 [9, 11] или 40 ± 5 мкм [10, 12, 13]. Однако известно, что многие полезные для производства микроэлектронных приборов свойства ПИ существенно зависят от толщины пленки. Так, при уменьшении толщины ПИ-пленок происходит снижение коэффициента термического расширения, повышение уровня остаточных напряжений, уменьшение коэффициента диффузии амидного растворителя и увеличение сорбционной способности пленок [19–22], что может приводить к нестабильности основных характеристик при работе микроэлектронных устройств.

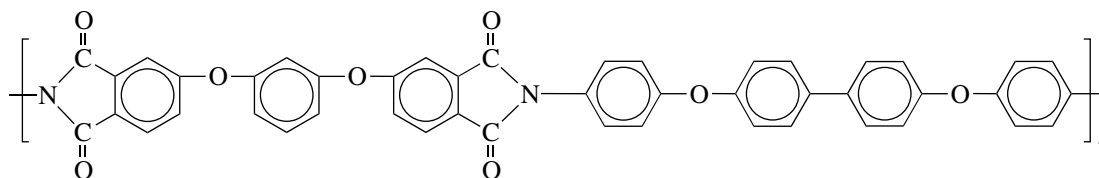
В настоящей работе с помощью трех различных методов: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и АСМ изучена морфология поверхности тонких (толщиной менее 10 мкм) пленок на основе поли[4,4(-бис-(4'-N-феноксидифенил)амидокислоты 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифеноксид)бензола (ПАК(Р-ОФ₂О)), продукта ее термической имидизации – частично кристаллического полиимида – ПИ(Р-ОФ₂О) на разных стадиях термической имидизации, а также после плавления и последующего отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пленки ПАК на основе ПАК(Р-ОФ₂О):



и продукта ее термической имидизации ПИ(Р-ОФ₂О):



ПИ(Р-ОФ₂О) получали двустадийным методом [1]. Синтез ПАК проводили в N-метил-2-пирролидоне (МП), концентрация раствора составляла 5 или 10 мас. %. Пленочные образцы толщиной ~10 мкм получали путем отливки рассчитанного количества (по массе) 10%-ного раствора ПАК(Р-ОФ₂О) на предметные стекла, тонкие пленки толщиной 1–2 мкм – из 5%-ного раствора ПАК(Р-ОФ₂О). Затем предметные стекла с высаженным на них раствором прогревали в термошкафу при 60°C в течение 10–12 ч, в результате чего получались пленочные покрытия.

Термическую имидизацию пленок ПАК осуществляли путем последовательного нагревания в термошкафу при 100, 200, 280°C (время прогрева 1 ч), 340°C (время прогрева 2 мин): кроме того, прогретый по той же схеме образец отжигали при 280°C в течение 1 ч. Степень имидизации пленок, по данным ИК-спектроскопии, составляла не менее 95% [1].

Обработку поверхности исследуемых пленок проводили травлением в аргоновой плазме на установке ВУП-5. Подбор оптимальных условий травления поверхности образцов осуществляли, изменяя параметры разряда. Свободную и протравленную поверхности образцов исследовали в растровом электронном микроскопе “CamScan 2300” при ускоряющем напряжении 15 кВ и увеличении 3000–10000. Для создания проводящего покрытия перед исследованием на поверхность полимерных образцов наносили слой золота толщиной ~10 нм катодным напылением на установке S-500 фирмы “Balzers”.

Методом ПЭМ с помощью декорирования золотом изучали свободную поверхность пленок,

сформированную на границе с воздухом [14]. Химическую активацию поверхности пленок осуществляли путем погружения в жидкий бром на 1–2 с. После этого проводили напыление золота в вакууме (0.00133 Па) на установке ВУП-5, согласно методике [13]. Молекулярные комплексы брома с электроно-донорными функциональными группами на поверхности пленок ПАК и ПИ служат при декорировании активными центрами образования частиц золота. При этом места с повышенной плотностью распределения декорирующих частиц золота топологически соответствуют агрегатам макромолекул на поверхности полимера [23, 24]. Затем образовавшиеся частицы золота отделяли от полимерной пленки с помощью опорной угольной реплики.

Электронные микрофотографии реплик с поверхности исследуемых образцов при разном увеличении получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 910 при увеличении 10000 и 40000.

Для получения количественных характеристик структуры поверхности исследуемых систем проводили компьютерную обработку электронных микрофотографий (площадь сканирования составляла 2–2.5 мкм²). В приближении кластерной решеточной модели [17] рассчитывали радиальную функцию распределения $g(R)$, которую получали пошаговым (с шагом $\delta = 30 \text{ \AA}$) сканированием плотности ρ распределения частиц на микрофотографиях, как изложено в работе [25], и среднюю плотность распределения частиц золота в зависимости от величины масштаба. Распределение частиц золота на поверхности образцов представляли в виде кластеров на двумерной

решетке [17]. Расстояние между узлами решетки соответствует наиболее вероятному расстоянию r между частицами, а координационное число m – среднему числу ближайших соседей вокруг произвольно выбранной частицы золота [26].

Среднюю решеточную плотность $\rho_n(R)$ кластеров на масштабе радиуса R рассчитывали следующим образом [25]:

$$\rho_n(R) = \rho(R)/\rho',$$

где $\rho(R)$ – средняя плотность распределения частиц, определяемая по уравнению

$$\rho(R) = (1 + 2\pi\rho \int Rg(R)dR)/\pi R^2, \quad (1)$$

а ρ' – плотность распределения узлов решетки, рассчитываемая по формулам $\rho' = 0.77/r^2$ для $m = 3$ и $\rho' = 1/r^2$ для $m = 4$. Степень заполнения поверхности кластерами ρ_n вычисляли как отношение:

$$\rho_n = \rho/\rho' \quad (2)$$

Корреляционный радиус кластеров ξ находили по положению точки излома зависимости $\rho_n(R)$ в логарифмических координатах [17, 26], а фрактальную размерность кластеров D на масштабе $R < \xi$ рассчитывали по углу наклона этой зависимости с использованием соотношения [17]

$$\rho_n(R) \sim R^{D-2} \quad (3)$$

Пространственное распределение плотности кластеров изучали с помощью функции $g(R)$, полученной при сканировании плотности распределения декорирующих частиц с шагом $\delta \approx r$. Расчет структурных параметров поверхности пленок ПАК и ПИ (корреляционного радиуса, решеточной плотности и фрактальной размерности кластеров) выполняли с помощью программы по обработке изображений [9, 13, 23–25].

АСМ-изображения поверхности тонких пленок получали в атмосферных условиях на приборе “Solver P47”, работающем в резонансном режиме. Использовались Si-зонды NSG11 с радиусом кривизны кончика зонда менее 40 нм. Раствор ПАК с концентрацией 5 мас. % наносили на электрод, представляющий собой золотую полосу толщиной менее 0.01 мкм. Электрод получали напылением на стеклянную или кремниевую подложку. Далее полимерную пленку (толщиной 1–2 мкм) сушили 1 ч при 80°C для удаления основной массы растворителя и проводили имидизацию путем ступенчатого нагрева до 280°C.

циной 1–2 мкм) сушили 1 ч при 80°C для удаления основной массы растворителя и проводили имидизацию путем ступенчатого нагрева до 280°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены электронные микрофотографии поверхности исследованных пленок ПАК и ПИ(Р-ОФ₂О) до и после травления в аргоновой плазме при разных условиях. Видно, что исходная пленка ПАК(Р-ОФ₂О) имеет гладкий рельеф (рис. 1а). В процессе термической имидизации путем прогревания до 280°C в течение 1 ч происходит кристаллизация полимера, на что указывает появление игольчатых кристаллов на поверхности ПИ пленки (рис. 1б). Кратковременное высокотемпературное прогревание пленки при 340°C в течение 2 мин приводит к сглаживанию рельефа поверхности (рис. 1в). Согласно работе [27], такая тепловая обработка вызывает аморфизацию образца. Последующий отжиг при 280°C, в течение 1 ч способствует образованию сферолитной морфологии в образце (рис. 1г).

На рис. 2а хорошо виден грубый рельеф, свидетельствующий о выгорании полимера даже в условиях “мягкого” травления (ток ~17 мА, время 7 мин). На некоторых участках наблюдаются сквозные поры, по-видимому, образовавшиеся в результате вытравливания пузырьков воздуха или остаточного растворителя. Рельеф пленки после травления очень неоднороден. При больших увеличениях на поверхности виден сморщенный рельеф (рис. 2б), также наблюдается возникновение квазисферолитной морфологии вокруг инородных включений. Пленка ПИ, прогретая при 200°C, после травления имеет гладкий рельеф (рис. 2в).

На поверхности пленки ПИ(Р-ОФ₂О), прогретой при 280°C в течение 1 ч как до (рис. 1б), так и после травления (рис. 2г), хорошо различимы игольчатые кристаллы толщиной 140–180 нм и протяженностью 800–1400 нм. Травление даже в “жестком” режиме не приводит к существенным изменениям видимого на поверхности этой пленки рельефа. Поверхность аморфизованного и отожженного образца ПИ(Р-ОФ₂О) после травления в аргоновой плазме становится более гладкой (рис. 2д, 2е) по сравнению с исходными пленками.

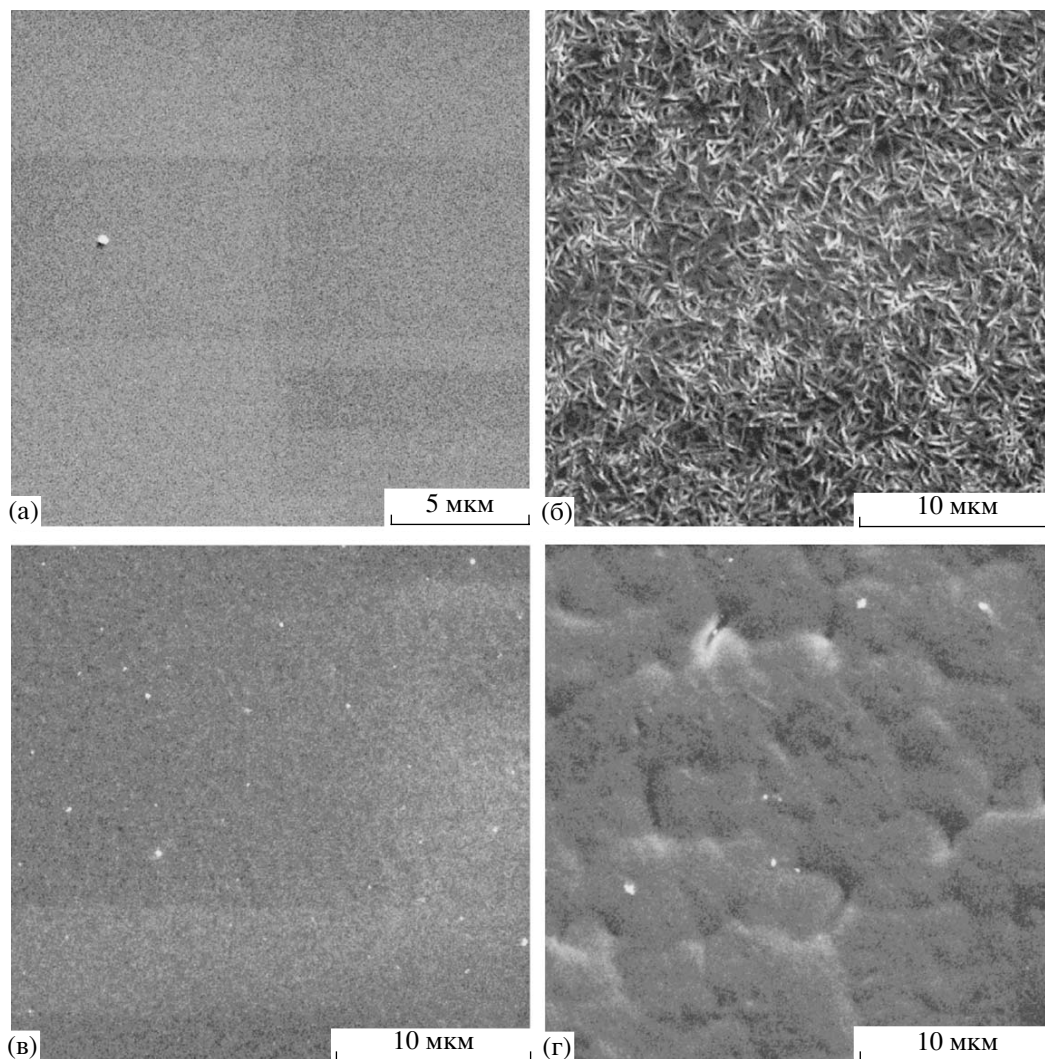


Рис. 1. Электронные микрофотографии РЭМ поверхности пленок ПАК (а) и ПИ(Р-ОФ₂О) (б–г), прогретых 1 ч до 100 (а) и 280°C (б), 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (в) и последующий отжиг 1 ч до 280°C (г).

Таким образом, плазменное травление позволяет выявить степень неоднородности исследуемых полимеров. Поверхность закристаллизованного ПИ практически не изменяется в процессе травления.

Поверхность образцов ПАК и ПИ, прогретых до разных температур, также была изучена с помощью электронно-микроскопической методики декорирования золотом с предварительной активацией поверхности пленок жидким бромом. Эта методика позволяет обнаружить флуктуации плотности на поверхности пленок, задаваемые надмолекулярной структурой полимера. На рис. 3 приведены электронные микрофотографии угольных реплик с частицами золота, снятых с поверхности пленок ПАК и ПИ(Р-ОФ₂О). Видно,

что пространственное распределение декорирующих частиц неоднородно: на поверхности пленок имеются области с повышенной локальной плотностью частиц золота – кластеры, соответствующие агрегатам макромолекул [23]. В пространстве между кластерами образуются более крупные (порядка 0.5–2 мкм) частицы золота по механизму “коалесценции точечных частиц” [24].

Результаты расчета по формулам показывают, что топологическая структура поверхности исходных пленок ПАК(Р-ОФ₂О), прогретых при 100°C (рис. 3а), может быть описана моделью дискретных кластеров (агрегатов макромолекул с повышенной локальной плотностью, находящихся в менее плотной полимерной матрице) с фрактальной размерностью $D = 1.42$. Степень за-

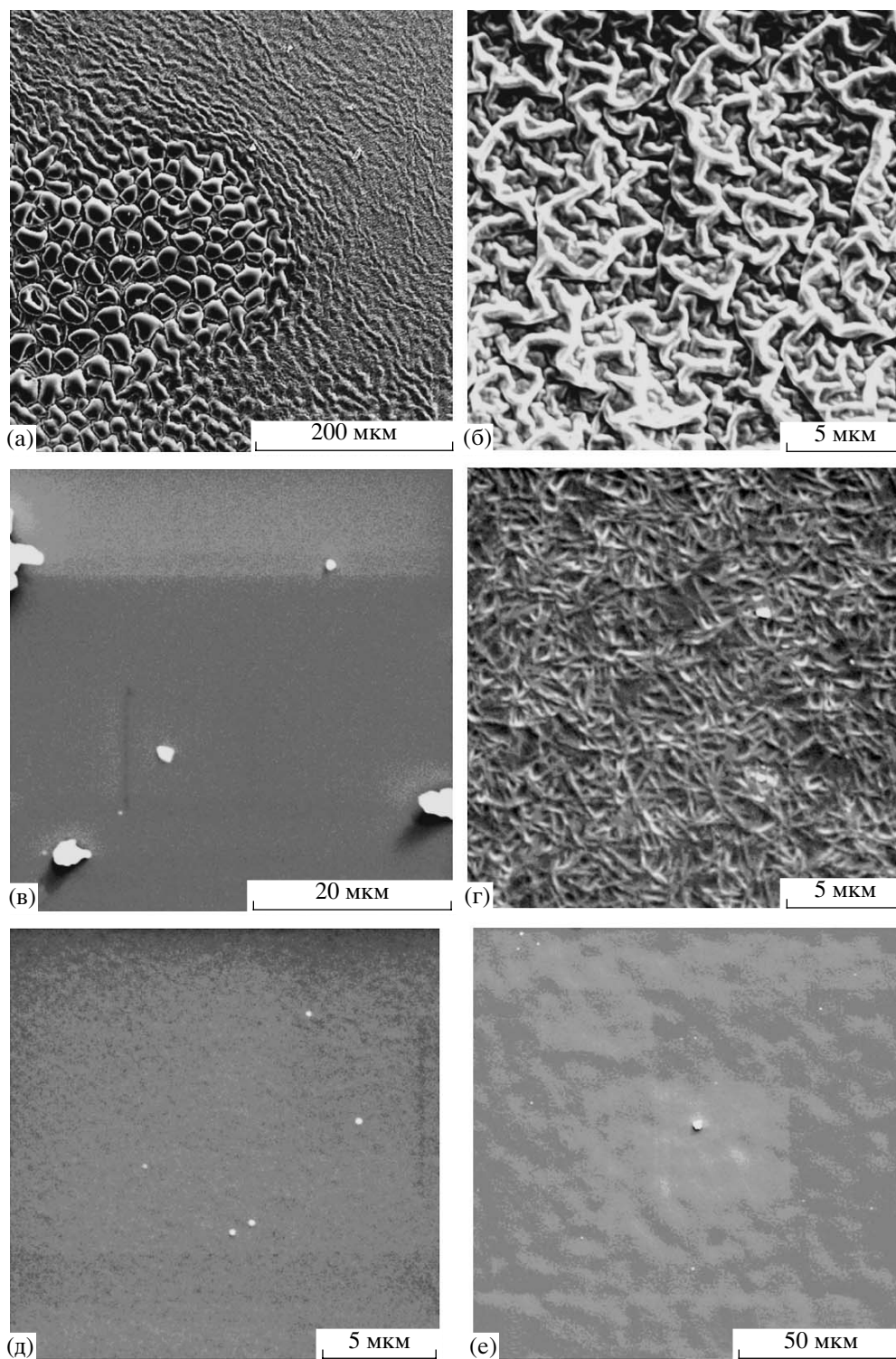


Рис. 2. Электронные микрофотографии РЭМ поверхности пленок ПАК (а) и ПИ(Р-ОФ₂О) (б–е) после травления в аргонной плазме в течение 20 мин, прогретых 1 ч до 100 (а, б), 200 (в), 280°C (г) и 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (д, е).

полнения поверхности кластерами или решеточная плотность $\rho_n = 0.17$, корреляционный радиус кластеров или флуктуаций плотности $\xi = 370$ нм.

Существенные изменения в рельефе поверхности исследуемых пленок наблюдаются при температуре прогрева 200°C. При этом возникает

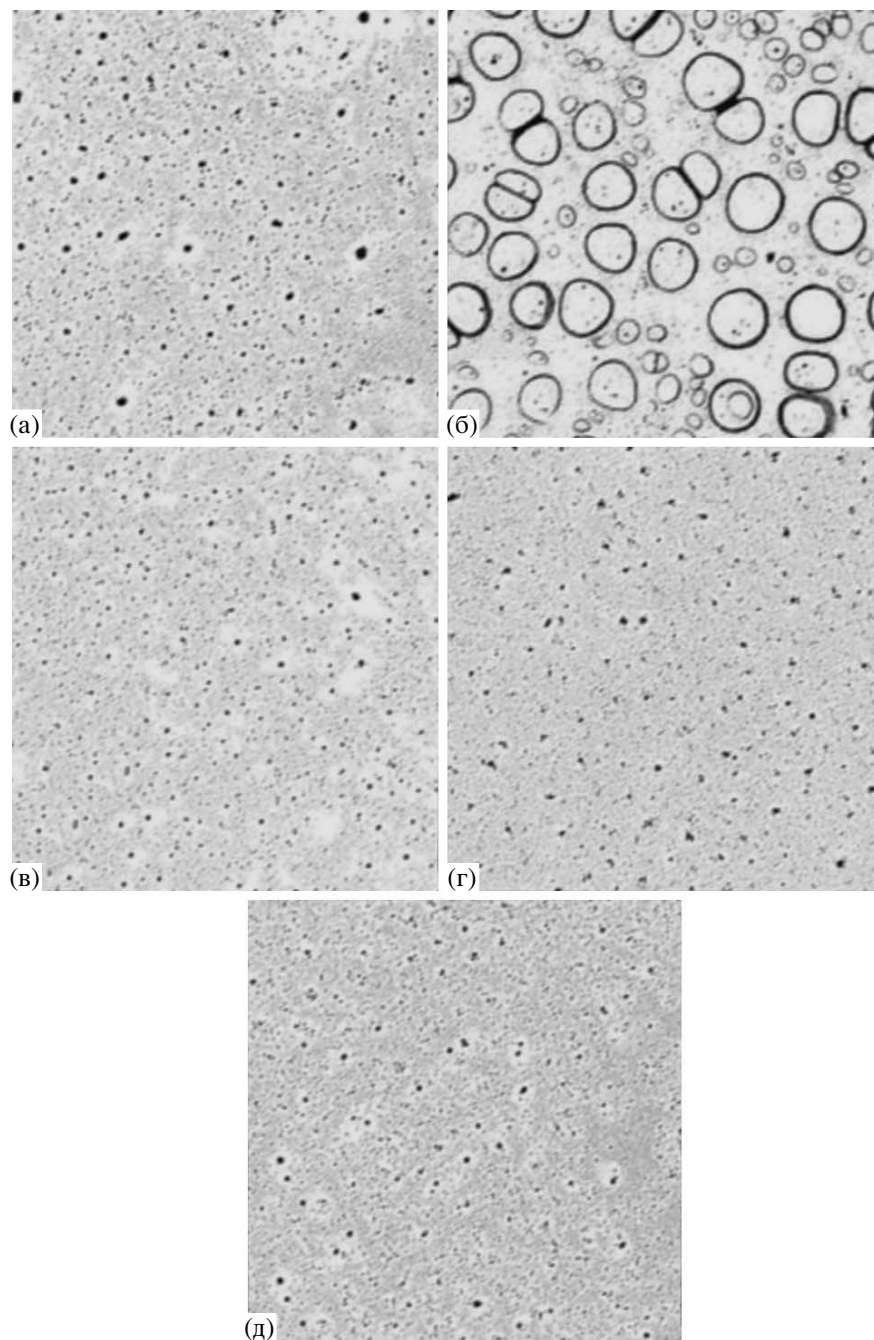


Рис. 3. Электронные микрофотографии угольных реплик с декорирующими частицами золота, снятых с поверхности пленок ПАК (а) и ПИ(Р-ОФ₂О) (б–д), прогретых 1 ч до 100 (а), 200 (б), 280°С (в), 1 ч до 280°С, затем 2 мин до 340°С (г) и последующий отжиг 1 ч до 280°С (д). Увеличение 10000 (а–д).

большое количество пузырей размером порядка 0.1–1 мкм, следы от которых хорошо видны на рис. 3б. Согласно работе [1], при этой температуре резко падает ММ полимера, что облегчает выход на поверхность пленки остатков растворителя и воды, выделяющейся в процессе имидизации. Присутствие таких крупных неоднородностей

препятствует прилипанию частиц золота к опорной реплике и делает невозможным оценку параметров кластерной структуры полимера в данном случае.

Для образца, прогретого при 280°С (рис. 3в), наблюдается формирование сетки бесконечного кластера с корреляционным радиусом $\xi = 400$ нм,

Параметры пространственного распределения декорирующих частиц золота и кластерной структуры поверхности пленок ПАК и ПИ

Температура прогрева T , °С	R , нм	m	Решеточная плотность, ρ_n	Корреляционный радиус, ξ , нм	Фрактальная размерность, D	Радиус элемента кластера R_0 , нм
Серия I – ПАК и ПИ(P-ОФ ₂ O), 10 мкм						
100	18	2.6	0.17	370	1.42	24
200	Пузыри					
280	21	2.6	0.35	400	1.66	19
340 (2 мин)	31	3.7	0.53	300	1.71	37
340, отжиг	21	2.5	0.24	330	1.44	36
280						
Серия II – ПАК и ПИ(P-ОФ ₂ O), 40 мкм [13]						
80	13	2.8	0.55	40	1.80	4
290	12	2.1	0.48	80	1.77	6

близким по величине к значению ξ кластеров в исходной пленке ПАК. В данном случае фрактальная размерность D составляет 1.66 (на масштабе $R < \xi$). Степень заполнения поверхности бесконечным кластером увеличивается до $\rho_n = 0.35$. Таким образом, с повышением температуры прогрева пленок происходят структурные переходы, связанные с перераспределением плотности кластеров.

Прогревание пленок по режиму 100, 200, 280°C (1 ч) и 340°C (2 мин) (рис. 3г) сопровождается уплотнением сетки бесконечного кластера (координационное число квазирешетки m возрастает от трех до четырех) и повышением степени пространственной однородности надмолекулярной структуры. Эти процессы вызывают увеличение фрактальной размерности и решеточной плотности кластера до значений $D = 1.71$ и $\rho_n = 0.53$. Соответственно радиус флуктуаций плотности ξ уменьшается и составляет 300 нм.

Последующий отжиг таких пленок при 280°C в течение 1 ч (рис. 3д) приводит к разрушению сетки бесконечного кластера на дискретные фрагменты с фрактальной размерностью $D = 1.44$ и решеточной плотностью $\rho_n = 0.24$, которые практически соответствуют кластерам в исходной пленке ПАК (таблица). Дезинтеграция бесконечного кластера сопровождается увеличением корреляционного радиуса флуктуаций плотности ($\xi = 330$ нм). Образующиеся дискретные кластеры имеют более высокую локальную плотность

(наиболее вероятное расстояние между декорирующими частицами уменьшается) по сравнению с образцом, прогретым при 340°C в течение 2 мин и затем охлажденным до комнатной температуры.

В таблице представлены параметры пространственного распределения декорирующих частиц золота на поверхности пленок ПАК и ПИ, полученные на основе анализа функций $g(R)$. Таким способом выявляются периодичность чередования отдельных частиц, а также параметры кластерной структуры полимера на поверхности пленок. Кривые зависимости решеточной плотности от радиуса и радиальная функция распределения приведены на рис. 4 и 5. Функции $g(R)$ (рис. 4) пространственного распределения плотности кластеров получены при сканировании плотности ρ распределения частиц на микрофотографии с шагом $\delta \approx r$. Функции $g(R)$ на масштабе $R < \xi$ подчиняются степенному закону $g(R) \sim R^{D-2}$, что подтверждает фрактальную природу кластеров [17].

В приближении модели фрактальных кластеров может быть рассчитан эффективный радиус R_0 структурных элементов, составляющих кластеры. Степень агрегации элементов s на масштабе радиуса R определяется соотношением [17]

$$s = \omega(R/R_0)^D \quad (4)$$

(ω – относительная плотность упаковки кластеров). Тогда корреляционная функция $g(R)$ распре-

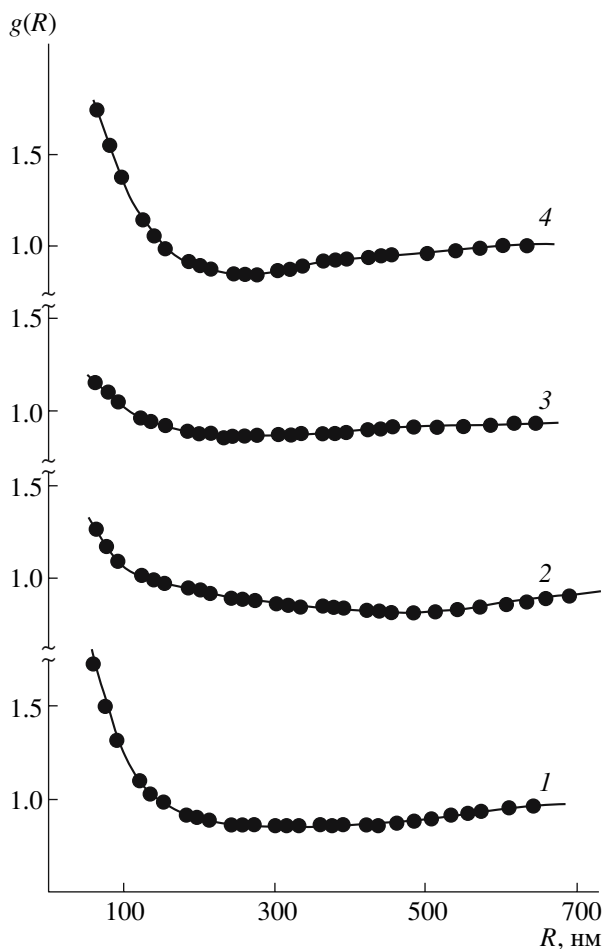


Рис. 4. Функции $g(R)$ распределения плотности кластеров для образцов пленок ПАК (1) и ПИ(Р-ОФ₂О (2–4)), прогретых 1 ч до 100 (1), 200 (2), 280°C (3), 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (4).

деления плотности кластеров может быть разложена в следующий ряд:

$$g(R) = \omega R^{D-2} R_0^{-D} (D + 1/3D(D-1)(D-2)(\delta/R)^2 + \dots) / 2\pi\rho \quad (5)$$

Здесь ρ – средняя по поверхности плотность распределения элементов.

С учетом того, что $\rho = \rho_{\text{п}}\rho_{\text{лок}}$, где $\rho_{\text{лок}}$ – частичная плотность упаковки кластеров, и $\omega/\rho_{\text{лок}} = S_0$, где площадь элемента $S_0 \cong \pi R_0^2$, получим

$$g(R) = D/2\rho_{\text{п}}R_0^{D-2}R^{D-2}(1 + 1/3(D-1)(D-2)(\delta/R)^2 + \dots) \quad (6)$$

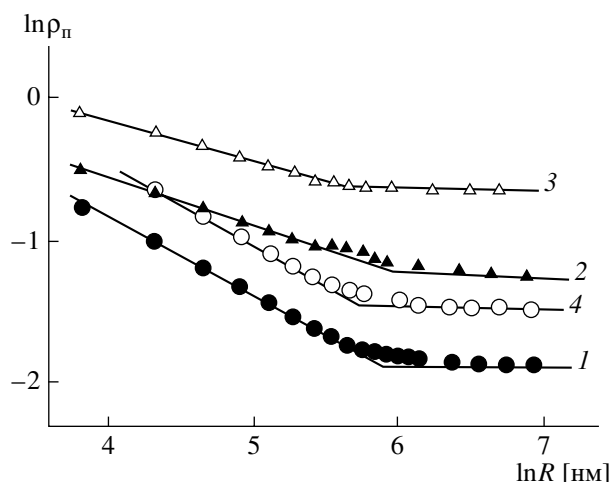


Рис. 5. Зависимость решеточной плотности $\rho_{\text{п}}(R)$ кластеров частиц золота от величины масштаба радиуса R в логарифмических координатах для образцов пленок ПАК (1) и ПИ(Р-ОФ₂О) (2–4), прогретых 1 ч до 100 (1), 200 (2), 280°C (3), 1 ч до 280°C, затем 2 мин до 340°C (4).

Формула (6) справедлива на масштабе $R \leq \xi$ в силу условия (4), причем тем с большей точностью, чем больше величина R . Пренебрегая квадратичным членом в скобках разложения (6) при $R = \xi$, определяем уравнение для расчета величины R_0 :

$$R_0 = \xi(D/2\rho_{\text{п}}g(\xi))^{1/D-2} \quad (7)$$

В таблице приведены рассчитанные по уравнению (7) значения R_0 для изученных образцов пленок ПАК и ПИ. Согласно полученным данным, переход ПАК \rightarrow ПИ сопровождается немонотонным увеличением параметра R_0 , причем кристаллизация ПИ приводит к компактизации размера структурообразующих элементов в кластерах. Величина R_0 в пленке ПАК, в аморфизованной пленке ПИ, а также в пленке ПИ, подвергнутой дополнительному отжигу, по-видимому, близка к гирорадиусу макромолекулярного клубка в МП.

Зависимости решеточной плотности $\rho_{\text{п}}(R)$ кластеров декорирующих частиц от величины масштаба R в логарифмических координатах для образцов пленок ПАК и ПИ представлены на рис. 5. Для расчета величины $\rho_{\text{п}}$ использовали шестиугольную квазирешетку с координационным числом $m = 3$ для образцов пленок, прогретых при

100, 280°C, а также отожженных при 280°C пленок, предварительно выдержанных при 340°C. Для образца, прогретого при 340°C, использовали квадратную ($m = 4$) квазирешетку. Зависимости $\rho_n(R)$ следуют степенному закону (3) и в логарифмических координатах линейны (рис. 5), что подтверждает кластерную фрактальную природу агрегатов макромолекул в пленках ПАК и ПИ [17]. Точка излома полученных зависимостей связана с изменением фрактальной размерности D кластеров на масштабе корреляционного радиуса ξ [13]. Значения ξ и D (при $R \leq \xi$) кластеров также приведены в таблице.

Анализ полученных данных показывает, что плотность ρ_n физической сетки макромолекул ПИ практически предопределяется плотностью распределения кластеров в пленке ПАК. Агрегаты макромолекул ПАК (ПИ) в пленке имеют кластерную фрактальную структуру – их плотность является степенной функцией размера. В показатель степени входит величина D фрактальной размерности, которая возрастает при переходе ПАК \rightarrow ПИ в процессе термической имидизации. Увеличение D и решеточной плотности ρ_n кластеров обусловлено формированием более разветвленных агрегатов и образованием, в конечном итоге, перколяционного кластера.

Отличие параметров кластерной структуры поверхности изученных в данной работе тонких (толщиной менее 10 мкм) пленок ПАК и ПИ(Р-ОФ₂О) от ранее полученных параметров для образцов этого полимера [13], по-видимому, обусловлено различными концентрационными режимами формования, которые определяют толщину пленок. Так, в работе [13] пленки толщиной 35 ± 5 мкм получали из растворов с концентрацией 20 мас. %. С увеличением концентрации раствора уменьшается размер R_0 кластерообразующих элементов (таблица).

Как показано в работах [27, 28] в процессе нагревания пленок ПАК(Р-ОФ₂О) от 80 до 280°C наряду с имидизацией происходит кристаллизация. При этом степень кристалличности ПИ пленки, по данным рентгенографических исследований, может достигать 30–40% в зависимости

от режима термообработки. При нагревании выше 320°C пленка аморфизуется.

Топографию поверхности ПИ(Р-ОФ₂О) пленки толщиной 1–2 мкм, прогретой до 280°C, изучали методом АСМ (рис. 6). На поверхности ПИ-пленки наблюдается большое количество игольчатых кристаллов толщиной порядка 70 нм (рис. 6а) и множество кратеров с входными диаметрами в диапазоне 100–500 нм с характерным видом пчелиных сот (рис. 6б, 6в). Поскольку радиус кривизны кончика зонда порядка 40 нм, при большом увеличении (рис. 6а) контуры игольчатых кристаллов и кратеров выглядят размытыми вследствие влияния геометрических параметров зонда на АСМ-изображение нанообъектов. Поверхность пленки на разных участках (рис. 6б и 6в) имеет разную топографию, обусловленную различным характером агрегации игольчатых кристаллов. При этом высота рельефа равна 300 нм.

В аморфных пленках, полученных прогреванием до 340°C, кристаллы и кратеры отсутствуют, и поверхность пленки становится гладкой (рис. 1в). По данным АСМ, высота рельефа составляет не более 25 нм.

Таким образом, методом электронной микроскопии изучена структура поверхности тонких (толщиной до 10 мкм) пленок ПАК и ПИ частично кристаллического полиимида ПИ(Р-ОФ₂О) после прогревания при различной температуре. В приближении модели фрактальных кластеров рассчитаны топологические параметры агрегатов (кластеров) макромолекул на поверхности пленок – корреляционный радиус ξ , решеточная плотность и фрактальная размерность.

Установлено, что топологическая структура поверхности пленок ПАК(Р-ОФ₂О) может быть описана моделью дискретных кластеров. Прогревание пленочных образцов ПАК(Р-ОФ₂О) при $T > 100^\circ\text{C}$ сопровождается рядом физических и химических процессов – выделением имидизационной воды и связанного растворителя, началом химической реакции имидизации при одновременной кристаллизации ПИ(Р-ОФ₂О). При прогревании до 200 и 280°C возникает непрерывная сетка бесконечного кластера, последующий от-

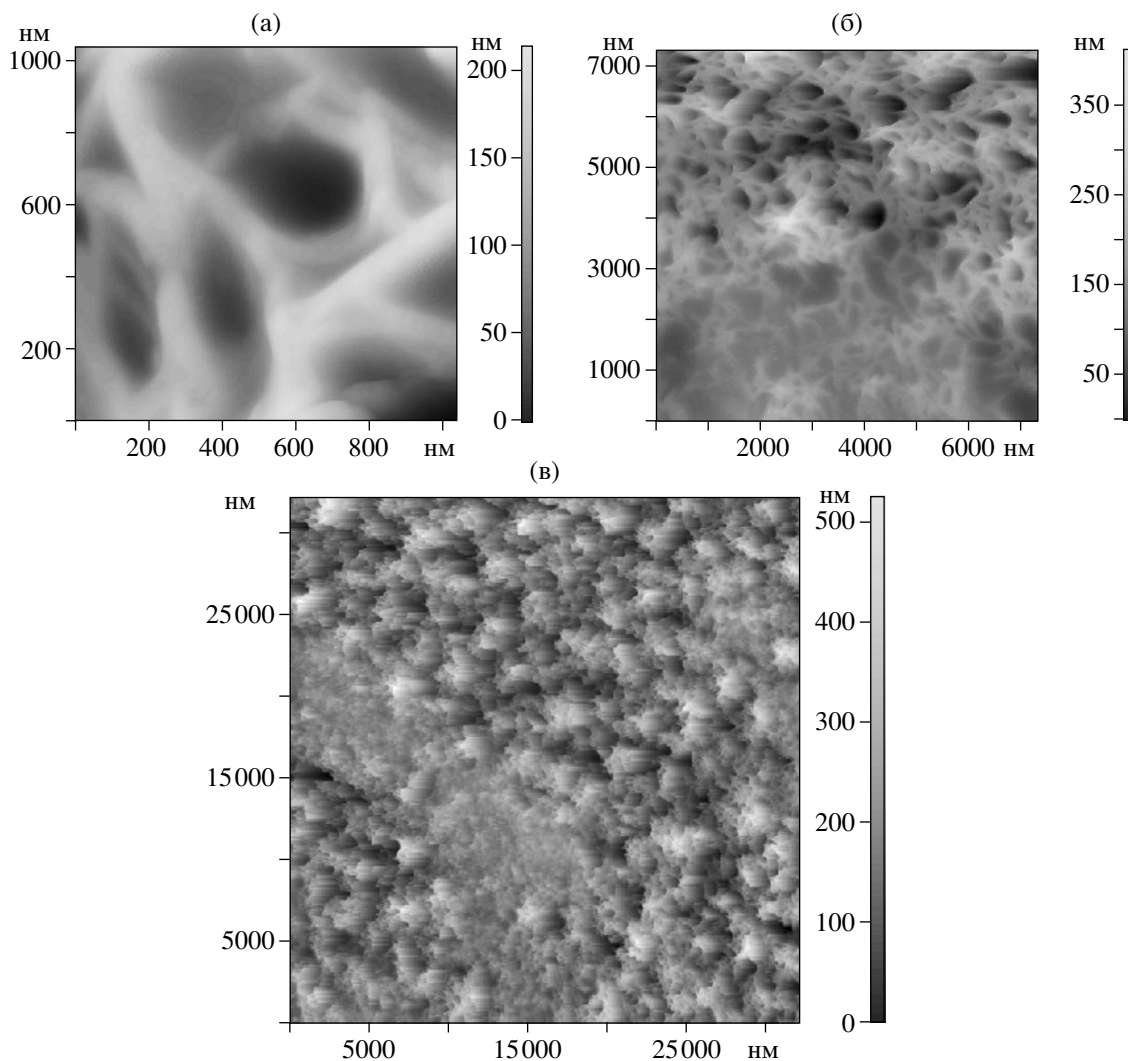


Рис. 6. АСМ-изображения топографии поверхности пленки ПИ(Р-ОФ₂О), прогретой 1 ч до 280°С. Площадь сканирования 1000 × 1000 (а), 7000 × 7000 (б) и 30000 × 30000 нм (в).

жиг вызывает разрушение сетки на дискретные фрагменты, практически соответствующие кластерам в исходной пленке ПАК. При 330–340°С происходит аморфизация образца.

Впервые методами РЭМ и АСМ показано, что поверхность пленок частично кристаллического ПИ(Р-ОФ₂О) состоит из игольчатых кристаллов, стабильных по отношению к аргоновой плазме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. Sroog C.E. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
3. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes-Applications, Fabrications, and Properties. Tokyo: Kodansha, 1996.
4. Musa I., Munindrasdasa D.A.I., Amaratunga G.A.J., Eccleston W. // Nature. 1998. V. 395. P. 362.
5. Ионов А.Н., Попов Е.О., Светличный В.М., Паишкевич А.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 13. С. 77.
6. Ионов А.Н., Закревский В.А., Лазебник И.М. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 17. С. 36.
7. Ionov A.N., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R. // Phys. Status. Solidi. 2004. V. 1. № 1. P. 156.
8. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 984.

9. Новиков Д.В., Суханова Т.Е., Лаврентьев В.К., Вылежжанина М.Э. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1266.
10. Бронников С.В., Суханова Т.Е., Лайус Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 940.
11. Бронников С.В., Суханова Т.Е., Гойхман М.Я. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 6. С. 995.
12. Бронников С.В., Суханова Т.Е., Мелешко Т.К., Михайлова М.А. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 5. С. 829.
13. Новиков Д.В., Суханова Т.Е., Светличный В.М., Гофман И.В., Григорьев А.И., Диденко А.Л., Маричева Т.А., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 655.
14. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.Н., Кобзарева С.А., Кортукова Е.И., Лебедева В.Н., Москвин В.В., Шенявская Л.А. Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976.
15. Новиков Д.В., Варламов А.В., Мнацаканов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 607.
16. Новиков Д.В., Варламов А.В., Мнацаканов С.С., Панарин Е.Ф. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 6. С. 1406.
17. Федер Е. Фракталы / Пер. с англ. под ред. Данилова Ю.А., Шукурова А. М.: Мир, 1991.
18. Баранов В.Г., Френкель С.Я., Бресткин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 369.
19. Ree M., Shin T.J., Park Y.-H., Kim S.I., Woo S.H., Cho C.K., Park C.E. // J. Polym. Sci. B. 1998. V. 36. № 8. P. 1261.
20. Jou J.-H., Chang Y.-L., Liu C.-H. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5186.
21. Ree M., Chu C.-W., Goldberg M.J. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 1410.
22. Ree M., Chen K.J., Kirby D.P., Katzenellenbogen N., Grischkowsky D. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 2014.
23. Новиков Д.В., Красовский А.Н., Андреева А.И., Басов С.В. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 2. С. 240.
24. Новиков Д.В., Варламов А.В., Веселова С.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1180.
25. Новиков Д.В., Варламов А.В. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 355.
26. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
27. Юдин В.Е., Светличный В.М., Губанова Г.Н., Григорьев А.И., Суханова Т.Е., Гофман И.В., Диденко А.Л., Попова Е.Н., Федорова Г.Н., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 257.
28. Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Shumakov A.N., Letenko D.G., Feldman A.Y., Marom G. // Macromol. Rapid Commun. 2005. V. 26. P. 885.

Surface Structure of Semicrystalline Polyimide Films

T. E. Sukhanova^a, M. E. Vylegzhanina^a, D. V. Novikov^a, A. A. Kutin^a, V. M. Svetlichnyi^a,
A. L. Didenko^a, V. V. Kudryavtsev^a, V. A. Zakrevskii^b, and A. N. Ionov^b

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^b Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

e-mail: xelmic@imc.macro.ru

Abstract—The surface structure of thin films based on poly[4,4'-bis(4"-N-phenoxy)diphenyl]amic acid of 1,3-bis(3',4-dicarboxyphenoxy)benzene and the product of its thermal imidization—a semicrystalline polyimide—poly[4,4'-bis(4"-N-phenoxy)diphenyl]imide of 1,3-bis(3',4-dicarboxyphenoxy)benzene—at various stages of thermal imidization and after melting and subsequent annealing has been studied by methods of transmission, scanning electronic, and atomic force microscopies. The topological structure of the film surface has been described in terms of the discrete cluster model. Under heating to 200 and 280°C, a continuous network of the infinite cluster appears; subsequent annealing leads to disintegration of the network to discrete fragments that practically correspond to clusters in the starting poly(amic acid) film. The polyimide film heated to 280°C crystallizes in the form of needle crystals stable to the argon plasma. The surface morphology of polyimide films recrystallized from melt is of the spherulite character.

УДК 541.64:543.544

О ПРИМЕНИМОСТИ КОНЦЕПЦИИ КРИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ К ЗАДАЧАМ ПРОТЕОМИКИ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ УДЕРЖИВАНИЯ ПЕПТИДОВ ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ В ЦЕПИ¹

© 2008 г. И. А. Тарасова*, А. В. Горшков**, В. В. Евреинов**, К. Адамс***,
Р. А. Зубарев***, М. В. Горшков*

*Институт энергетических проблем химической физики
Российской академии наук
119334 Москва, Ленинский пр., 38, корп. 2

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

***Uppsala University, Biological and Medical Center, Laboratory
for Biological and Medical Mass Spectrometry
Box 583, S-75 123 Uppsala, Sweden

Поступила в редакцию 18.01.2007 г.

Принята в печать 27.08.2007 г.

Представлены экспериментальные данные по разделению синтетических и природных пептидов, рассмотренные в рамках предложенной авторами модели разделения, которая учитывает связанность аминокислотных остатков в цепь и коллективный характер их взаимодействия с поверхностью. Показано, что модель правильно предсказывает разделение пептидов одинакового аминокислотного состава, имеющих различия в чередовании остатков в цепи. Такие различия могут быть обусловлены перестановками аминокислотных остатков, наличием в цепи концевых групп, изомеров аминокислот или зеркальных последовательностей. Модель разделения применена для предсказания времен удерживания пептидов, полученных путем ферментативного гидролиза трипсином белков *E. coli* и белка альбумина BSA. Показано, что модель в целом правильно отражает совокупность экспериментальных данных по разделению таких пептидов и впервые позволяет связать последовательность в цепи с объемом удерживания.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее авторами [1, 2] была сформулирована модель разделения биомакромолекул, основанная на представлении об адсорбции макромолекулы как адсорбции цепи случайных блужданий. Обработка в рамках этой модели существующих в литературе [3–5] экспериментальных данных по хроматографии синтетических и природных пеп-

тидов показала, что она непротиворечиво описывает наблюдаемые закономерности. В отличие от альтернативных моделей разделения [6, 7], широко используемых для предсказания времени удерживания пептидов, предложенная модель дает возможность связать объем или время удерживания не только с аминокислотным составом, но и с последовательностью аминокислотных остатков в цепи пептида – его “текстом”. В настоящей работе рассмотрено соответствие модели экспериментальным данным по разделению синтетических и природных пептидов, полученных на разных неподвижных фазах типа $-C_{18}$ и на разных экспериментальных установках.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (программа “Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов”), а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-04-49632) и фонда INTAS (гранты 04-83-2643 и Genomics 05-10000004-7759).

E-mail: evreinov@polymer.chph.ras.ru (Евреинов Виктор Викторович).

МОДЕЛЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕПТИДОВ BioLCCC

Система уравнений, описывающая хроматографическое разделение пептидов в условиях градиентного элюирования в бинарном растворителе с компонентами А и В и профилем $N_B(V)$ (V – объем прокачанного через колонку растворителя) подробно рассмотрена в работе [1]. Эти уравнения представляются в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_{AB}(V) &= \varepsilon_A + \ln(N_B(V)e^{(\varepsilon_B - \varepsilon_A)} - 1 + N_B(V)) \\ \varepsilon_i(V) &= \alpha(X_i^0 - \varepsilon_{AB}(V)) \\ K_d(V) &= \frac{1}{D} U^T \prod_i W(\varepsilon_i(V)) P_0 \quad (1) \\ \int_0^{V_R - V_0} \frac{dV}{V_p K_d(V)} &= 1 \end{aligned}$$

Кратко уравнения (1) могут быть интерпретированы следующим образом. Градиентный профиль (мольная доля N_B компонента В) определяет в каждой точке объема растворителя “элюирующую силу” смеси $\varepsilon_{AB}(V)$, зависящую от силы отдельных компонентов ε_A и ε_B . В свою очередь “текст” последовательности аминокислот пепти-

да задает адсорбционный энергетический профиль макромолекулы $\{X_i^0\}$, где X_i^0 – стандартная энергия адсорбции i -го аминокислотного остатка. В каждой точке рассчитывается $\varepsilon_i(V)$ – энергия адсорбции i -го аминокислотного остатка цепи с учетом десорбции компонентов растворителя. Масштабный фактор α учитывает небольшие различия в энергии адсорбции остатков на разных неподвижных фазах типа $-C_{18}$. По “тексту” последовательности аминокислотных остатков пептида строится цепь случайных блужданий с переходными матрицами $W(\varepsilon_i(V))$ и вычисляется статистическая сумма, численно совпадающая с коэффициентом распределения $K_d(V)$ в поре размером D . Наконец, рассчитывается объем или время удерживания интегрированием функции от коэффициента распределения. Константы колонок V_0 и V_p соответствуют объему межчастичного пространства и объему пор.

Стандартные энергии адсорбции аминокислотных остатков $\{X_i^0\}$ – основные феноменологические параметры модели, приведены ниже. Они определены экспериментально для бинарного растворителя вода–ацетонитрил с добавками трифторуксусной кислоты на обращенной фазе типа $-C_{18}$ [1, 2].

К	Н	Р	Н	Г	С	Q	D	T	E
0.266	0.386	0.516	0.614	0.656	0.698	0.746	0.781	0.876	0.984
A	P	C	Y	V	M	I	L	F	W
1.143	1.143	1.296	1.686	1.751	1.822	2.156	2.298	2.319	2.436

Феноменологические параметры, описывающие энергию адсорбции компонентов растворителя, для воды и ацетонитрила приняты соответственно $\varepsilon_A = 0$ и $\varepsilon_B = 0.45$.

Система уравнений (1) подробно рассмотрена в работе [1]. Она осуществляет перенос идей метода критической хроматографии макромолекул (LCCC) на синтетические и природные биомолекулы. Модель разделения биомолекул, описываемая системой (1), будет называться в дальнейшем моделью BioLCCC (моделью критической хроматографии в приложении к биомолекулам).

Прежде чем перейти к рассмотрению приложения модели BioLCCC для объяснения экспериментальных закономерностей разделения пептидов, сделаем несколько общих замечаний относительно пределов ее применимости.

Основной целью хроматографии макромолекул является в общем случае их разделение по характеру чередования разных мономеров в цепи. Для макромолекул пептидов разделение должно осуществляться как по набору аминокислотных остатков (которые можно условно назвать “буквами” с различными энергиями взаимодействия с поверхностью), так и по их последовательности

(“тексту”, составленному из этих букв). Если возможность разделения макромолекул пептидов по набору их аминокислотных остатков очевидна, то разделение по “текстам” макромолекул, содержащих перестановки аминокислотных остатков – не вполне очевидный факт. Это особенно заметно, если подходить к проблеме “со стороны” низкомолекулярных соединений. Обычно такой подход сводится к вариантам аддитивного приближения, когда каждый остаток дает определенный “вклад” в статистическую сумму, в коэффициент распределения или во время удерживания [6, 7]. Ясно, что при таком подходе ни о какой связи объема удерживания с “текстом” последовательности цепи речи не идет.

Напротив, подход со стороны высокомолекулярных соединений органически содержит в себе зависимость удерживания от последовательности звеньев в цепи, что непосредственно следует из некоммутативности произведения переходных матриц W , описывающих блуждание звеньев по решетке в уравнении (1). Возможность разделения макромолекул гетерополимера по “текстам” связана с тем, что взаимодействие разных звеньев с поверхностью скоррелировано из-за сильных ковалентных связей, соединяющих мономеры в цепь. Для выбранного звена его взаимодействие с поверхностью зависит от удаленных по цепи соседей, и их перестановки могут заметно повлиять на это взаимодействие [8].

Существует два предельных случая корреляции звеньев в цепи гетерополимера. Гибкая макромолекула моделируется цепью случайных блужданий, в которой каждый остаток представляется звеном кубической решетки. Жесткая макромолекула моделируется стержнем, длина которого много больше ее диаметра, и который может изгибаться в результате тепловых флуктуаций. В модели BioLCCC макромолекула моделируется гибкой цепью случайных блужданий. Помимо математической простоты существуют еще две причины выбора такого приближения в качестве исходного.

Во-первых, опыт исследования олигомеров показывает, что даже в предельном случае очень коротких цепей модель случайных блужданий (или эквивалентная ей гауссова модель) дает хорошее количественное описание разделения макромолекул самой разной природы: от жестких

макромолекул эпоксидных смол, поликарбонатов и сложных полиэфиров до гибких цепей полиэтиленоксида или полипропиленоксида.

Во-вторых, корреляции в цепи случайных блужданий дают максимальную зависимость объема удерживания от “текста” последовательности, что позволяет оценить предельные возможности хроматографии для разделения пептидов с разными последовательностями.

Модель адсорбции флуктуирующего гетерогенного стержня также может быть использована в BioLCCC. Возможно, что такая модель наиболее адекватна макромолекулам пептидов. Однако ее математические аспекты, а главное – возможность соотнесения феноменологических параметров гибкости цепи экспериментально наблюдаемым величинам, представляются более сложными. Эти вопросы нами пока подробно не рассматривались, однако качественный вывод для модели жесткого гетерогенного стержня достаточно очевиден: перестановки остатков в середине цепи, по-видимому, мало существенны, а важно лишь то, какие остатки располагаются ближе к концам. Вообще говоря, цепь, моделируемая жестким стержнем, должна быть ближе к широко распространенным аддитивным моделям: основной вклад дают состояния, в которых макромолекула располагается на поверхности целиком, при этом каждый остаток взаимодействует с поверхностью.

Гибкая цепь также может располагаться на поверхности целиком. Это возможно в пределе очень коротких цепей или очень сильной энергии взаимодействия звеньев с поверхностью, близкой к энергии химической связи. По этой причине для гибких коротких цепей аддитивное приближение дает вполне разумную связь между составом цепи и объемом удерживания. Однако по мере роста длины цепи реализация состояния полностью адсорбированной цепи быстро становится затруднительной, так как требуется слишком большая энергия взаимодействия. В общем случае равновесное состояние адсорбированной цепи представляет собой чередующиеся участки взаимодействующих с поверхностью адсорбированных звеньев и связывающих их десорбированных петель и хвостов. Тем самым условия аддитивности нарушаются и появляется зависимость адсорбционных свойств от последовательности составляю-

щих цепь звеньев. Равновесное состояние макромолекулы реализуется в результате тонкого баланса энергии притяжения звеньев и потери энтропии цепи, связанной с ограничениями в их расположении вблизи поверхности по сравнению с неограниченным пространством.

Высказанные выше качественные представления справедливы и вблизи критической точки перехода макромолекулы из адсорбированного в десорбированное состояние: очевидно, что такому переходу предшествует образование петель и хвостов и, как следствие, нарушение принципа аддитивности. Адсорбционно-десорбционный переход всегда имеет место при градиентном элюировании макромолекул. В начальный момент макромолекулы адсорбированы на поверхности, затем, по мере увеличения элюирующей силы растворителя, они десорбируются и перемещаются вдоль колонки. Тем самым вблизи критической точки адсорбции осуществляются условия, в которых должна проявляться последовательность аминокислотных остатков в цепи.

Следует отметить, что в десорбированном состоянии при движении вдоль колонки макромолекулы разделяются по размерам по эксклюзионному механизму. В адсорбционном режиме макромолекулы также медленно мигрируют вдоль колонки и разделяются по разным признакам их первичной структуры. Модель BioLCCC учитывает все эти особенности реального разделения. Вместе с тем переход пептидов в адсорбированное состояние (в зависимости от конкретной первичной последовательности), по-видимому, осуществляется достаточно резко в узкой области состава растворителя. Поэтому основной вклад в разделение вносит область состава растворителя вблизи критической точки адсорбции. Предельно упрощая, можно сказать, что пептиды распределяются в градиенте состава растворителя вблизи своих критических точек, зависящих от их конкретной первичной последовательности.

Помимо учета линейной памяти (связанности звеньев в цепь) модель BioLCCC основана на линейных соотношениях свободной энергии. Это позволяет записать в корреляционном виде зависимость эффективной энергии взаимодействия аминокислотного остатка от состава растворителя и типа адсорбента в уравнении (1). Такой подход опирается на простейшие представления об

адсорбции компонентов растворителя, восходящие к изотерме Ленгмюра. В рамках линейного приближения можно “расцепить” адсорбционные свойства собственно аминокислотного остатка, подвижной и неподвижной фазы и тем самым предсказать изменение характера разделения при изменении формы градиентного профиля.

Изложенные выше качественные представления являются первым приближением к реальной картине, однако они дают зависимость объема удерживания от последовательности аминокислотных остатков в цепи.

Следует сделать еще одно замечание. В модели, описываемой уравнением (1), неявным образом предполагается короткодействующий характер взаимодействия аминокислотных остатков с поверхностью. Это может быть неверно для остатков, содержащих ионогенные группы $-\text{NH}_2$. Если количество кислоты в растворителе соответствует условию $\text{pH } 2.0$, то такие группы ионизируются, и их взаимодействие с поверхностью становится нелокальным. Пептиды, получающиеся в результате ферментативного гидролиза белков трипсином (для простоты будем называть их триптическими пептидами), имеют по крайней мере одну такую заряженную группу $-\text{NH}_3^+$ на N-конце. Если же в цепи есть несколько аминокислотных остатков с такими группами, то необходимо принять во внимание и возможность их электростатического взаимодействия друг с другом. Оценка влияния заряженных групп на картину разделения в рамках модели BioLCCC будет предметом дальнейших экспериментальных исследований.

Изменение формы энергетического профиля цепи при перестановке остатков или замене одного из них меняет объем удерживания. Модель BioLCCC позволяет для любой заданной последовательности оценить изменение объема удерживания, а следовательно, и возможность обнаружения перестановки или замены методом хроматографии. В общем случае перестановки могут приводить и к близким, неразличимым объемам удерживания. Поэтому решение обратной задачи (однозначного “чтения текста” неизвестного пептида из точно измеренного объема удерживания) в рамках хроматографии вряд ли возможно в общем случае. Необходимо привлечение “ортого-

нальных” хроматографии методов масс-спектрометрии.

Отметим, что масс-спектрометрия сама по себе также не дает ответа на вопрос о последовательности пептидов. Более того, точное измерение массы пептида отвечает лишь на вопрос о его аминокислотном составе. В пределах погрешности измерения, типичной для современных масс-спектрометров (10–100 м.д.), число возможных вариантов аминокислотных составов, соответствующих измеренной массе, может достигать сотен и тысяч (соответственно, возможных вариантов “текстов” последовательностей может быть на несколько порядков больше) [9].

Задача “чтения текста” пептида решается методом тандемной масс-спектрометрии, с использованием фрагментации макромолекул по пептидным связям и измерения масс фрагментов. Но даже и в этом случае однозначное установление последовательности затруднительно в силу ряда причин.

Во-первых, эффективность существующих методов фрагментации, как правило, невысока, не все пептидные связи удается разрушить и тем самым получить полный спектр фрагментации.

Во-вторых, ряд аминокислот имеет близкие либо совпадающие массы. Например, в паре глутамин (Q) и лизин (K) отличие в массах составляет всего 0.036, а массы лейцина (L) и изолейцина (I) просто одинаковы. Это делает затруднительным или невозможным их однозначную идентификацию. Даже для таких сложных методов измерения, каким является масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса [10], точность измерения масс в спектрах фрагментов относительно невысока.

Наконец, даже если не рассматривать задачу “чтения текста” неизвестного пептида, а решать типичную задачу протеомики – идентификацию пептида (а следовательно, и белка, которому он принадлежит), используя поиск по базам данных масс и последовательностей известных белков, то также можно столкнуться со значительными сложностями. Существующие поисковые системы, такие как Mascot или SEQUEST, могут содержать ошибочные данные о последовательности (по некоторым оценкам до 30%) или давать несколько возможных “текстов”.

Несмотря на то, что решение обратной задачи с использованием BioLCCC также дает множество возможных “текстов” последовательностей, это множество не совпадает с множеством “текстов”, получаемых из масс-спектрометрических данных. Следовательно, объединение метода BioLCCC и тандемной масс-спектрометрии в едином исследовательском комплексе значительно уменьшает число возможных “текстов”-кандидатов по сравнению с тем, что дают эти методы по отдельности.

Перед тем, как перейти к обсуждению экспериментальных данных, необходимо отметить некоторые особенности применяемых в настоящее время в исследованиях пептидов хроматографических систем. В отличие от стандартных аналитических хроматографических систем, использующих большие колонки и малые внеколоночные объемы, разделение пептидов обычно осуществляется в наносистемах. Последние имеют очень небольшой объем колонки, который много меньше, чем, например, объем вводимой пробы, что приводит к необходимости использования специфических способов ввода образца в колонку. Обычно исследуемый образец в объеме 5 мкл вводится в колонку объемом 300 нл в течение 30 мин, при этом неявно предполагается, что в течение времени ввода все пептиды сильно адсорбируются в начале колонки и не мигрируют вдоль нее. Помимо того, что для гидрофильных пептидов такое предположение не вполне правильно, при указанном способе ввода в начальный момент в колонке создаются “плохие” хроматографические условия, соответствующие высокой концентрации пептидов на поверхности и их взаимодействию друг с другом. Последнее обстоятельство никак не учитывается в модели BioLCCC. Таким образом, при интерпретации экспериментальных данных по разделению пептидов в наносистемах необходимо принимать во внимание и эти факторы.

С учетом сказанного выше рассмотрим совокупность экспериментальных данных по разделению синтетических пептидов с разными последовательностями, а также сложных смесей пептидов, получаемых при ферментативном гидролизе трипсином белков *E. coli* и BSA.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по разделению и идентификации индивидуальных пептидов и их смесей проводили на двух хроматографических системах: макроскопической (стандартной) аналитической системе ВЭЖХ HP1100 (“Hewlett Packard/Agilent”, США) и наносистеме ВЭЖХ Agilent 1100. Стандартная система ВЭЖХ HP1100 имела в составе УФ-детектор на основе диодной матрицы, позволяющий определять объем удерживания любых пептидов на нескольких длинах волн. Наносистема ВЭЖХ Agilent 1100 была объединена с гибридным масс-спектрометром LTQ-FT (“Thermo Electron”, США). Масс-спектрометр был оборудован наноэлектроспреем (Proxeon Biosystems, Дания), позволяющим получать макромолекулярные ионы, а также использовать несколько методов их фрагментации, включая диссоциацию, активированную соударениями (ДАС) с молекулами буферного газа в ионной ловушке, и рекомбинантную диссоциацию при электронном захвате (ДЭЗ). Эти методы использовали для последующей идентификации последовательностей с помощью поисковой системы Mascot, доступной через Интернет (Matrix Science, США, www.matrix-science.com).

Разделение синтетических пептидов, содержащих изомерные остатки изолейцина (I) и лейцина (L), H-RAAAAIAAAAR-OH и H-RAAAALAAAAR-OH, осуществляли на стандартной системе HP1100 на колонках 4.0 × 150 мм, заполненных фазой Диасфер 110-C₁₈ (БиоХимМак СТ, Москва) с размером частиц 5 мкм и размером пор 110 Å. Компонент А мобильной фазы представлял собой воду с добавкой 0.1 об. % трифторуксусной кислоты (ТФУК), компонент В – ацетонитрил, также содержащий 0.1 об. % ТФУК. Разделение пептидов осуществляли при линейном по времени градиенте состава растворителя от начальной точки 2 об. % В до конечной точки 30 об. % В в течение 30 мин. Скорость подачи растворителя 0.5 мл/мин, объем вводимой пробы 20 мкл, концентрация образцов в пробе порядка 0.1 мг/мл.

Для разделения зеркальных последовательностей H-GALYIYLG DGLDTADAEG-amide, H-GEADATDLGDGLYIYLAG-amide и таких же последовательностей с OH-группами на C-конце использовали стандартную хроматографическую

систему HP1100, аналитическую колонку Vydac 218TP54 размером 4.6 × 250 мм, заполненную фазой –C₁₈ с размером частиц 5 мкм и размером пор 300 Å. Объем вводимой пробы 20 мкл, концентрация образцов в пробе 0.1 мг/мл. Компонент А мобильной фазы представлял собой воду с добавкой 0.1 об. % ТФУК, компонент В – смесь 90.0 об. % ацетонитрила, 9.9 об. % воды и 0.1 об. % ТФУК, что соответствует pH 2.0. Пептиды с одинаковыми концевыми группами, содержащиеся в смеси в соотношении 2 : 1, были попарно проанализированы в нескольких хроматографических экспериментах при одних и тех же условиях разделения: линейный по времени градиент от начальной точки 2 об. % компонента В до 60 об. % В в течение 60 мин со скоростью 0.5 мл/мин.

Модельные пептиды получали путем автоматизированного твердофазного синтеза на синтезаторе “Intavis ResPep Synthesizer” (“Intavis Bioanalytical Instruments AG”, Германия).

Разделение пептидов, образующихся в результате ферментативного гидролиза трипсином белков, выделенных из бактерии E. Coli, а также гидролизата белка альбумина (BSA) осуществляли на наносистеме Agilent 1100 с использованием в качестве детектора масс-спектрометра LTQ FT [11]. В наносистеме Agilent 1100 в качестве колонки использовали кварцевый капилляр размером 0.075 × 150 мм (“Proxeon Biosystems”, Дания), заполненный фазой ReproSil Pur C18 AQ с размером частиц 3 мкм и размером пор 120 Å (“Dr. Maisch GmbH”, Германия). Хроматограммы получали по регистрации полного тока ионов после ионизации электрораспылением. Объем вводимой пробы 8 мкл, количество вещества для анализа – порядка 500 фемтомолей. Компонент А мобильной фазы представлял собой воду, содержащую 0.5 об. % уксусной кислоты (pH 3.0). Компонент В – смесь 89.5 об. % ацетонитрила, 10 об. % воды и 0.5 об. % уксусной кислоты. В экспериментах использовали следующие условия хроматографического разделения: изократическое элюирование со скоростью 500 нл/мин в течение 20 мин смесью, содержащей 4 об. % компонента В, за которым следует линейный градиент от 4 до 45 об. % В в течение 90 мин со скоростью 200 нл/мин.

Идентификацию триптических пептидов белков бактерии E. coli, взятых из 20 фракций электрофореза, проводили на основе анализа спек-

Таблица 1. Последовательности триптических пептидов белков *E. coli* в образцах I и II

Последовательность	$t_{R \text{ эксп'}}$, МИН	$t_{R \text{ теор'}}$ *, МИН	Последовательность	$t_{R \text{ эксп'}}$, МИН	$t_{R \text{ теор'}}$ *, МИН
Образец I			Образец II		
TGVETR	31.910	31.875/30.144	REDVHR	27.520	30.875/29.132
FRDEGR	33.280	31.250/32.053	NDVSDSEK	30.850	32.125/29.571
GSGGGSSGGSIGGR	34.220	38.750/27.473	AREELRK	32.050	33.375/33.418
ENAANIK	34.510	34.375/40.959	SFSHQAGASSK	34.130	36.625/33.418
VIEPVKR	38.040	41.375/51.900	RVDQLK	34.940	33.750/36.714
VIEPVKR	38.040	41.375/51.900	GPAAIQK	35.240	35.750/37.484
VQLSDGR	39.770	35.250/44.903	AHVTAETPK	35.300	36.750/33.308
AGVEVDDR	39.870	38.625/45.666	PAVTAHPEQK	35.580	38.750/35.066
VLSGPQAQPAGDK	42.280	51.125/44.775	GSFEGR	37.040	32.375/33.418
GVNANHIIIR	42.880	47.625/43.503	KSVAGFK	37.140	36.250/33.967
AQFLQK	44.050	39.875/59.534	NDEALNSQR	37.310	37.250/31.549
VHVTDYTNASR	45.170	45.125/37.014	QGIESATQK	37.880	36.125/30.670
AQYEDIAQK	45.230	44.250/36.887	AFAHYR	39.670	35.875/34.846
LSSPATLNSR	46.880	47.500/42.104	EVTQLR	40.440	36.125/35.176
SLLEGEQSSGGGGR	47.050	50.500/42.231	FSSSSGYGGGSSR	41.420	38.875/36.824
EHILLGR	47.160	53.125/47.320	FLEQQNK	41.600	36.875/40.121
EAFDTGVR	47.410	42.625/40.450	YSDEVVR	44.210	38.375/40.560
VAVDSEVTVR	49.840	55.125/49.737	STMQELNSR	44.540	41.375/39.571
SLVNLGGSK	52.160	47.625/42.104	LIAVNR	44.880	42.750/46.385
GVQSILQR	53.690	49.125/41.722	AEAESLYQSK	46.320	46.375/42.648
DHFAILK	53.930	54.500/43.630	SQILDEAK	46.530	44.250/40.341
TNLIGAVAR	55.090	58.250/49.737	FSAASQPAAPVTK	48.260	54.500/51.330
LDVLDER	55.520	47.875/49.483	TLLEGEESR	48.540	47.125/52.868
GPLTTPVGGGIR	55.740	59.875/51.773	TLNDAVEVK	49.070	48.000/53.088
VVASPGQGQFQIASK	56.170	67.875/59.661	EDLLASGR	49.580	45.625/49.901
FLEQQNQVLQTK	56.490	64.375/66.913	GELFGAK	49.970	42.500/47.374
NLALNIESR	58.520	59.750/60.424	VQAQIQGDEIR	50.080	51.625/48.692
SYVALAESVK	59.100	62.750/60.424	LANELSDAAENK	50.210	51.375/46.714
VSLVYQGMNEPPGNR	59.860	69.875/58.134	IVGDGIAIKPTGNK	52.210	59.125/55.066
GAFVSQVLPNSSAAK	60.960	73.250/58.007	VATVSLPR	52.550	48.375/47.264
VVEEAPAPGITPELR	61.800	77.375/68.058	YAIVANDVR	52.930	54.750/52.868
IVDLLTER	63.270	65.125/80.399	ATNLLYTR	53.480	53.625/49.791
GYTVSIFNR	64.770	59.750/73.147	EIADGLASAER	53.600	53.750/47.813
LINDAYDSEYFATK	66.130	75.375/63.732	ALEESNYELEGK	54.160	57.250/49.242
GNFDLEGLER	66.260	62.750/61.060	AEAQVIIQANK	54.900	61.875/50.670
YDIPVVMDSAR	67.860	70.875/58.261	VQALEEANNDLENK	55.980	58.625/53.088
DWTIEQITR	70.690	60.125/53.045	SEFITVAR	56.220	55.375/58.253
SNTGLVIDPYFSGTK	71.570	81.250/60.933	IEISELNR	56.710	49.875/58.582
DVLEAMQADSGIR	72.110	69.375/55.844	SVEEILGK	56.810	49.500/54.736
AAPSYEELSNSQELLETK	74.480	84.250/77.473	FGSELLAK	57.150	53.375/59.901
AVEIGSFLGR	78.470	84.500/101.65	FLEQQNQVLQTK	57.280	60.875/53.967
EEFGGELIDGGPWLK	81.780	87.500/85.361	LIYTASDLK	57.530	59.000/52.648
YLLVASAIGSLYK	82.340	93.000/97.956	YEELQITAGR	57.630	54.750/47.593
SLDLDSIIAEVK	85.570	81.750/82.562	DYQELMNTK	58.060	46.875/39.571
IATDPFVGNLTFFR	85.620	94.000/89.941	AAAQLQQGLADTSDENLK	58.800	65.750/60.231
DVIADAFLLQILLR	100.43	108.25/99.101	ALLENTELSAR	59.290	63.625/66.275

Таблица 1. Окончание

Последовательность	$t_{R \text{ эксп'}}$, МИН	$t_{R \text{ теор'}}$ *, МИН	Последовательность	$t_{R \text{ эксп'}}$, МИН	$t_{R \text{ теор'}}$ *, МИН
DGYADGWAQAGTAR	59.430	55.625/56.165	IDVLDS DIPADTG VK	69.330	69.625/74.846
SPMVGTFYR	59.530	58.125/64.297	AVQLGGVALGTTQVINSK	69.910	75.500/77.484
SLEEIR	60.030	53.500/68.143	ELLVGFQTQVR	70.400	72.625/72.319
SGGGFSSGSAGIINYQR	61.300	64.125/52.538	LGEHNIDVLEGNEQFINAAK	70.740	79.125/77.593
QVIGQVAADLR	61.550	63.250/75.176	DLSDVTLGQFAGK	74.000	65.500/75.505
YPEYNFYR	62.050	52.625/77.703	SILSELVR	74.180	63.125/76.824
EAGLSDLCLK	62.310	57.625/70.121	EQIIFPEIDYDK	75.720	80.125/84.407
SQTVHFQGNPVTVANSIPQAGSK	62.670	70.500/65.176	LLDNAAADLAAISGQK	76.520	73.250/82.978
LQLVGVGYR	62.960	60.875/86.165	TEIEDVLILEPR	78.930	86.375/70.121
QVAILAVAGAEK	63.970	71.875/86.165	NPLYEEIADVTIR	80.900	78.125/66.714
VSVSIFGR	64.020	52.875/80.670	VGLFQDTSAF	81.880	66.125/67.703
GVSADQISIVSYGK	64.420	65.750/72.758	VDLLNQEIEFLK	84.090	85.750/72.978
LNDLEDALQQAQK	66.420	59.375/68.692	ALLNSMVIGVTEGFTK	87.390	85.500/80.231
VILAGEVTPVTVR	66.730	77.125/64.736	QGISLSYLEQLFSR	95.070	86.750/73.967
DEVFALSNIQK	69.010	67.125/83.198			

* Концевые группы последовательностей H_2N- (~) $-COOH$. Здесь и в табл. 2 времена $t_{R \text{ теор'}}$ – предсказываемые в рамках модели BioLCCC (числитель) и по аддитивной модели [4] (знаменатель).

тров фрагментации с использованием поисковой системы Mascot [11]. Для настоящей работы из 20 фракций выбрали два образца, обозначенных в табл. 1 как образцы I и II. Основываясь на результатах поиска в системе Mascot, в этой таблице для сравнения предсказываемых теорией и экспериментально наблюдаемых времен удерживания оставили только те последовательности, достоверность идентификации которых превышала 95%.

Все хроматографические системы были стандартизованы с помощью пептидного стандарта S_1-S_5 ("Pierce Inc.", USA), который представляет собой смесь синтетических пептидов, четыре из которых имеют общую структуру $Ac-RGxxGLGLGK-amide$, где xx соответствует GG (S_2), AG (S_3), VG (S_4) и VV (S_5). Стандарт S_1 имеет последовательность остатков, идентичную S_3 , однако отличается от последнего наличием свободной α -аминогруппы. Такая стандартизация позволяет определить активность поверхности адсорбента (масштабный фактор α в уравнении (1)) для разных колонок.

Для разделения пептидов использовали неподвижные фазы типа $-C_{18}$ на основе силикагеля. Применение фаз разных производителей было

сделано осознанно, чтобы показать общность предсказательных свойств модели BioLCCC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем обсуждение с экспериментальных результатов разделения стандартов S_1-S_5 . На рис. 1 приведена хроматограмма для этих стандартов, полученная на колонке ReproSil Pur C_{18} AQ. На рис. 2а представлена корреляция между экспериментальными временами удерживания и предсказанными в рамках модели BioLCCC. Как видно, наблюдается хорошее соответствие между предсказанными и реальными временами удерживания. Для примера на рис. 2б приведена аналогичная корреляция между экспериментальными и расчетными временами удерживания, полученными в рамках аддитивной модели [4]. Даже для достаточно коротких цепей предсказания модели BioLCCC оказываются сопоставимыми по точности с предсказаниями аддитивной модели.

Вместе с тем стоит отметить, что стандарт S_1 явно выпадает из линейной зависимости на рис. 2. Отличие этого стандарта от S_3 заключается в том, что он имеет на конце ионизованную группу H_3^+N- . Очевидно, что указанная группа сильно гидрофильна и отталкивается от поверхности

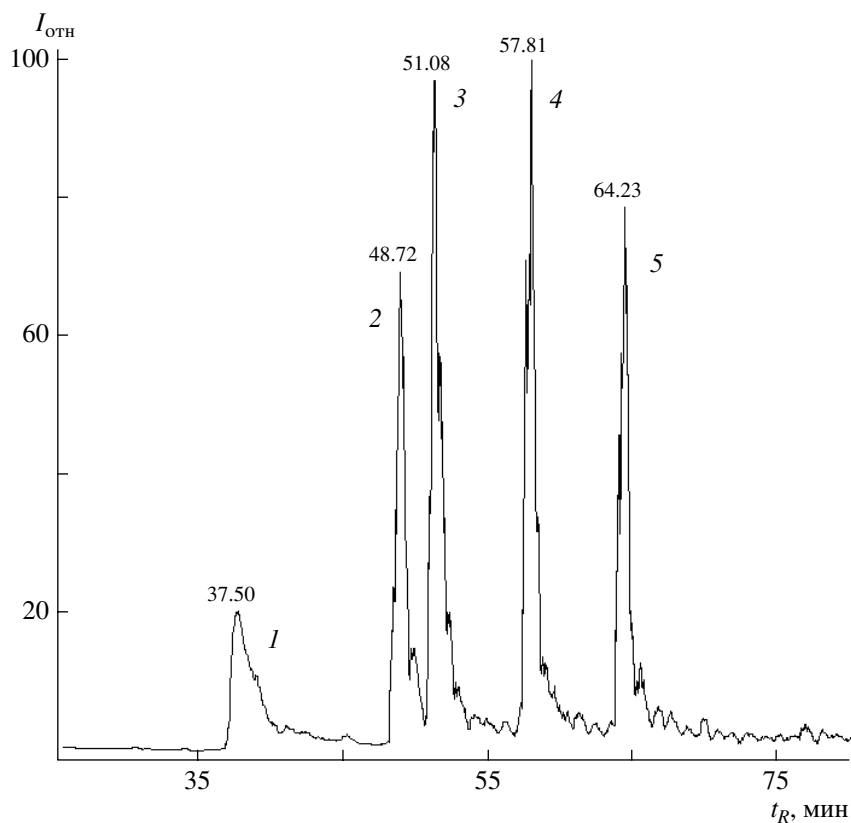


Рис. 1. Хроматограмма пептидного стандарта S_1-S_5 (1–5), полученная на наносистеме Agilent 1100. Условия разделения: колонка 0.075×150 мм, фаза ReproSil Pur C18 AQ, размер частиц 3 мкм, размер пор 120 Å, объем вводимой пробы 8 мкл, изократическое элюирование 20 мин смесью, содержащей 4 об. % компонента В (89.5 об. % ацетонитрила, 10 об. % воды и 0.5 об. % уксусной кислоты), линейный градиент 4 – 45 об. % В в течение 90 мин.

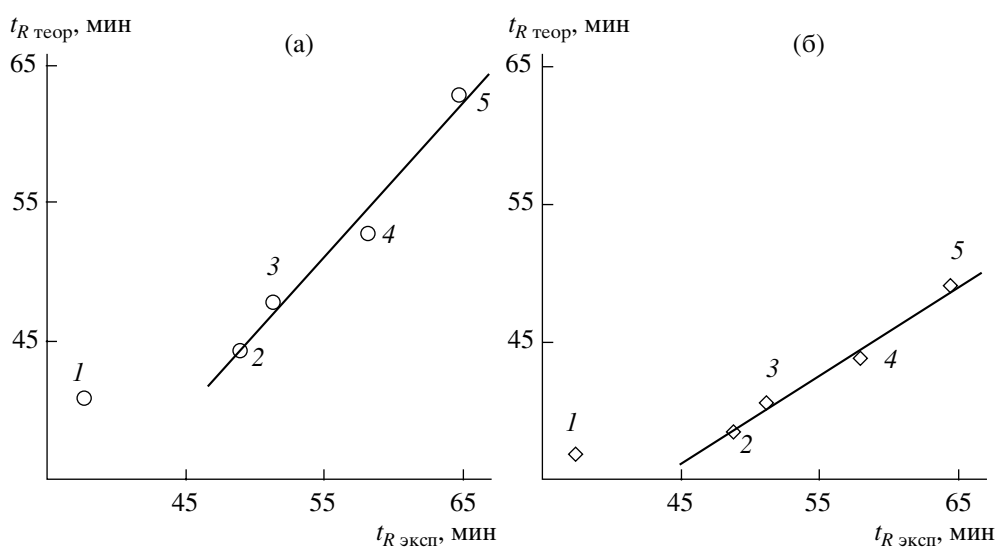


Рис. 2. Корреляционная зависимость между предсказанными в рамках модели BioLCCC (а) и аддитивной модели [4] (б) и экспериментально наблюдаемыми временами удерживания последовательностей стандарта S_1-S_5 . Коэффициент корреляции $R^2 = 0.974$ (а) и 0.983 (б).

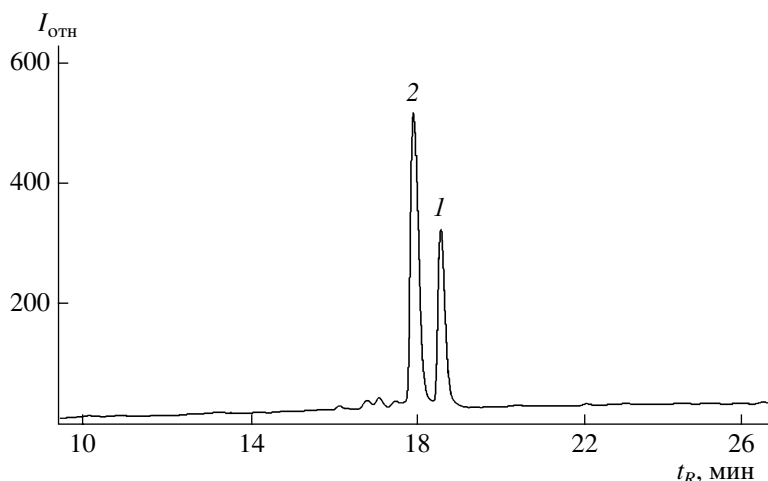


Рис. 3. Разделение синтетических пептидов Н-RAAAAIAAAAR-ОН (1) и Н-RAAAALAAAAR-ОН (2), последовательности которых содержат изомеры лейцина. Расчетные в рамках модели BioLCCC и экспериментально наблюдаемые времена удерживания соответственно 18.50 и 18.54 мин (1), 17.90 и 17.88 мин (2). Условия разделения: хроматографическая система HP1100, колонка 4.0×150 мм, фаза Диасфер 110-С₁₈, размер частиц 5 мкм, размер пор 110 Å, объем пробы 20 мкл, концентрация образца 0.1 мг/мл, линейный градиент от начальной точки 2 об. % В (ацетонитрил, содержащий 0.1 об. % ТФУК) до 30 об. % В в течение 30 мин.

(другими словами, отталкивание обусловлено тем, что “изображение” заряда на границе раздела полярной фазы (воды) и неполярной –С₁₈ имеет тот же знак). Поэтому объем удерживания стандарта S₁ заметно меньше объема удерживания S₃, имеющего тот же “текст”, но незаряженную концевую группу на N-конце. Модель BioLCCC учитывает такое отталкивание (энергия взаимодействия группы Н₃⁺N– принята равной –1.69 [1]). Однако, если предположить бесконечно сильное отталкивание концевого звена, это приводит при вычислении статсуммы к исключению лишь небольшого числа конфигураций цепи, а именно тех, которые начинаются на поверхности. По-видимому, этого недостаточно для наблюдаемого уменьшения объема удерживания стандарта S₁. Необходимо учитывать нелокальность взаимодействия заряженных концевых групп, что достаточно просто сделать в переходных матрицах уравнения (1). Отметим, что такой учет нелокальности идейно близок к поправкам для энергий адсорбции аминокислотных остатков, “привязанных” к N-концу пептида в аддитивной модели [7]. Тем не менее правильный учет взаимодействия заряженных концевых групп NH₃⁺– (а также их взаимного влияния друг на дру-

га в цепи) в рамках модели BioLCCC пока остается открытым.

Рассмотрим далее разделение макромолекул, содержащих изомеры L и I. Интерес к хроматографическому разделению и идентификации таких макромолекул состоит в том, что указанные последовательности не идентифицируются (или, по крайней мере, очень сложно идентифицируются) любыми методами масс-спектрометрии, в том числе и tandemной масс-спектрометрии по спектрам фрагментации. Вместе с тем хроматография позволяет легко разделить последовательности, что видно из хроматограммы, представленной на рис. 3. Согласие предсказанного времени выхода пептидов с экспериментальным оказывается очень хорошим. Такой пример подтверждает сформулированный выше тезис о том, что хроматографические сведения о последовательности, получаемых в рамках модели BioLCCC, дополняют данные масс-спектрометрии: для масс-спектрометрии пептидная пара из рассмотренного примера неразличима, в то время как для хроматографии – это два разных “текста”.

Интересно отметить возможность разделения таких последовательностей не только по типу изомеров лейцина, но также и по их месту в цепи. Например, для последовательностей типа Н-RAAAALAAAAR-ОН и Н-RALAAAAAAR-ОН

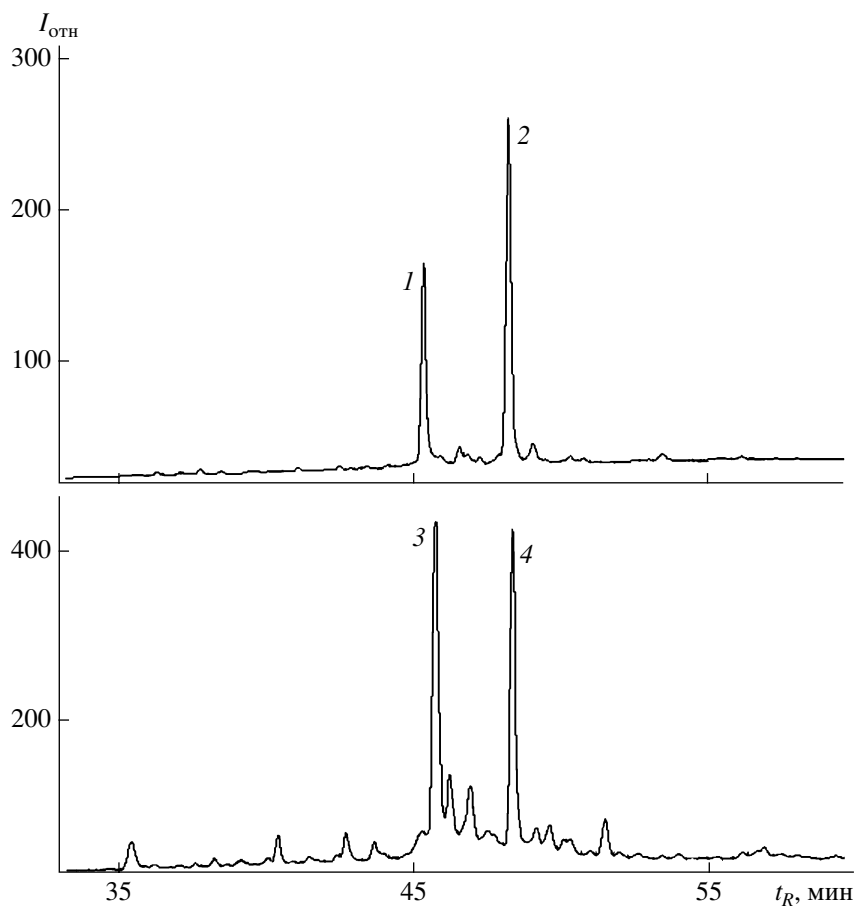


Рис. 4. Разделение “зеркальных” пептидов типа H-GALYIYLGDGLDTADAEG–amide (1), H-GEADATDLGDGLYIYLAG–amide (2) и H-GALYIYLGDGLDTADAEG–OH (3), H-GEADATDLGDGLYIYLAG–OH (4). Расчетные в рамках модели BioLCCC и экспериментально наблюдаемые времена удерживания соответственно 42.04 и 45.34 мин (1), 43.92 и 48.22 мин (2), 41.99 и 45.70 мин (3), 43.83 и 48.31 мин (4). Условия разделения: хроматографическая система HP1100, колонка Vydac 218TP54 4.6 × 250 мм, фаза –C₁₈, размер частиц 5 мкм, размер пор 300 Å, объем пробы 20 мкл, концентрация образца 0.1 мг/мл, линейный градиент от 2 об. % В (90.0 об. % ацетонитрила, 9.9 об. % воды и 0.1 об. % ТФУК) до 60 об. % В в течение 60 мин.

расчетные объемы удерживания различны для условий разделения, приведенных на рис. 3. Экспериментальная проверка этого факта будет служить прямым доказательством возможности использования модели BioLCCC для определения места (номера остатка) модифицированных и(или) изомерных форм аминокислот в цепи, что является одной из наиболее трудных задач протеомики. Исследование закономерностей разделения модифицированных пептидов и биомолекул будет предметом дальнейших экспериментальных исследований.

Следующий пример разделения пептидов идейно гораздо более сложен. Он относится к разделению перевернутых, “зеркальных” последовательностей. В первой части работы [1] была

предсказана возможность разделения таких последовательностей, имеющих асимметричный энергетический профиль. Последовательности имеют, очевидно, одинаковую массу, так что их “чтение” с помощью точного измерения массы макромолекулярного иона невозможно и требует использования методов тандемной масс-спектрометрии (однако даже в этом случае возможны ситуации, когда спектры фрагментации не позволяют различить пары зеркальных изомеров).

Для доказательства возможности разделения “зеркальных” пептидов были синтезированы последовательности типа H-GALYIYLGDGLDTADAEG–amide и H-GEADATDLGDGLYIYLAG–amide, отличающиеся перевертыванием внутренней части. Также были синтезированы те же последо-

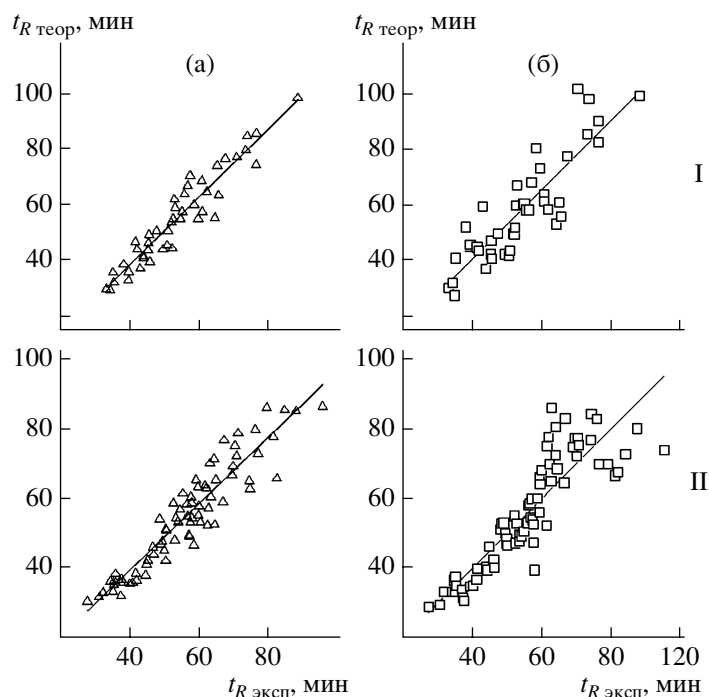


Рис. 5. Сравнение рассчитанных по модели BioLCCC (а) и аддитивной модели [4] (б), а также экспериментально наблюдаемых времен удерживания (мин) последовательностей пептидов белков *E. coli*, идентифицированных в образцах I и II (табл. 1). Коэффициент корреляции и дисперсия времен удерживания (мин) соответственно: $R^2 = 0.906$ и $\sigma = 0.76$ (Ia), 0.780 и 1.32 (Iб), 0.879 и 0.69 (IIa), 0.762 и 0.93 (IIб).

вательности, отличающиеся типом концевой группы на С-конце: H-GALYIYLGDGLD-TADAEG-OH и H-GEADATDLGDIYIYLAG-OH. “Зеркальные” последовательности можно представить как перестановку концевых аминокислотных остатков. Как показано на рис. 4, эти последовательности действительно разделяются в полном соответствии с предсказаниями теории BioLCCC. Естественно, что разделение таких структур не следует из аддитивной модели или ее аналогов. Здесь практически в чистом виде проявляется эффект связанности остатков в цепь и коллективный характер их взаимодействия с поверхностью. Учет влияния перестановки аминокислотных остатков в цепи на статистическую сумму гетерополимера вблизи поверхности не сложно сделать в рамках подхода, развитого в работе [8]. Отметим существенную роль гетерогенности цепи: для макромолекул гомополимера перестановка разных концевых групп вырождена в смысле взаимодействия с поверхностью.

Наконец, рассмотрим возможность использования модели BioLCCC для анализа хроматографических данных, полученных в исследованиях

смесей триптических пептидов белков бактерии *E. coli*. Дайджесты белков *E. coli* изучены достаточно хорошо, встречающиеся в них последовательности приведены в табл. 1. Эти последовательности были идентифицированы программой Mascot с достоверностью, превышающей 95%. Вместе с тем следует сказать, что далеко не для всех из них были получены полные спектры фрагментации высокого качества, так что достоверность их первичной структуры не абсолютная.

Как следует из рис. 5а, и для реальных систем наблюдается хорошая корреляция (коэффициент корреляции $R^2 \sim 0.9$) между предсказанными и реальными временами удерживания со стандартной ошибкой предсказания менее 1 мин. Тем самым информация о возможном “тексте” последовательности, получаемая из времени удерживания, может быть использована для повышения достоверности идентификации пептидов, а значит, и белков протеома организма. Как следует из рис. 5б, корреляция между предсказанным и наблюдаемым временем удерживания в модели BioLCCC заметно лучше, чем в аддитивной модели.

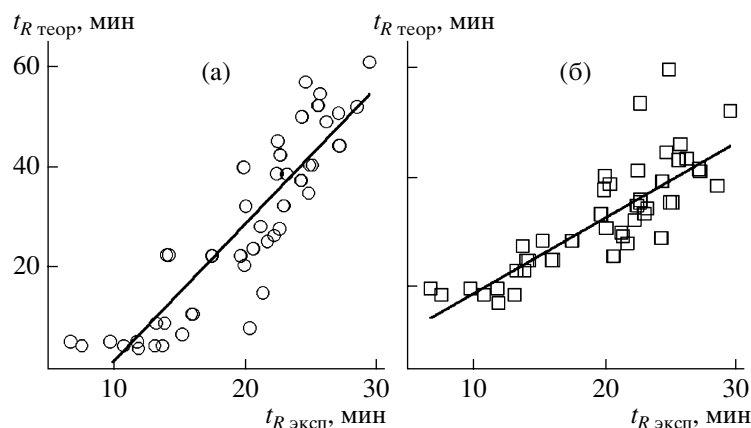


Рис. 6. Сравнение расчетных в рамках модели BioLCCC (а) и аддитивной модели [4] (б) и экспериментально наблюдаемых времен удерживания последовательностей пептидов белка BSA (табл. 2). $R^2 = 0.79$ (а) и 0.66 (б).

Такой же анализ можно применить и к последовательностям триптических пептидов белка альбумина BSA. Для них корреляция между предсказанными и экспериментальными временами удерживания приведена на рис. 6. В целом, однако, степень корреляции в данном случае заметно хуже, чем для белков *E. coli*. Причина этого пока не вполне ясна. В отличие от белков *E. coli* для альбумина мы не ограничивались только последовательностями, достоверность которых более 95%. На рис. 6 и в табл. 2 представлены все последовательности, идентифицированные Mascot по массам именно как последовательности, присутствующие в альбумине. На наш взгляд, это лишь раз доказывает, что идентификация последовательностей пептидов только по массам (даже пептидов, полученных из белка с известной первичной структурой) обладает невысокой достоверностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании приведенных экспериментальных исследований можно сделать следующий вывод: модель BioLCCC правильно схватывает основные черты хроматографического разделения пептидов и позволяет предсказать возможность разделения последовательностей, имеющих весьма тонкие различия в их первичной структуре. Масштаб различий в стандартных энергиях адсорбции аминокислотных остатков на обращенной фазе типа $-C_{18}$ в паре вода–ацетонитрил с добавками кислоты (pH 2.0), по-видимому, соответствует действительности. Тем самым модель

BioLCCC может быть использована для оценки возможностей разделения тех или иных последовательностей пептидов, определения “дефектности” этих последовательностей, их модификаций в реальных условиях хроматографического эксперимента.

Следует сказать, что эта модель требует уточнения в тех случаях, когда в цепи имеются заряженные аминокислотные остатки.

Наконец, “разрезание” длинных цепей белков путем ферментативного гидролиза трипсином, возможно, и не является необходимым с точки зрения их хроматографического разделения. Восприимчивость взаимодействия макромолекулы с поверхностью к слабым изменениям ее “текста” (например, к перестановкам двух остатков, замене или модификации одной аминокислоты) может оказаться заметно сильнее именно для длинных цепей, что следует из теоретического анализа адсорбции гетерополимеров [8]. Для хроматографического исследования первичной последовательности белков и применения модели BioLCCC для поиска оптимальных условий разделения необходимо перевести белки из глобулярного в клубкообразное состояние (денатурировать). При нахождении белков в глобулярном состоянии во взаимодействии с поверхностью будут участвовать лишь аминокислотные остатки, находящиеся снаружи глобулы. В данном случае разделение скорее отражает вторичную или третичную структуру белка, нежели его последовательность. Особый интерес представляет воз-

Таблица 2. Последовательности триптических пептидов альбумина BSA, использовавшиеся при сопоставлении предсказанных и экспериментальных времен удерживания

Последовательность	Score*	$t_{R \text{ эксп}}$, МИН	$t_{R \text{ теор}}$, МИН	Последовательность	Score*	$t_{R \text{ эксп}}$, МИН	$t_{R \text{ теор}}$, МИН
SEIAHR	38	6.7	5.55/19.90	GACLLPK	34	22.18	26.40/32.30
TPVSEK	20	7.58	4.70/18.70	EYEATLEECAK	80	22.36	38.65/34.90
SEIAHR	38	9.72	5.55/19.90	EYEATLEECAK	62	22.39	38.65/34.90
TPVSEK	20	10.75	4.70/18.70	CCAADDKEACFAVEGPK	87	22.43	45.05/41.40
SEIAHR	45	11.77	5.55/19.90	AEFVEVTK	58	22.58	27.75/53.60
NYQEAK	22	11.88	4.15/17.20	NECFLSHKDDSPDLPK	29	22.61	42.35/35.50
TPVSEK	35	13.11	4.70/18.70	ECCHGDLLECADDR	51	22.64	42.30/36.00
ATEEQLK	57	13.22	9.15/23.10	EACFAVEGPK	67	22.9	32.35/33.50
AFDEK	22	13.71	4.75/27.60	EACFAVEGPK	57	22.93	32.35/33.50
ATEEQLK	46	13.85	9.15/23.10	YNGVVFQECQAEDK	57	23.14	38.50/34.40
TCVADESHAGCEK	48	14.01	22.60/24.90	YNGVVFQECQAEDK	33	23.17	38.50/34.40
TCVADESHAGCEK	67	14.15	22.60/24.90	DDPHACYSTVFDK	44	24.21	37.25/29.00
IETMR	22	15.21	6.90/28.50	DDPHACYSTVFDK	14	24.24	37.25/29.00
QNCDQFEK	41	15.9	10.95/25.00	KVPQVSTPTLVEVSR	71	24.28	49.80/39.40
QNCDQFEK	54	16.01	10.95/25.00	KVPQVSTPTLVEVSR	27	24.31	49.80/39.40
SHCIAEVEK	58	17.43	22.45/28.50	RHPEYAVSVLLR	88	24.59	56.70/44.60
SHCIAEVEK	64	17.47	22.45/28.50	LYYEIAR	55	24.82	34.80/59.70
LCVLHEK	41	19.6	22.40/33.40	LKPDNTLCDEFK	56	24.87	40.30/35.50
LCVLHEK	40	19.63	22.40/33.40	LKPDNTLCDEFK	8	25.1	40.30/35.50
LKECCDKPLLEK	87	19.84	39.85/37.80	KQTALVELLK	83	25.5	52.10/43.20
LKECCDKPLLEK	89	19.88	39.85/37.80	KQTALVELLK	32	25.56	52.10/43.20
NECFLSHK	44	19.94	20.60/40.30	RPCFSALTPDETYVPK	69	25.65	54.40/46.10
ECCDKPLLEK	56	20.04	32.20/30.80	VPQVSTPTLVEVSR	56	26.14	48.85/43.50
KFWGK	29	20.31	8.20/38.90	SLHTLFGDELCK	21	27.06	50.50/41.60
CCTESLVNR	63	20.56	23.90/25.70	LVNELTEFAK	57	27.12	44.15/41.20
CCTESLVNR	63	20.6	23.90/25.70	LVNELTEFAK	21	27.16	44.15/41.20
YICDNQDTISSK	83	21.15	28.20/30.00	QTALVELLK	54	28.46	51.80/38.60
DLGEEHFK	42	21.31	15.15/29.30	LGEYGFQNALIVR	20	29.42	60.65/52.20
FKDLGEEHFK	82	21.66	25.25/28.10				

* Параметр Score, определяемый в программе Mascot, характеризует достоверность идентификации последовательности (чем больше, тем выше достоверность).

возможность разделения модифицированных белков, для которых можно поставить в том числе и задачу разделения таких белков по месту модификации. Этот вопрос требует дальнейшего экспериментально исследования. Модель BioLCCC позволяет решать задачу в общем виде и дать оценку возможностям хроматографии на обратной фазе для “чтения текстов” таких белков.

Что касается других вариантов хроматографического разделения белков (ионнообменной или афинной), то модель BioLCCC не специфична к конкретному типу взаимодействий. Для ее применимости важно, чтобы взаимодействие было короткодействующим. В других вариантах хроматографии необходимо переопределить стандартные энергии адсорбции остатков с помощью модель-

ных пептидов, как было сделано для хроматографии на обращенной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшков А.В., Тарасова И.А., Евреинов В.В., Горшков М.В. // *Высокомолек. соед. Б.* 2007. Т. 49. № 4. С. 732.
2. Gorshkov A.V., Tarasova I.A., Evreinov V.V., Savitski M.M., Nielsen M.L., Zubarev R.A., Gorshkov M.V. // *Analyt. Chem.* 2006. V. 78. P. 7770.
3. Guo D., Mant C.T., Taneja A.K., Parker J.M.R., Hodges R. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 359. P. 499.
4. Guo D., Mant C.T., Taneja A.K., Hodges R. // *J. Chromatogr.* 1986. V. 359. P. 519.
5. Mant C.T., Burke L.T.W., Black J.A., Hodges R. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 458. P. 193.
6. Mant C.T., Burke L.T.W., Zhou N.E., Parker R.J.M., Hodges R. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 485. P. 365.
7. Krokhin O.V., Craig R., V. Spicer V., Ens W., Standing K.G., Beavis R.C., Wilkins J.A. // *Mol. Cell. Proteomics.* 2004. V. 3. № 9. P. 908.
8. Обухов С.П. // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1987. Т. 93. № 6. С. 1973.
9. Spengler B. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2004. V. 15. P. 703.
10. Marshall A.G., Verdun F.R. *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry: A User's Handbook.* Amsterdam: Elsevier, 1990.
11. Nielsen M.L., Savitski M.M., Zubarev R.A. // *Mol. Cell. Proteomics.* 2005. V. 4. № 6. P. 835.

Applicability of the Critical Chromatography Concept to Proteomics Problems: Experimental Study of the Dependence of Peptide Retention Time on the Sequence of Amino Acids in the Chain

**I. A. Tarasova^a, A. V. Gorshkov^b, V. V. Evreinov^b, K. Adams^c,
R. A. Zubarev^c, and M. V. Gorshkov^a**

^a *Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 38/2, Moscow, 119334 Russia*

^b *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^c *Laboratory for Biological and Medical Mass Spectrometry, Biological and Medical Center,
Uppsala University, Box 583, S-75 123 Uppsala, Sweden
e-mail: evreinov@polymer.chph.ras.ru*

Abstract—Experimental data on the separation of synthetic and natural peptides are presented as treated in terms of the separation model proposed by the authors that allows for the chain connectivity of amino acid residues and the cooperative character of their interaction with the surface. It was shown that the model accurately predicts the separation of peptides with identical amino acid contents and different sequences of units in the chain. The differences in the sequence may be permutation of amino acid residues and the presence of terminal groups, amino acid isomers, or mirror sequences in the chain. The separation model was used to predict the retention times of peptides prepared via the enzymatic hydrolysis of *E. coli* proteins and bovine serum albumin with trypsin. It was shown that the model in general accurately explains the array of experimental data on the separation of such peptides, thus being the first successful attempt to relate the chain sequence to the retention volume.

УДК 541.64:539.2:536.7

МЕЗОМОРФИЗМ ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НА ИХ ОСНОВЕ¹

© 2008 г. С. В. Блохина*, Н. В. Усольцева**, М. В. Ольхович*, А. В. Шарапова*

*Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

**Ивановский государственный университет
153025 Иваново, ул. Ермака, 39

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 25.07.2007 г.

Методом поляризационной термомикроскопии и ДСК изучен термотропный мезоморфизм полипропилениминовых дендримеров первой, второй и третьей генераций. Построены фазовые диаграммы бинарных систем дендримеров с каламитным жидким кристаллом *n*-амилокси-*n*'-цианобифенилом и дискотическим жидким кристаллом гекса(пентилокси)трифениленом. Измерения проведены во всем концентрационном интервале при температурах, соответствующих устойчивым состояниям нематической, колончатой и изотропной фаз. Обсуждено влияние химической природы и формы молекул мезогенов линейного и циклического строения на проявление мезоморфизма у ЖК-дендримеров.

В последние годы объектом интенсивного теоретического и экспериментального исследования является новый класс высокомолекулярных соединений, называемый дендримерами [1]. Эти трехмерные высокосимметричные макромолекулы обладают уникальными физическими и физико-химическими свойствами: низкой внутренней вязкостью, высокой растворимостью, хорошей смешиваемостью, большой реакционной способностью. Новый стимул к изучению дендримеров появился после установления у них возможности формирования ЖК-фаз [2]. Накопленный к настоящему времени материал по изучению свойств дендримеров свидетельствует о том, что пути применения этих соединений следует искать в тех областях науки и техники, где нужны молекулы – частицы размером несколько нанометров, способные упорядочиваться и менять свои свойства под действием внешних полей, например в нанотехнологии и медицине [3]. Создание ЖК-материалов с требуемыми характеристиками может осуществляться двумя путями: синтезом новых веществ, а также изменением свойств известных

мезогенов введением легирующих добавок как жидкокристаллической, так и немезогенной природы. В отличие от молекулярного дизайна дендримеров, которым занимаются ученые во многих странах мира [4], свойства композиционных материалов, склонных к микросегрегации и самоорганизации с образованием сложных супрамолекулярных структур, исследованы недостаточно. В настоящее время в литературе представлена информация о фазовом состоянии и физико-химических свойствах конденсированных дендримеров [5] и их лиотропном мезоморфизме в органических растворителях [6]. Фазовые равновесия в системах на основе ЖК-дендримеров с низкомолекулярными мезогенами практически еще не изучены. Между тем, именно смеси жидких кристаллов нашли широкое применение в различных областях науки и техники [7]. Исследования систем на основе дендримеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами, сочетающих надмолекулярную организацию мезофазы с многофункциональными свойствами составляющих их компонентов, представляют существенный интерес также в связи с возможностью использования смесей нематиков с дендримерами в электрооптических устройствах [8].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант РНП.2.2.1.1.7280).

E-mail: nyb@isc-ras.ru (Блохина Светлана Витальевна).

Температура фазовых переходов соединений I–VI

Соединение	Температура фазовых переходов, °С
I	<i>Cr 62 Col₁ 102 Col₂ 112 Is</i>
II	<i>Cr 58 Col 114 Is</i>
III	<i>Cr 56 Col 113 Is</i>
IV	<i>Cr 111.2 Is</i>
V	<i>Cr 53 N 68 Is</i>
VI	<i>Cr 68 Col 123 Is</i>

Цель настоящей работы – изучение мезоморфизма термотропных полипропилениминовых дендримеров и фазовый анализ бинарных систем на их основе с каламитным и дискотическим мезогенами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовое поведение полипропилениминовых дендримеров исследовали методом ДСК на приборе “Diamond DSC” фирмы “Perkin-Elmer” в интервале –6...+160°С. Скорость нагревания и охлаждения составляла 10 К/мин, масса образцов 5–10 мг.

Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводили с помощью микроскопа “Leitz LaborLux 12 Pol” со скрещенными поляризаторами и нагревательным столиком “Mettler FP-82” с программным блоком.

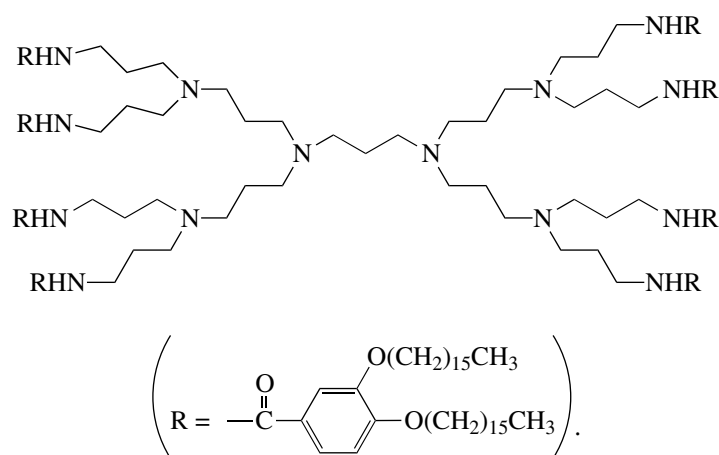
Температуру фазовых переходов измеряли в циклах нагревания и охлаждения при скорости изменения температуры 2 К/мин. Точность измерения

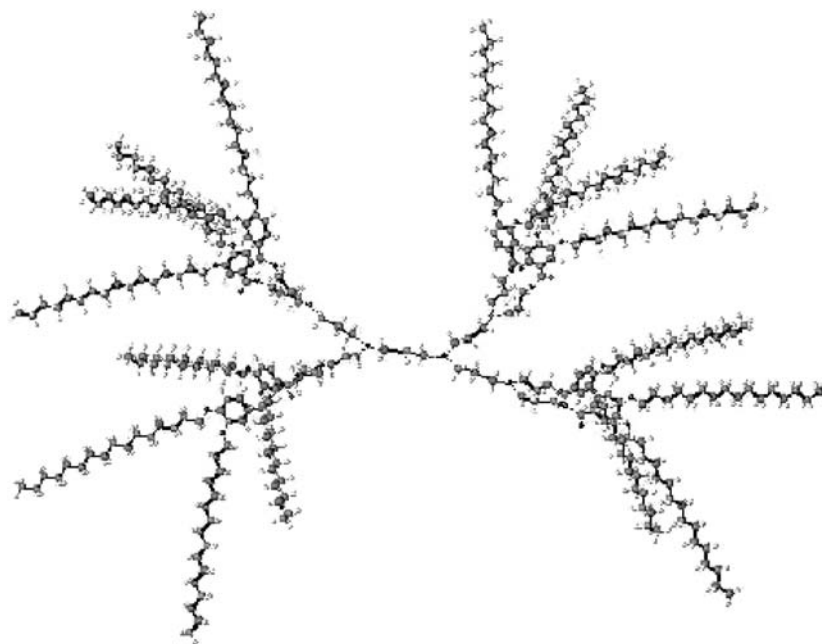
температуры 0,2°С. Образцы для исследования получали нанесением смесей на поверхность горизонтально расположенных предметных стекол. Стекла с нанесенным слоем изучаемых веществ перед началом измерения прогревали до 130°С, а затем охлаждали до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

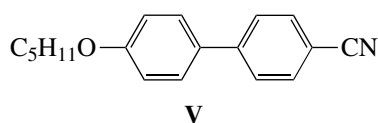
Объектами исследования служили полипропилениминовые дендримеры 1K2C16 (I), 2K2C16 (II), 3K2C16 (III), 1K2C6 (IV). ЖК-дендримеры синтезированы дивергентным методом в Университете г. Байройт (Германия). Определение чистоты и идентификацию соединений проводили методами элементного анализа, термогравиметрии, спектроскопии ИК, ЯМР ¹H, масс- и электронной спектроскопии.

Структурная формула и пространственная модель молекулы полипропилениминового дендримера второй генерации (соединение II) приведены ниже.

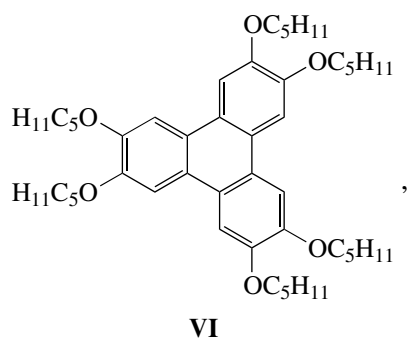




В качестве низкомолекулярных жидких кристаллов использовали выпускаемый фирмой РИАП (Украина) 4-амилокси-4'-цианобифенил



и гекса(пентилокси)трифенилен



мезоморфные свойства которых были исследованы ранее [9].

Температура фазовых переходов соединений I–VI представлена в таблице.

Мезоморфизм полипропилениминовых дендримеров, которые в зависимости от номера генерации и числа разветвлений в латеральных заме-

стителях способны формировать различные термотропные фазы, был тщательно изучен ранее [10]. В настоящей работе исследуются ЖК-свойства новых представителей данного класса дендримеров. Следует отметить, что обычно мезоморфные свойства наблюдаются у дендримеров с мезогенным ядром или мезогенными концевыми группами [2]. Особенностью изучаемых дендримеров является отсутствие мезогенных фрагментов в структуре их молекул. Тем не менее исследованные нами соединения I–III проявляют термотропный мезоморфизм. Как следует из данных таблицы, полипропилениминовый дендример первой генерации (I) с двумя парафиновыми фрагментами в латеральных заместителях является полимезоморфным и образует при нагревании две фазы, которые были идентифицированы нами как колончатые по характерным текстурам (рис. 1). Дендримеры второй (II) и третьей (III) генерации энантиотропны в достаточно широком интервале температур, также формируя колончатые мезофазы. Поскольку дендримеры второй и третьей генерации аналогичного строения, но содержащие 10 углеродных атомов в боковых цепях, образуют колончатую гексагональную фазу [10], можно предположить, что исследуемые

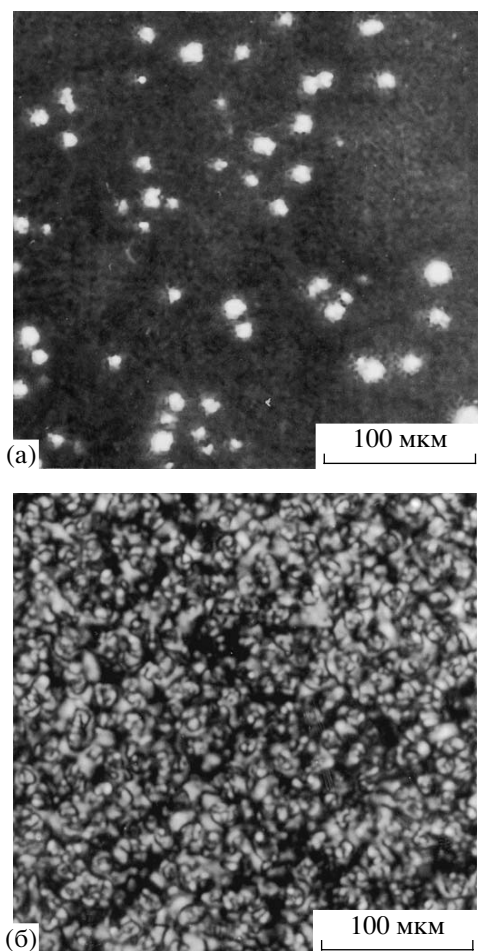


Рис. 1. Микрофотографии текстур ЖК-фаз соединения I в цикле нагревания: а – мелкодоменная текстура колончатой мезофазы 1 при 90°C, б – точечная текстура колончатой мезофазы 2 при 105°C.

дендримеры имеют такую же надмолекулярную упаковку. Соединение IV не является жидкокристаллическим.

Фазовое поведение дендримеров I–III изучали методом ДСК (рис. 2). При нагревании образца I вначале происходит фазовый переход из одной кристаллической модификации в другую, затем при 62°C следует эндотермическое плавление твердых кристаллов в колончатую фазу с общей теплотой 46.0 Дж/г. Далее при 102 и 112°C последовательно происходят два эндотермических фазовых перехода: колончатой фазы 1 в колончатую фазу 2 и переход из ЖК-фазы в изотропное состояние с теплотой 23.1 и 21.6 Дж/г соответственно. Анализ кривой ДСК соединения II показал, что при нагревании имеется два пика. Пер-

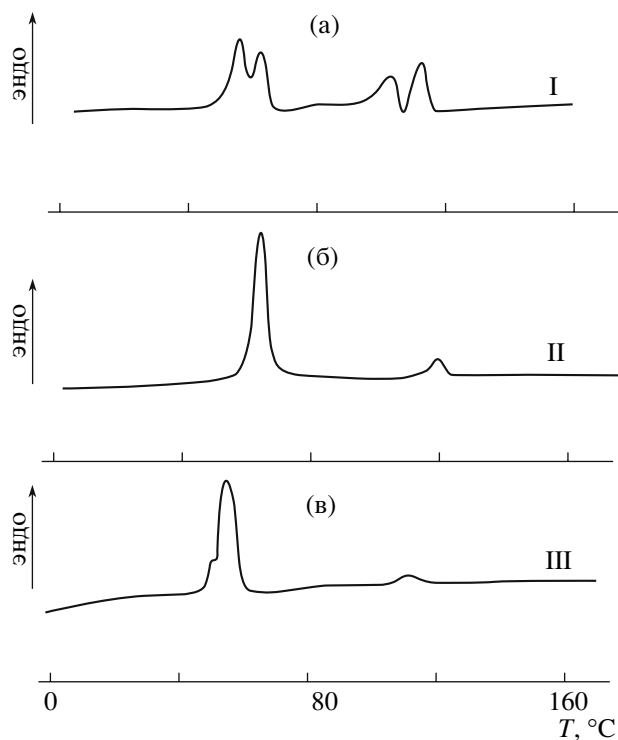


Рис. 2. Кривые ДСК соединений I–III при нагревании.

вый эндотермический эффект величиной 43.9 Дж/г соответствует переходу твердых кристаллов в колончатую фазу и достигает максимума при 58°C. Второй значительно более слабый эндотермический эффект 1.2 Дж/г при 114°C характеризует переход мезофазы в изотропную жидкость. На кривой ДСК дендримера III видны два пика. Первый наблюдается при плавлении кристаллической фазы мезогена и сопровождается достаточно большим тепловым эффектом – 43.4 Дж/г при 56°C. Второй эндотермический пик намного меньше (0.45 Дж/г) и относится к переходу колончатой фазы дендримера в изотропный расплав при 113°C. Полученные методом ДСК значения температуры фазовых переходов дендримеров хорошо согласуются с данными термомикроскопии. Следует отметить, что для точной идентификации структуры мезофаз исследуемых дендримеров необходим рентгеноструктурный анализ.

Фазовые равновесия в анизотропных средах тесным образом связаны с влиянием добавки на ориентационный порядок ЖК-растворителя. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма дендри-

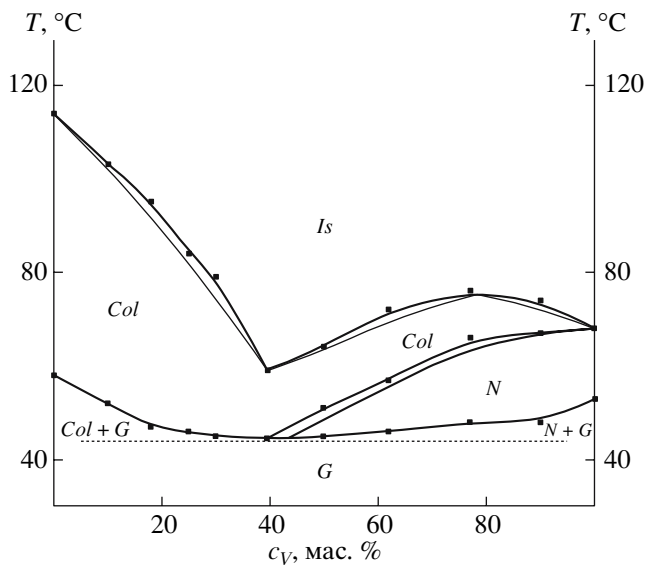


Рис. 3. Фазовая диаграмма бинарной системы дендримера II с каламитным мезогеном V.

мера II с каламитным мезогеном V в областях существования колончатой, нематической и изотропной фаз. Данная фазовая диаграмма и все последующие получены в режиме нагревания из застеклованного состояния бинарных смесей. Увеличение концентрации *n*-амилокси-*n*'-цианобифенила в смеси до 40 мас. % вызывает разрушение колончатой структуры дендримера, о чем свидетельствует уменьшение температурного интервала существования ЖК-состояния до 14°C по сравнению с 56°C для индивидуального дендримера. Можно указать две вероятных причины такого поведения мезогена V в бинарных смесях с дендримером. Во-первых, ранее было установлено, что стерические эффекты существенно влияют на ориентацию низкомолекулярных компонентов в бинарных системах с дискотическими мезогенами и дендримерами [11, 12]. Наличие жесткого бифенильного фрагмента в молекулах замещенного цианобифенила создает препятствия для возникновения ориентационной и конформационной корреляции с концевыми заместителями дендримера, что вызывает разрушение колончатой структуры. Во-вторых, известно, что сильнополярные молекулы цианобифенилов склонны к антипараллельной ассоциации и существуют практически полностью в димеризованном состоянии [13]. Ассоциация молекул каламитного мезогена значительно увеличивает его разрушающее воздействие на упорядоченную структуру колончатой фазы дендримера.

В центре фазовой диаграммы в интервале концентраций 40–100 мас. % жидкого кристалла V находится достаточно широкая область существования нематической и колончатой фаз. Рост концентрации *n*-амилокси-*n*'-цианобифенила после точки эвтектики с 40 до 80 мас. % вызывает уже не разрушение, а стабилизацию ЖК-состояния, что проявляется в увеличении интервала существования мезоморфной фазы соответственно с 14 до 20°C. Возможно, стабилизация ЖК-состояния при значительном повышении концентрации низкомолекулярного компонента в исследуемой системе происходит за счет явления микросегрегации при заполнении молекулами цианобифенила вакантных объемов между латеральными заместителями на периферии молекул дендримера. В пользу подобной интерпретации экспериментальных данных свидетельствуют исследования большого количества дендримеров, имеющих в своей структуре фрагменты цианобифенила. Главной особенностью упаковок таких дендримеров является микросегрегация дендритных молекул, что проявляется в чередовании слоев дендритных матриц со слоями, образованными концевыми мезогенными группами [2].

Для изучения влияния добавки мезогена с циклической формой молекул на устойчивость мезофаз дендримера была приготовлена серия бинарных смесей высокомолекулярных соединений I и III с дискотическим мезогеном VI (рис. 4а, 4б). Установлено, что низкотемпературная колончатая фаза дендримера I и колончатая фаза дендримера III образуют непрерывные ЖК-растворы с мезофазой производного трифенилена. Полученные данные указывают на однотипность молекулярной упаковки смешиваемых ЖК-фаз и позволяют сделать заключение, что смеси на их основе имеют близкий тип мезоморфизма и формируют колончатую гексагональную структуру. Это предполагает существование в бинарных системах мезоген–мезоген смешанных надмолекулярных агрегатов, в которых низкомолекулярный дискотик располагается внутри колонны макромолекул дендримера, что приводит к устойчивому мезоморфизму во всей области концентраций компонентов смесей. Высокотемпературная колончатая фаза дендримера I образует с дискотическим мезогеном область ограниченной смешиваемости и имеет границу раздела с низкотемпера-

турной колончатой фазой, что свидетельствует об особенностях ее молекулярной упаковки. Линии ликвидуса мезофазы при нагревании и охлаждении в изученных смесях не совпадают. Запаздывание в появлении мезофазы при охлаждении является характерным для колончатых мезофаз. При медленном охлаждении колончатые мезофазы изученных смесей стеклуются, при этом наблюдается область переохлажденного ЖК-состояния.

Для проверки нашего вывода о возможности формирования мезоморфных композиций дендримеров с низкомолекулярными дискотическими соединениями была построена фазовая диаграмма немезоморфного дендримера IV с дискотическим мезогеном VI (рис. 4в). Из анализа данных фазовой диаграммы следует, что дискотический мезоген оказывает стабилизирующее действие на структуру дендримера, что проявляется в возникновении термотропного мезоморфизма уже при добавках компонента VI в количестве 7 мас. % и более. Подобная стабилизация мезофазы характерна для смесей дискотических жидких кристаллов, когда структурной единицей является надмолекулярный ансамбль. Возможно, проникновение замещенного трифенилена в структуру дендримера приводит к увеличению анизотропного транспорта зарядов с преимущественным движением последних вдоль оси колонны и усилению контраста между жесткой центральной частью молекулы дендримера и его гибкой периферией, что является благоприятствующим фактором для формирования молекулами колончатой мезофазы.

Таким образом, в настоящей работе сделана попытка усиления процессов микросегрегации полипропилениминовых дендримеров с помощью введения каламитного или дискотического мезогена в ЖК-фазу высокомолекулярного соединения. Оптимальное заполнение периферийного пространства дендримера и стабилизация его мезоморфной структуры наблюдаются в случаях, когда в качестве второго компонента бинарной системы выступает соединение с дискотической формой молекул. Сделанный вывод согласуется с полученными ранее данными по влиянию растворителей линейного и циклического строения на

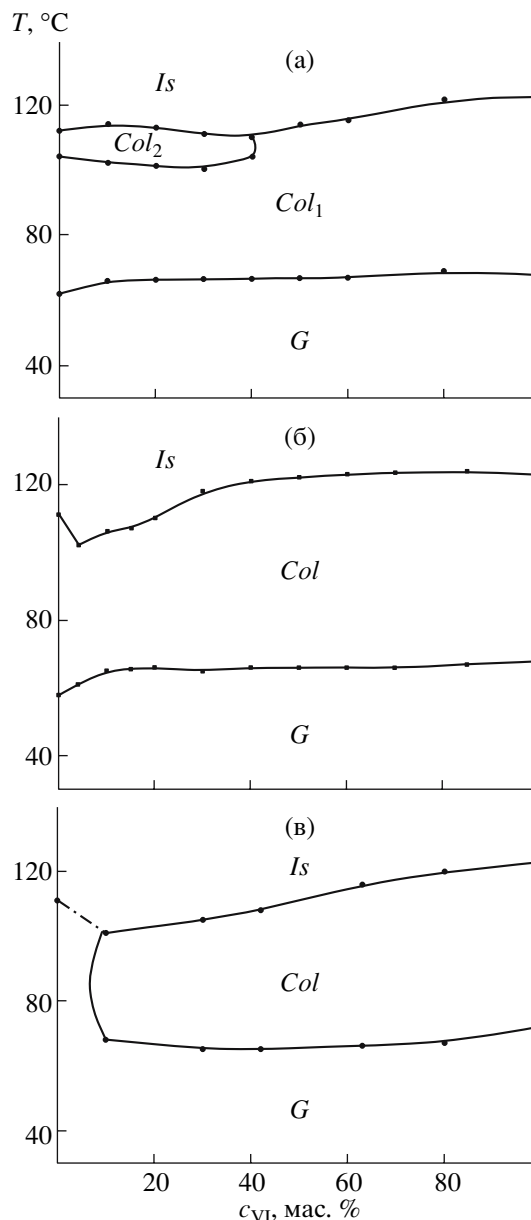


Рис. 4. Фазовые диаграммы бинарных систем дендримеров I (а), III (б) и IV (в) с дискотическим мезогеном VI.

проявление лиотропного мезоморфизма у соединений с дискотической формой молекул [14].

Авторы выражают благодарность С.В. Беляеву за участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. *Dendritic Molecules: Concept, Synthesis, Perspectives*. Weinheim: VCH, 1996.

2. Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибяев В.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601.
3. Музафаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
4. Hearshaw M.A., Moss J.R. // Chem. Commun. 1999. P. 1.
5. Белецкая И.П., Чучурюкин А.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 699.
6. Кленин В.И., Панина Ю.В., Яроцкий В.И., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибяев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 826.
7. Томилин М.Г., Пестов С.М. Свойства жидкокристаллических материалов. СПб.: Политехника, 2005.
8. Baars M.W.P.L., van Boxtel M.C.W., Bastiaansen C.W.M., Broer D.J., Sontjens S.H.M., Meijer E.W. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 10. P. 715.
9. Beguin A., Billard J., Bonamy F., Buisine J.M., Cuvelier P., Dubois J.C., P. Le Barny. Sources of Thermodynamic Data on Mesogens. New York: Gordon and Breach, 1984. Pt. II.
10. Facher A. Dissertation. Bayreuth: Universitaet Bayreuth, 2000.
11. Kraus A., Schumann U., Kraus G., Kohne B., Praefcke K. // J. Chromatogr. 1992. V. 609. P. 277.
12. Блохина С.В., Усольцева Н.В., Ольхович М.В., Шарипова А.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1144.
13. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
14. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Под ред. Усольцовой Н.В. Иваново: Ивановский гос. ун-т, 2004.

Mesomorphism of Thermotropic Poly(propyleneimine) Dendrimers and Phase Equilibria in Systems on Their Basis

S. V. Blokhina^a, N. V. Usol'tseva^b, M. V. Ol'khovich^a, and A. V. Sharapova^a

^a Institute of Chemistry of Nonaqueous Solutions, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia

^b Ivanovo State University,
ul. Ermaka 39, Ivanovo, 153025, Russia
e-mail: nyb@isc-ras.ru

Abstract—The thermotropic mesomorphism of poly(propyleneimine) dendrimers of first, second, and third generations has been studied by the methods of polarization thermomicroscopy and DSC. Phase diagrams for the binary systems of dendrimers with *n*-amyloxy-*n*-cyanobiphenyl calamite liquid crystal and hexa(pentyloxy)triphenylene discotic liquid crystal have been constructed. Measurements have been carried out over the entire concentration range at temperatures corresponding to the stable states of nematic, columnar, and isotropic phases. The effects of the chemical nature and shape of linear and cyclic mesogen molecules on manifestation of mesomorphism in LC dendrimers are considered.

УДК 541.64:539.3

ТЕОРИЯ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ШЕЙКИ В ПОЛИМЕРАХ¹

© 2008 г. С. Л. Баженов*, Е. П. Ковальчук**

*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Московский педагогический государственный университет
117571 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 27.02.2007 г.

Принята в печать 24.08.2007 г.

Проведено сравнение теорий автоколебательного распространения шейки в полимерах с экспериментальными данными. Предложена система уравнений, описывающая автоколебательное распространение шейки в ПЭТФ. Основой теории является уравнение Toda для теплопроводности в убегающем потоке, учитывающее теплоотдачу во внешнюю среду. Численное решение показывает существование колебаний на растущей ветви скоростной зависимости нижнего предела текучести, что не согласуется с критерием Давиденкова, но наблюдается в эксперименте. Модель Баренблатта учитывает ограниченную податливость образцов и является развитием модели Давиденкова. Автоколебательное распространение шейки в полимерах качественно отличается от релаксационных колебаний (например, периодического проскальзывания груза по столу) и от колебаний, описываемых кинетическими уравнениями первого порядка. Таким образом, неустойчивость систем, описываемых уравнением теплопроводности и системой кинетических уравнений, отличается принципиально.

ВВЕДЕНИЕ

При растяжении металла в области криогенных температур Portevin и LeChatelier [1] обнаружили периодическое чередование стадий медленного и быстрого пластического деформирования металла. Это явление, называемое эффектом Портевена–ЛеШателье, объясняют тем, что в микроструктуре металла инициация пластического течения лимитируется притяжением дислокаций к атомам примеси, отрыв от которых требует дополнительного напряжения, или рождением двойников, появление которых облегчает дальнейшее пластическое течение. В полимерах (ПЭТФ) похожее поведение, состоящее в периодических скачках фронта распространения шейки, наблюдали Hookway [2], а также Roth и Schroth [3]. В полимерах в отличие от металлов, скачкообразное распространение шейки является очень регулярным. Это связано с иной природой явления.

Как показали Кечекьян, Андрианова и Каргин [4], скачкообразное распространение шейки в ПЭТФ обусловлено периодическим разогревом узкой переходной зоны между шейкой и неориентированной частью образца, где локализовано пластическое деформирование полимера. Увеличение температуры ускоряет пластическое течение материала, и происходит скачок фронта шейки. В комнатных условиях локальная температура ПЭТФ в зоне тепловыделения может достигать 120–140°C.

Разогрев зоны ориентационного превращения обусловлен переходом в тепло механической работы, совершаемой при пластическом удлинении полимера [4, 5]. Доля механической работы, которая переходит в тепло, зависит от типа полимера и скорости растяжения, но ее типичное значение равно ~80% [5, 6]. В работе [4] было показано, что в относительно коротких образцах шейка сначала распространяется с постоянной скоростью, а при достижении некоторой длины появляются колебания. Это связано с тем, что для возникновения колебаний образец должен запасти

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32764).

E-mail: Bazhenov@ispm.ru (Баженов Сергей Леонидович).

достаточное количество энергии упругой деформации. Энергии должно хватить для разогрева некоторой зоны перед фронтом шейки, в которую вследствие теплопроводности уходит тепло. По своей природе разогрев полимера во фронте шейки аналогичен разогреву газа во фронте пламени. Распределение температуры полимера во фронте шейки при больших скоростях растяжения дается формулой Михельсона, описывающей температуру во фронте пламени [7–9]. Как следствие, размер зоны разогрева пропорционален коэффициенту теплопроводности материала и обратно пропорционален скорости растяжения [7]. Поэтому автоколебательный процесс распространения шейки легко возбуждается при высоких скоростях, когда объем зоны разогрева не слишком велик. По данной причине описанный механизм автоколебаний маловероятен в металлах при комнатной температуре, поскольку их теплопроводность в ~1000 раз выше, чем у полимеров (при гелиевых температурах такой механизм вполне реален).

Первая попытка создания математической теории обсуждаемого явления в металлах была предпринята Давиденковым [10]. Он моделировал пластическое течение материала релаксационными колебаниями груза, периодически проскальзывающего по неровному столу. Если сила трения при начале движения груза выше силы трения скольжения, груз проскальзывает. Данное явление, например, ответственно за визг тормозов при остановке автомашины. Условие появления автоколебаний Давиденков свел к критерию механической неустойчивости

$$\frac{d\sigma}{dv} < 0, \quad (1)$$

где σ – предел текучести материала и v – скорость растяжения.

Согласно выражению (1), автоколебательное распространение шейки возникает в случае аномальной скоростной зависимости предела текучести полимера, когда увеличение скорости растяжения приводит к снижению предела текучести. Обычное поведение состоит в возрастании предела текучести с повышением скорости.

Следующий шаг в создании теории обсуждаемого явления сделал Баренблатт [11], целью которого было объяснение существования критической длины образца, при которой появляются ав-

токолебания. Для этого он применил общие идеи теории колебаний [12]. В рамках предложенной им модели были введены два дифференциальных уравнения первого порядка. Одно из них описывает изменение температуры переходной зоны, а второе – изменение напряжения при распространении шейки. Анализ решения этих уравнений показал, что неустойчивость возникает лишь при достаточной длине образца. В работе [13] модель Баренблатта была обобщена на случай произвольной степени удлинения полимера в шейке, а ее решение доведено до аналитической формы, позволявшей производить экспериментальную проверку теории.

Первая попытка экспериментальной проверки теории была предпринята в работе [14]. Она выявила не столько количественные, сколько качественные расхождения эксперимента и теории, свидетельствующие либо о серьезных недостатках теории, либо о непонимании природы явления. В частности, оказалось, что в ПЭТФ условия возбуждения колебаний зависят от амплитуды отклонения напряжения от положения равновесия. Малые отклонения затухали, а большие усиливались и приводили к возбуждению колебаний. В физике это называют “жестким режимом” возбуждения колебаний. Однако еще более неожиданным оказалось наличие колебаний при высоких скоростях растяжения, когда не выполняется критерий Давиденкова (1). К примеру, в ПЭТФ колебания экспериментально наблюдались в диапазоне скорости 15–5000 мм/мин, хотя критерий (1) выполняется лишь при скорости 10–200 мм/мин [14]. При скорости 200–5000 мм/мин, колебания, согласно критерию Давиденкова (1) и модели Баренблатта, наблюдаться не должны. Экспериментально колебания при указанных значениях скорости возбуждаются очень легко. Отметим, что критерий Давиденкова кажется самоочевидным, и его справедливость сомнению не подвергалась. Существование колебаний при очень высоких скоростях нагружения подтверждено в работе [15], в которой растяжение ПЭТФ проводили путем удара.

В работе [4] было обнаружено, что при некоторых условиях происходит “удвоение” периода колебаний при распространении шейки. Для объяснения этого явления Toda описал процесс тепловыделения в переходной зоне с помощью

уравнения теплопроводности в набегающем потоке [16].

Цель настоящей работы состоит в сравнении существующих теорий (Давиденкова, Баренблатта и Тоды) с экспериментальными данными, в частности, для описания скоростного интервала существования колебаний и определения критической длины, при которой появляются колебания в ПЭТФ.

Модель Баренблатта

Баренблатт [11] рассмотрел модель, показанную на рис. 1. Он предположил, что между неориентированной частью образца (область I) и шейкой (область III) располагается сравнительно узкая зона II, в которой происходит ориентация полимера и выделяется тепло. Длина зоны считалась пренебрежимо малой по сравнению с длиной образца. Длина зоны в модели принималась как параметр, не зависящий от растягивающего напряжения, температуры и скорости растяжения. Степень вытяжки полимера в шейке считалась равной двум. Изменение растягивающего напряжения со временем описывалось дифференциальным соотношением

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{v - u}{D}, \tag{2}$$

где D – упругая податливость образца, равная отношению удлинения к приложенному напряжению, u – скорость распространения шейки. При высокой жесткости испытательной машины и малой длине шейки в расчете на единицу площади поперечного сечения образца $D = L/E$, L – длина образца и E – модуль упругости материала.

Изменение температуры переходной зоны при распространении шейки находилось из уравнения

$$\frac{dT}{dt} = q - \alpha(T - T_0) \tag{3}$$

Здесь T и T_0 – температура полимера в переходной зоне и температура окружающей среды соответственно, $q = \frac{Q}{C} - \frac{1}{\gamma d} u(T - T_0)$, где C – теплоемкость полимера, d – длина переходной зоны, $\alpha = \frac{\beta S}{\omega C}$, Q – тепловой эффект ориентационного

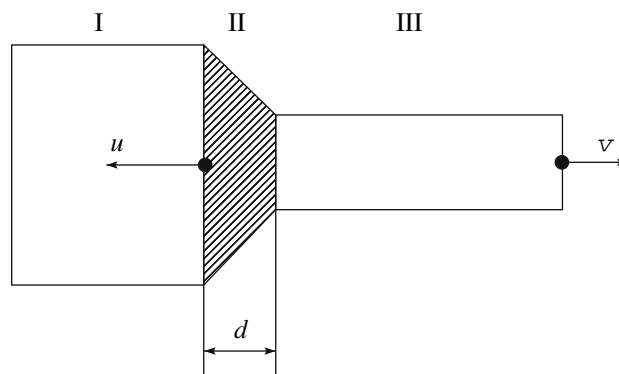


Рис. 1. Модель Баренблатта: I – неориентированная часть образца, II – переходная зона, III – шейка; v – скорость растяжения, u – скорость распространения шейки, d – длина переходной зоны.

превращения (за время dt в переходной зоне выделяется тепло $\omega Q dt$, где ω – объем переходной зоны), γ – коэффициент, описывающий форму переходной зоны, по величине близок к единице.

Анализ устойчивости малых флуктуаций напряжения и температуры относительно стационарного состояния путем линеаризация уравнений (2) и (3) показал, что при достижении критической податливости (длины) образца решение становится неустойчивым и появляются автоколебания [9]. Таким образом, модель Баренблатта позволила объяснить появление колебаний при достижении некоторой критической длины образца.

Один из недостатков модели Баренблатта состоял в том, что степень вытяжки полимера в шейке предполагалась равной 100%. Реально степень вытяжки в шейке зависит от типа полимера и варьируется в пределах 100–2000%, причем типичная величина составляет 250–400%. Этот недостаток был устранен в работе [13], и более точно изменение напряжения описывается уравнением

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{v - (\lambda - 1)u}{D} \tag{4}$$

Здесь $\lambda = L_2/L_1$ – степень вытяжки полимера в шейке, равная отношению длины рабочей части образца после распространения шейки к ее начальной длине. В случае $\lambda = 2$ это уравнение сводится к выражению (2).

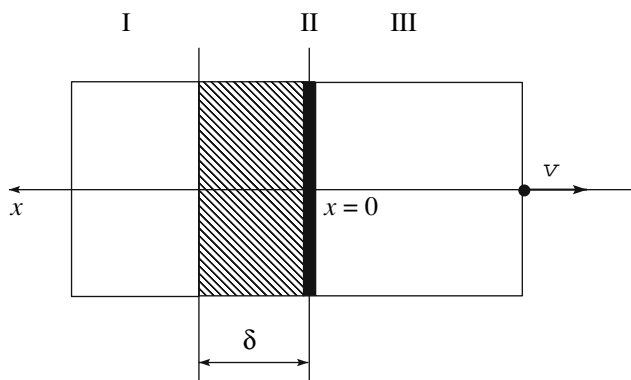


Рис. 2. Модель Тоды: I – неориентированная часть образца, II – переходная зона, III – шейка; δ – длина зоны разогрева; переходная зона в точке $x = 0$.

Для $\gamma = 1$ уравнение (3) записывается так:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\alpha \sigma u}{\rho C d} - \frac{u(T - T_0)}{d} - \frac{2\beta(T - T_0)}{\rho Ch}, \quad (5)$$

где ρ – плотность и β – коэффициент теплообмена с внешней средой (теплоотдача считается пропорциональной площади поверхности и разности температур $(T - T_0)$, h – толщина образца, α – доля механической работы, превращающейся в тепло.

Линеаризация уравнений (4) и (5) приводит к следующему критерию автоколебаний [13]:

$$\frac{2\alpha\beta(\lambda - 1)\sigma_s}{\rho C(u_s \rho Ch + 2\beta d)} \frac{d\sigma}{dT} - \frac{u_s \rho Ch + 2\beta d}{\rho C d h K u_s} - \frac{(\lambda - 1)}{D} > 0 \quad (6)$$

В приведенном выражении $\partial_T u = \frac{\partial u}{\partial T}$ и $\partial_\sigma u = \frac{\partial u}{\partial \sigma}$ – частные производные скорости распространения шейки по температуре и напряжению соответственно, $d\sigma/dT$ – производная зависимости нижнего предела текучести полимера по температуре, K – коэффициент, описывающий скоростную зависимость нижнего предела текучести от скорости растяжения: $\sigma_s = \text{const} + (\ln u)/K$.

Уравнение Тоды

Для объяснения эффекта удвоения частоты Toda отказался от предположения о постоянстве длины переходной зоны и описал процесс разогрева полимера с помощью уравнения теплопро-

водности в набегающем потоке [16]. Модель процесса иллюстрирует рис. 2. Тепло из переходной зоны уходит в неориентированный полимер (I). В неориентированном материале заштрихована зона шириной δ , в которой температура повышена из-за теплопроводности материала (михельсоновская ширина). Зона тепловыделения считается малой по сравнению с зоной разогрева. Уменьшением толщины шейки по сравнению с неориентированной частью образца пренебрегается. Система координат выбрана так, чтобы зона тепловыделения была неподвижной. В областях I и III температура образца описывается уравнением [16]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + u \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{2\beta(T - T_0)}{\rho Ch} \quad (7)$$

Здесь T и T_0 – температура полимера и окружающей среды соответственно, $\alpha = \sqrt{\frac{k}{C\rho}}$, k – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность, x – направление распространения шейки.

Тепловыделение учитывается в виде разрыва производной в бесконечно тонкой плоскости тепловыделения (рис. 2, зона II) [7]:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow -0} - \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow +0} = \frac{\sigma u (\lambda - 1)}{k} \quad (8)$$

Граничные условия состоят в равенстве температур полимера и окружающей среды на большом удалении от переходной зоны:

$$T|_{x \rightarrow -\infty} = T_0, \quad T|_{x \rightarrow +\infty} = T_0, \quad T|_{x \rightarrow -0} = T|_{x \rightarrow +0} \quad (9)$$

Скорость пластической деформации полимера опишем уравнением Эйринга

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{U - \alpha\sigma}{RT}\right), \quad (10)$$

где константа $\dot{\epsilon}_0$ имеет порядок частоты атомных колебаний (10^{13}), U – энергия активации процесса пластического течения, α – активационный объем, R – газовая постоянная, T – температура.

Теплофизические коэффициенты соответствуют ПЭТФ [7]: $\rho = 1332$ кг/м³, $k = 0.14$ Вт/м К, $C = 1300$ Дж/кг К, $E = 4$ ГПа. Параметры уравнения Эйринга: $U = 122$ кДж/моль, $\alpha = 0.0008412$ м³/моль.

Систему уравнений (4), (7)–(10) решали численными методами. Расчет проводили по области неориентированного полимера (рис. 2). Расчетная

длина составила 7δ , где $\delta = 2/\left(\frac{\nu\rho c}{k(\lambda-1)} + \sqrt{\left(\frac{\nu\rho c}{k(\lambda-1)}\right)^2 + \frac{8\beta}{kh}}\right)$ – длина зоны разогрева, полученная решением стационарного уравнения (12) [7]. В граничном условии (8) теплоотдачу в область шейки не учитывали.

При расчетах степень вытяжки λ варьировали в пределах 2–6, начальную длину – в интервале 0.01– 10^3 мм, толщину пленки $h = 170$ мкм. При вычислениях скорость растяжения ν изменяли от 0.01 до 8000 мм/мин, коэффициент теплообмена $\beta = 50$ Вт/м² К, температура окружающей среды $T_0 = 20^\circ\text{C}$.

Вычисления начинали, считая растягивающее напряжение равным 35 МПа, что значительно ниже предела текучести ПЭТФ. При решении уравнений использовали метод конечных разностей. Вычислительный шаблон соответствовал неявной четырехточечной схеме, устойчивой при любых соотношениях временного τ и пространственного шага Δx . Схема имела аппроксимацию порядка $O(\Delta x^2 + \tau)$. К полученной системе нелинейных разностных уравнений применяли метод прогонки. Согласование компонент упругой и пластической деформации в уравнении (4) требует введения неравномерной сетки с переменным временным шагом. Если в момент времени $(t + \Delta t)$ за один шаг скорость пластической деформации возрастала более чем на 10%, т.е. $u(t + \Delta t)/u(t) > 1.1$, то временной шаг уменьшали вдвое (метод дихотомии), и данные пересчитывали. Для быстроты счета при медленном изменении скорости распространения шейки u , когда изменение скорости за один шаг становилось меньше 10^{-15} , временной шаг увеличивали вдвое.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние скорости растяжения ν на критическую длину образцов L_{cr} , при которой, согласно

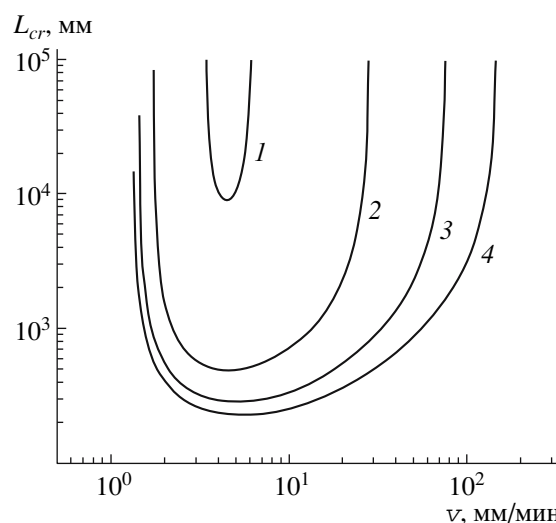


Рис. 3. Зависимость критической длины L_{cr} , соответствующей модели Баренблатта (уравнение (6)), от скорости растяжения ν , при которой появляются колебания. Расчетные параметры $\alpha = 1$, $\beta = 50$ Вт/(м² К), $d\sigma/dT = -0.3125$ МПа/К, $K = 0.0046$ МПа⁻¹, $h = 170$ мкм, $d = 170$ мкм; $\lambda = 2.3$ (1), 3 (2), 4 (3) и 5 (4).

модели Баренблатта (уравнения (4) и (5)), появляется неустойчивость распространения шейки, показано на рис. 3. Расчеты проведены при различных значениях степени вытяжки полимера в шейке λ . Следует отметить существование двух асимптотических пределов, ниже и выше которых автоколебания невозможны. Эти асимптоты зависят от степени вытяжки λ . С увеличением степени вытяжки диапазон скоростей, в котором наблюдается неустойчивое распространение шейки полимера, расширяется, и автоколебания начинаются при меньшей критической длине. При $\lambda = 3$ диапазон возможных колебаний лежит в пределах 1.5...~30 мм/мин. Минимальная критическая длина равна ~500 мм.

При $\lambda = 2.3$ диапазон скоростей сужается до интервала 2–8 мм/мин с минимальной критической длиной 8 м. При значениях $\lambda < 2.25$, в том числе и для $\lambda = 2$ (исходная модель Баренблатта), область автоколебаний отсутствует. Таким образом, для ПЭТФ в комнатных условиях немодифицированная модель Баренблатта предсказывает отсутствие колебаний, что не согласуется с экспериментом.

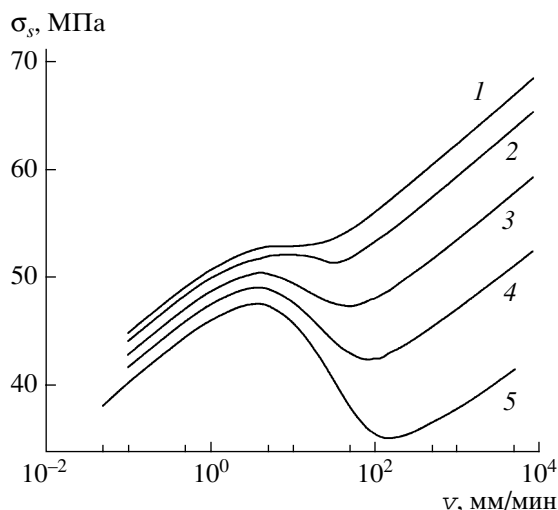


Рис. 4. Зависимость нижнего предела текучести σ_s от скорости растяжения v при $\lambda = 2$ (1), 2.3 (2), 3 (3), 4 (4) и 6 (5).

На рис. 4 приведена рассчитанная путем численного решения системы уравнений (4) и (7)–(10) зависимость нижнего предела текучести σ_d от скорости растяжения v при различных степенях вытяжки в шейке λ , соответствующих рис. 1 ($\lambda = 2, 2.3, 3, 4, 5$). Расчеты проводили при малой длине образцов (3 мм), когда колебания не возбуждаются. Графики имеют Z-образную форму. Скоростную область можно разделить на три части. При малых скоростях (область I, $v < 10$ мм/мин) предел текучести возрастает. В этой области повышением температуры можно пренебречь вследствие малости тепловыделения. Температура переходной зоны в этой области близка к температуре внешней среды. В области средних скоростей растяжения (область II) предел текучести снижается, что объясняется увеличением температуры переходной зоны. Именно эта область соответствует неустойчивому распространению шейки согласно критерию Давиденкова и модели Баренблатта. При высоких скоростях v (область III) предел текучести вновь возрастает, поскольку тепловыделение столь велико, что теплоотдачей во внешнюю среду можно пренебречь, и разогрев происходит в адиабатических условиях. В этой области тепло не успевает уйти наружу, и вся механическая работа идет на разогрев поступающего в шейку неориентированного полимера. В области высоких скоростей (область III) при увели-

чении скорости растут температура и предел текучести. Согласно расчетам, при $\lambda < 2.3$ недостающая часть зависимости нижнего предела текучести (область II) исчезает. Области колебаний при предельно большой длине образцов на рис. 3, соответствующие модели Баренблатта, практически совпадают с интервалами снижения нижнего предела текучести от скорости растяжения на рис. 5. Таким образом, область неустойчивого распространения шейки в модели Баренблатта при очень большой длине образцов описывается критерием Давиденкова (1), и модель Баренблатта обобщает критерий Давиденкова на случай ограниченной податливости образцов.

Зависимость нижнего предела текучести образца колебания от скорости растяжения v приведена на рис. 5. Колебания наблюдаются при скоростях выше 100 мм/мин, когда $d\sigma/dv > 0$. Согласно работе [4], область существования колебаний ограничена скоростью растяжения 5000 мм/мин, когда автоколебательное распространение шейки сменяется разрывом образца на стадии ускорения фронта шейки. Данная область не описывается ни критерием Давиденкова, ни моделью Баренблатта. На рис. 5 представлены также результаты численного решения системы уравнений (4), (7) и (10) при граничных условиях (8) и (9). Расчеты проводили при $\lambda = 3$. Область существования колебаний, согласно этим уравнениям, заштрихована. Результаты численного решения этой системы уравнений достаточно хорошо описывают экспериментальный интервал существования автоколебаний. На этом же рисунке приведена расчетная амплитуда колебаний.

Результаты решения той же системы уравнений для определения критической длины образца, при которой появляются колебания, при $\lambda = 3$ и различных скоростях растяжения v приведены на рис. 6. Расчеты не только верно описывают область существования колебаний, но и демонстрируют удовлетворительное численное согласие расчетов и эксперимента. Так, при скоростях растяжения 90 и 400 мм/мин расчетные величины L_{cr} составляют 10 и 2, а экспериментальные – 20 и 3 мм/мин соответственно. Следовательно, математическая модель, объединяющая систему урав-

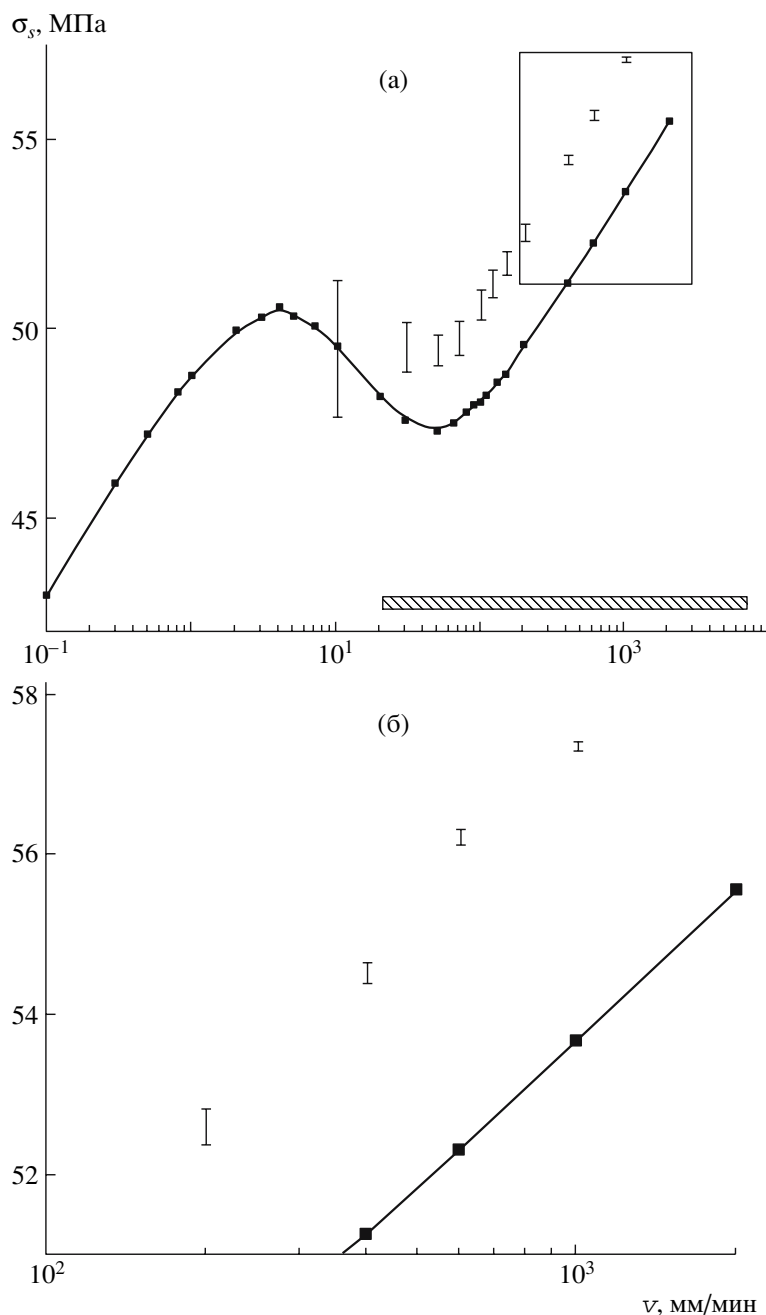


Рис. 5. Зависимость расчетной величины амплитуды колебаний от скорости растяжения при $\lambda = 3$ и начальной длине 300 мм (а); б – увеличение области, выделенной прямоугольником на рис. 5а.

нений (4) и (7)–(10), адекватно описывает рассматриваемое явление.

Суммируя результаты настоящей работы, можно сделать вывод о том, что построена теория автоколебательного распространения шейки в полимерах, адекватно описывающая экспериментальные данные. Существование математической модели, согласующейся с экспериментом,

означает, что явление понимается в принципе правильно.

В работе получен весьма неожиданный результат. Он заключается в том, что система уравнений (4) и (7)–(10) предсказывает существование колебаний на растущей ветви скоростной зависимости нижнего предела текучести (при высоких скоростях растяжения), а уравнение Давиденкова

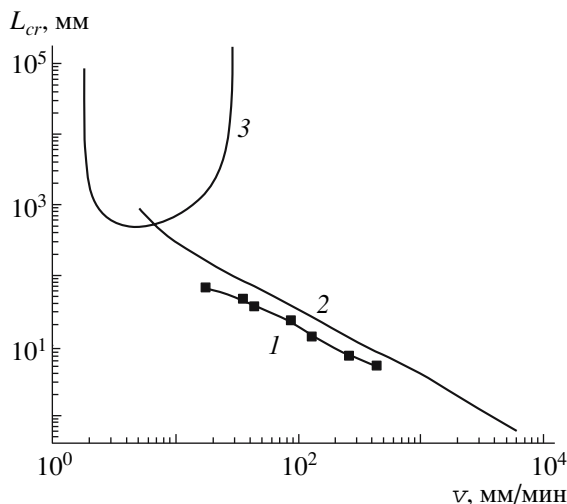


Рис. 6. Зависимость критической длины образца, при которой начинаются колебания, от скорости растяжения v . 1 – экспериментальные данные [7], 2 – результаты численного расчета уравнений (4) и (7)–(10) при $\lambda = 3$, 3 – результаты расчета по модифицированной модели Баренблатта, учитывающей различные значения λ .

(1) определяет лишь возможность появления автоколебаний. Это условие не является достаточным, поскольку не учитывает ограниченную податливость образца. Кроме того, скоростной диапазон существования автоколебаний шире, чем предсказывает уравнение (1).

Имевшееся ранее расхождение теории и эксперимента создавало впечатление, что физика автоколебательного процесса пластической деформации понимается как минимум не до конца. Главная проблема была в том, что не подвергалась сомнению корректность критерия Давиденкова (1), причем не принималось во внимание, что математическая модель может допустить существование колебаний на растущей ветви скоростной зависимости нижнего предела текучести (область III на рис. 4). Модель Баренблатта учитывает ограниченную податливость образцов и является развитием модели Давиденкова.

Еще один вывод состоит в том, что автоколебательное распространение шейки в полимерах качественно отличается и от релаксационных колебаний (например, периодического проскальзывания груза по столу), и от колебаний, описываемых кинетическими уравнениями первого порядка (модель Баренблатта). Распространение шейки гораздо сложнее. Возможно, это связано с

тем, что автоколебательное распространение шейки описывается уравнением теплопроводности. Автоколебания, обусловленные неустойчивостью процесса теплопроводности, представляют собой отдельный класс автоколебаний, характеристики которого качественно отличаются как от релаксационных колебаний, так и от неустойчивостей, описываемых системой кинетических уравнений. Характеристики автоколебаний этого класса могут противоречить нашим интуитивным представлениям, сводящим автоколебания к релаксационным явлениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Portevin A., LeChatelier F. // Trans. Am. Soc. for Steel Treating. 1924. V. 5. P. 457.
2. Hookway D.C. // J. Textile Institute. 1958. V. 49. P. 292.
3. Roth W., Schroth R. // Faserforsch. und Textiltech. 1960. V. 11. P. 312.
4. Кечекьян А.С., Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2424.
5. Андрианова Г.П., Попов Ю.П., Арутюнов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2311.
6. Godovsky Y.K. Thermophysical Properties of Polymers. Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 227.
7. Баженов С.Л., Родионова Ю.А., Кечекьян А.С., Рогозинский А.К. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1131.
8. Михельсон В.А. Собрание сочинений. М.: Новый агроном, 1930. Т. 1.
9. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
10. Давиденков Н.Н. // Физика твердого тела. 1961. Т. 3. С. 2458.
11. Баренблатт Г.И. // Механика твердого тела. 1970. № 5. С. 121.
12. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М.: Наука, 1981.
13. Баженов С.Л., Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 63.
14. Баженов С.Л., Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 629.
15. Karger-Kocsis J., Benevolenski O.I., Moskala E.J. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3365.
16. Toda A. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3638.

Theory of Self-Oscillating Neck Propagation in Polymers

S. L. Bazhenov^a and E. P. Koval'chuk^b

^a *Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

^b *Moscow Pedagogical State University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 117571 Russia
e-mail: Bazhenov@ispm.ru*

Abstract—The theories describing self-oscillating neck propagation in polymers are compared with the experimental data. For the description of self-oscillating neck propagation in PET, the system of equations is proposed. This theory is based on the Toda equation for the thermal conductivity in the incoming flow, which takes into account heat release into the environment. Numerical solution demonstrates the existence of self-excited oscillations in the ascending branch of the strain rate dependence of post-yield stress, and this result conflicts with the Davidenkov criterion but fully agrees with the experimental evidence. The Barenblatt model takes into account the limited compliance of the samples and provides further development of the Davidenkov model. Self-oscillating neck propagation in polymers is shown to be qualitatively different from relaxation oscillations (for example, periodic slippage of a load along a table) and from oscillations described by the first-order kinetic equations. Hence, the instability of the systems described by the equation of thermal conductivity and the system of kinetic equations appears to be principally different.

УДК 541.64:539.3

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ МОЛЕКУЛ-АНАЛОГОВ ЗВЕНЬЕВ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ЗА КОНЦЕВЫЕ АТОМЫ

© 2008 г. М. Е. Соловьев, И. В. Шумилов, В. С. Шарунов

Ярославский государственный технический университет
150023 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 27.02.2007 г.

Принята в печать 20.07.2007 г.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 с оптимизацией геометрии проведено сравнительное исследование изменения электронной структуры при растяжении за концевые атомы молекул *цис*- и *транс*-гекса-3-ена, 3-метилпентена-1 и втор-бутилбензола, моделирующих звенья бутадиен-стирольного сополимера. Установлено, что разрушение молекул, моделирующих звенья бутадиена-1,2 и стирола в сополимере в отличие от молекул, моделирующих звенья бутадиена-1,4, протекает в два этапа. На первом при достижении максимума на деформационных кривых молекулы с боковыми винильными и фенильными группами не разрушаются, а претерпевают внутримолекулярный структурный переход, сопровождающийся изомеризацией с перемещением двойных связей. На втором этапе происходит разрушение молекулы.

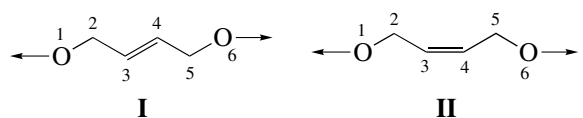
Расчет теоретической прочности полимеров по суммарной прочности химических связей – обычный способ оценки потенциальных возможностей технических полимерных материалов. Хотя техническая прочность обычно на два-три порядка меньше теоретической, прочность полимерных монокристаллов и сверхориентированных волокон приближается к теоретической [1]. Традиционным способом оценки теоретической прочности полимеров является вычисление предельной силы, при которой происходит разрушение звена цепи по величине энергии химической связи [2, 3]. Последняя определяется обычно из термодинамических данных или путем квантово-химического расчета [4]. Квантово-химический расчет разрушения молекул-аналогов звеньев полимерных цепей позволяет в отличие от традиционной оценки теоретической прочности полимера по величине энергии связей провести детальный анализ механизма разрушения цепи. Так, в работах [5, 6] полуэмпирическими методами MNDO и AM1 был изучен распад скелетной цепи и серединных радикалов ПЭ на примере его низкомолекулярных аналогов. В работе [7] методом PM3 была получена деформационная кривая звена ПБ в предразрывном состоя-

нии. В работе [8] тем же методом исследовано разрушение звена полиизопрена и с помощью молекулярно-динамического моделирования сделана попытка оценить локальную температуру концевых звеньев разорвавшейся молекулы.

Хотя для эластомеров расчет теоретической прочности является не столь важным, как для твердых полимеров, поскольку в условиях эксплуатации в них не достигается высокая степень ориентации и кристаллизации, знание механизма разрушения звена и оценка предельной силы, которую выдерживает отдельная цепь до разрушения, представляет интерес для построения молекулярной теории прочности эластомеров, а также с точки зрения влияния молекулярной структуры цепи на механизм разрушения.

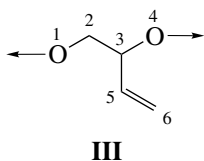
В настоящей работе проведен сравнительный анализ механизма разрушения молекул углеводородов, представляющих собой аналоги звеньев полимерной цепи бутадиен-стирольного сополимера:

транс- (I) и *цис*-гекса-3-ена (II)



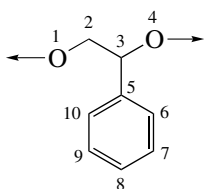
E-mail: me_s@mail.ru (Соловьев Михаил Евгеньевич).

3-метилпентена-1



III

и втор-бутил-бензола



IV

(атомы водорода в структурах не показаны; стрелками указано направление сил, приложенных к концевым атомам). Внутренние атомы данных соединений моделируют звенья бутадиена-1,4 в *транс*- и *цис*-конфигурации (I и II соответственно), бутадиена-1,2 (III) и стирола (IV). Концевые метильные группы, к которым прикладывалась растягивающая нагрузка, моделировали действие соседних звеньев цепи. Цель расчета состояла в том, чтобы оценить роль в механизме разрушения боковых винильных и фенильных групп, присутствующих в сополимере, получаемом радикальной полимеризацией.

Нагружение молекул производили путем приложения к концевым атомам растягивающего гармонического потенциала

$$U = k(l - l_0)^2, \quad (1)$$

где l – расстояние между концевыми углеродными атомами, k и l_0 – параметры потенциала.

Энергию молекулы в потенциальном поле потенциала (1) рассчитывали полуэмпирическим неограниченным методом Хартри–Фока в параметризации РМЗ [9]. В процессе вычислений осуществляли оптимизацию геометрии молекулярной модели при различных значениях параметров k и l_0 и определяли величину силы, действующей на концевые атомы молекулы. Для оптимизированной модели вычисляли составляющие полной энергии молекулы и параметры ее электронной структуры (распределение электронной и спиновой плотности, электростатического потенциала, заряды на атомах, форма молекулярных орбита-

лей). Помимо расчета электронной структуры молекул в минимуме потенциальной энергии для каждого значения параметров растягивающего потенциала производили молекулярно-динамическое моделирование, в процессе которого осуществляли интегрирование уравнений движения атомов системы [10] с шагом 0.001 пс. При этом силы, действующие на атомы, на каждом шаге интегрирования вычисляли как антиградиент потенциальной энергии системы, рассчитанной квантово-химическим методом РМЗ. Иными словами, динамику системы исследовали в квантово-классическом приближении: решали уравнения движения Ньютона с расчетом сил, действующих на атомы из решения квантовой задачи для электронов. В процессе интегрирования уравнений движения выполняли периодическую перенормировку скоростей атомов так, чтобы в нормальных условиях в отсутствие внешней силы температура системы, вычисляемая по формуле

$$T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3Nk} \quad (2)$$

($\langle E_k \rangle$ – средняя кинетическая энергия системы, N – количество атомов, k – постоянная Больцмана) составляла 300 К.

В момент разрушения связи происходит резкий скачок кинетической энергии. Это эквивалентно увеличению локальной температуры концевых групп атомов разорвавшейся цепи. Для оценки изменения этой локальной температуры использовали метод перенормировки скоростей атомов, который применяется в молекулярно-динамическом моделировании атомно-молекулярных ансамблей, находящихся в равновесии с тепловым резервуаром – термостатом Берендсена [11]. Перенормировку скоростей атомов, обеспечивающую поддержание заданного среднего значения температуры T_0 в процессе интегрирования, производили в соответствии с уравнением

$$\mathbf{v}'_i = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T_i} - 1 \right) \right]^{1/2} \mathbf{v}_i, \quad (3)$$

где Δt – шаг интегрирования уравнений движения, \mathbf{v}_i – вектор скорости атома на i -м шаге интегрирования, T_i – температура системы на i -м шаге интегрирования, вычисленная по уравнению (2), τ – параметр, характеризующий время релаксации системы с тепловым резервуаром (термостатом).

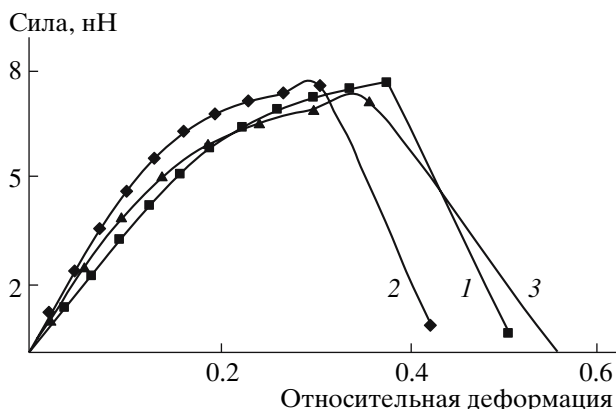


Рис. 1. Деформационные кривые молекул, соответствующих растяжению бутадиеновых звеньев сополимера: 1 – *цис*-гекса-3-ен; 2 – *транс*-гекса-3-ен, 3 – 3-метил-пентен-1.

Если параметр релаксации τ установить равным Δt , то перенормировка будет осуществляться на каждом шаге, и система будет находиться в условиях постоянства кинетической энергии. Если τ выбрать значительно больше полного времени интегрирования (молекулярно-динамической траектории), то в процессе моделирования практически будет сохраняться полная энергия системы, и кинетическая энергия (а вместе с ней и температура) будет колебаться вместе с изменением потенциальной энергии. В нашем случае параметр релаксации подбирали таким образом, чтобы в процессе интегрирования система успевала достичь состояния, отвечающего термодинамическому равновесию до начала разрушения. Это время тепловой релаксации системы к заданной температуре в нормальных условиях составляло около 0.1 пс. После того, как происходило разрушение и наблюдался скачок температуры, она начинала постепенно снижаться, релаксируя к заданному значению T_0 в соответствии с дифференциальным уравнением

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (4)$$

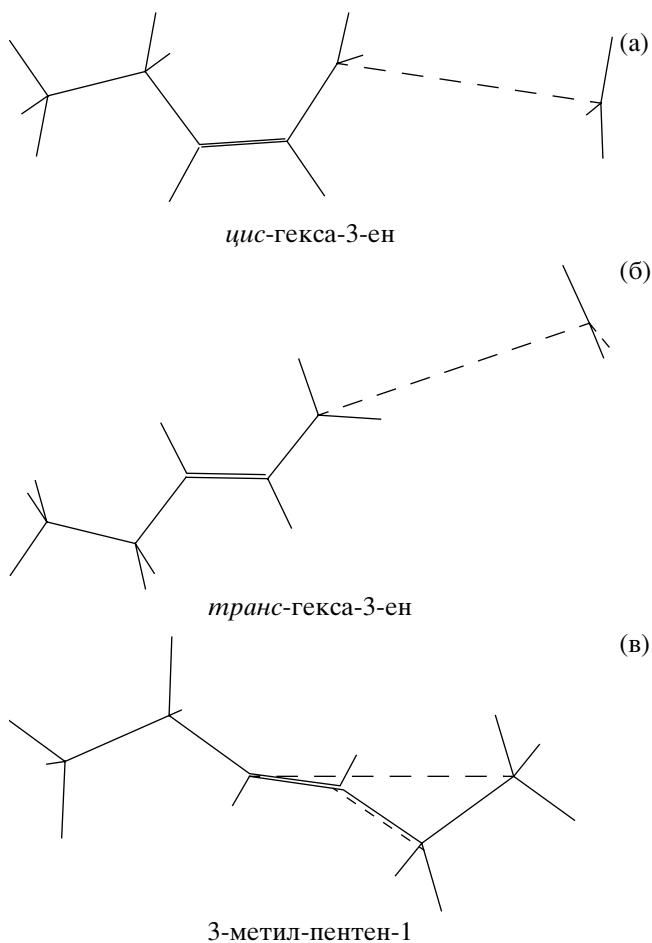
Это соотносится с процессом охлаждения разрушенного звена путем передачи тепловой энергии “соседним” звеньям.

На рис. 1 показаны равновесные деформационные кривые молекул, отвечающих бутадиеновым звеньям сополимера. Как следует из приведенных данных, молекулы, соответствующие зве-

ньям бутадиена в конфигурации 1,4, характеризуются наиболее высоким уровнем максимального усилия, т. е. обладают наибольшей прочностью. Следует отметить, что при растяжении молекул гекса-3-ена в силу симметрии молекулы относительно двойной связи возможен канал реакции, при котором одновременно разрушаются две углерод-углеродные связи [7] – связь C1–C2 и связь C5–C6. В данном случае максимальное значение силы, при котором происходит разрыв, приблизительно в 1.5 раза выше значения, показанного на рис. 1, соответствующего разрушению одной из связей. При одновременном разрушении двух связей образуется центральный бирадикал $\cdot\text{CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2\cdot$ и два метильных радикала от концевых атомов. В момент разрушения конфигурация молекулы такова, что все четыре радикала оказываются сопряженными друг с другом с участием p -электрона двойной связи. Тем не менее этот канал реакции разрушения на практике должен быть маловероятным по причине тепловых флуктуаций длины связей. Реально наблюдаемым должен быть канал реакции разрушения по одной из концевых углерод-углеродных связей, который имеет место, если в процессе растяжения слегка нарушить симметрию системы, незначительно изменив длину одной из связей.

Наиболее высокой начальной жесткостью обладает молекула *транс*-гекса-3-ена, у молекулы *цис*-гекса-3-ена наименьшая начальная жесткость, а жесткость 3-метил-пентена-1, соответствующего звеньям бутадиена-1,2, имеет промежуточное значение. Однако для более жестких молекул перестройка электронной структуры начинается при меньших деформациях, и в процессе растяжения их жесткость начинает быстро снижаться, становясь меньше жесткости *цис*-гекса-3-ена. Иными словами, для жестких молекул нелинейность деформационных кривых при больших растяжениях выражена сильнее. После достижения максимума на деформационных кривых происходит резкая перестройка электронной структуры молекул. Для молекул *цис*- и *транс*-гекса-3-ена эта перестройка завершается разрывом углерод-углеродной связи C5–C6 с образованием метильного радикала $\text{CH}_3\cdot$ и радикала $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH=CH--CH}_2\cdot$. Ниже приведе-

ны конформации молекул после достижения максимума на деформационной кривой.



(штриховыми линиями показаны разорвавшиеся связи)

Схема 1

Хорошо видно, что разрушение молекул *цис*- и *транс*-гекса-3-ена происходит по радикальному механизму: атомы углерода разорванной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, причем для *транс*-гекса-3-ена имеет место также сопряжение образовавшегося концевой радикала с π -электроном двойной связи; на это указывает тот факт, что четыре атома водорода у атомов углерода C3, C4, C5 лежат в одной плоскости. Совершенно иная картина наблюдается в случае молекулы 3-метилпентена-1. Анализ электронной структуры и длины связей в ней показывает, что в конформации после максимума на деформационной кривой разрыв углерод-углеродной связи C3–C4 сопровождается одновременным образованием связи C4–C6. При этом двойная связь пе-

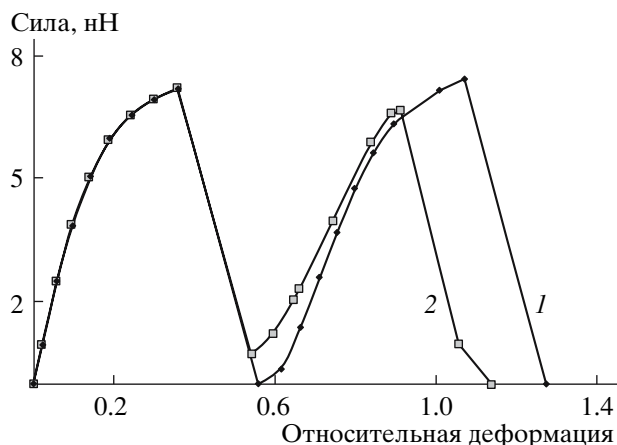
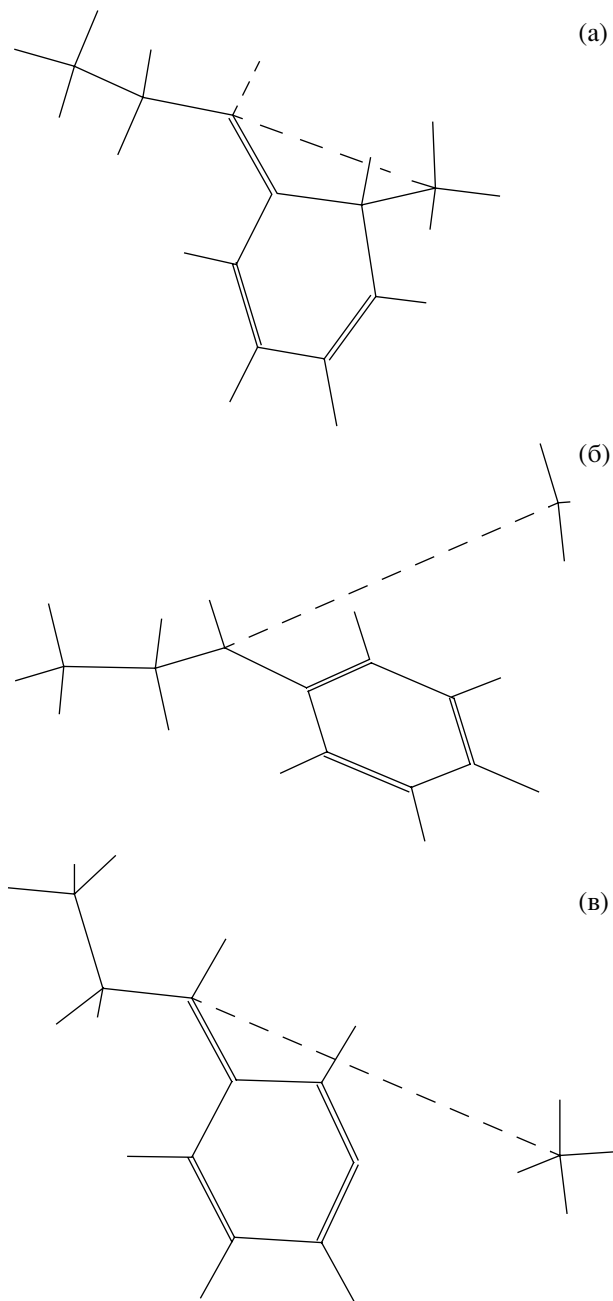


Рис. 2. Деформационные кривые молекул, разрушающихся через стадию изомеризации: 1 – 3-метилпентен-1, 2 – втор-бутилбензол.

ремещается из положения C5=C6 в положение C3=C5. В результате после перестройки электронной структуры из молекулы 3-метилпентена-1 мы имеем не два радикала, а фактически недеформированную молекулу *транс*-гекса-3-ена в устойчивой электронной конфигурации. Вместо разрушения наблюдается механически индуцированная изомеризация. Если продолжить деформирование, увеличивая параметр l_0 в уравнении (1), то происходит растяжение и последующее разрушение образовавшейся в результате изомеризации на первом этапе молекулы *транс*-гекса-3-ена.

На рис. 2 приведена полная деформационная кривая до разрушения 3-метилпентена-1 (включая два максимума – изомеризацию и разрушение), а также деформационная кривая втор-бутилбензола. Видно, что для втор-бутилбензола наблюдается аналогичная картина разрушения, протекающего в два этапа. На первом этапе деформационные кривые втор-бутилбензола и 3-метилпентена-1 практически совпадают: и в том и в другом случае деформируется углеводородный скелет из четырех атомов углерода. При этом строение заместителя у атома C3 (винильная или фенильная группа) практически не влияет на характер деформационной кривой основной цепи. После достижения максимума ход кривых начинает различаться. В случае втор-бутилбензола в процессе изомеризации связь C3–C4, как и у 3-метилпентена-1, разрушается, но при этом образуется связь между атомами углерода C4–C6, а между атомами C3 и C5 образуется двойная связь.

В результате возникает новое соединение: молекула 5-метил-6-пропилиден-циклогекса-1,3-диена в устойчивой электронной конфигурации, структура которой показана ниже.



(а – после первого максимума на деформационной кривой, б – после второго максимума на деформационной кривой, в – после стабилизации путем диспропорционирования радикалов.)

Схема 2

В новой структуре кольцо теряет сопряжение, что хорошо определяется по изменению длины

связей, распределению зарядов на атомах, а также искажению плоской формы кольца. При последующем растяжении молекулы, в точке второго максимума на деформационной кривой, наиболее деформированной оказывается вновь образовавшаяся углеродная связь С4–С6 (нумерация атомов углерода сохранена исходная), которая в последующем и разрушается, но ее разрушение происходит не тривиально. Анализ распределения электронной плотности показывает, что в растянутом состоянии данная связь оказывается не менее поляризованной (как обычно при радикальном распаде), а наоборот – более поляризованной, чем в исходном состоянии. При этом электронная плотность на атоме С6 увеличивается, а на атоме С3 уменьшается. После разрыва связи с образованием метильного радикала электронная структура молекулы полностью изменяется (схема 2б). Сопряжение кольца восстанавливается, оно снова становится плоским с углерод-углеродными связями приблизительно равной длины, а неспаренный электрон перемещается к атому углерода С3, который имеет sp^2 -гибридизацию. Радикал оказывается сопряженным с p -электронами кольца так, что и кольцо и атом С3 располагаются в одной плоскости. Таким образом, окончательный разрыв молекулы втор-бутилбензола заканчивается по той же связи, с которой он и начинался – связи С3–С4, но сам процесс разрушения, проходящий через стадию изомеризации, оказывается более сложным.

Расчет показывает, что при дальнейшем увеличении расстояния между атомами углерода С1 и С4 (после второго максимума на деформационной кривой) система с уменьшением энергии может переходить из состояния, показанного на схеме 2б, в состояние, показанное на схеме 2в. При этом метильный радикал отрывает водород у атома углерода С6, трансформируясь в метан. Кольцо сохраняет плоскую форму, но длина связей между атомами С6 и С7, а также С7 и С8 несколько меньше, чем между остальными атомами кольца. Поэтому данные связи на схеме 2в показаны как двойные. В целом сопряжение в кольце и атомов кольца с атомом С3 сохраняется так, что длина связи С3–С5 (показана так же, как двойная)

составляет 1.41×10^{-10} м. Такая стабилизация по существу представляет собой диспропорционирование радикалов, образовавшихся при разрыве связи C3–C4, протекающее с участием атомов бензольного кольца.

Проведенный анализ позволяет предположить, что при деформации сополимера смешанной микроструктуры, содержащего, кроме звеньев бутадиена-1,4 также звенья бутадиена-1,2 и стирола, звенья разной микроструктуры будут разрушаться с разной вероятностью. Хотя звенья бутадиена-1,4 и характеризуются несколько более высокой прочностью, их разрушение, тем не менее, может оказаться более вероятным, поскольку разрушение звеньев бутадиена-1,2 и стирола может происходить через стадию изомеризации, и тогда весь процесс потребует существенно большей затраты энергии. Вместе с тем сама по себе механически инициированная изомеризация на практике должна протекать как динамический процесс: после перестройки электронной структуры наблюдается резкое уменьшение накопленной упругой энергии, что должно трансформироваться в соответствующее увеличение кинетической энергии атомов, приводящее к росту локальной температуры звеньев. Чтобы оценить это, было проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса разрушения и механически инициированной изомеризации молекул исследованных соединений.

В качестве стартовой конфигурации системы использовали равновесную конформацию молекулы, деформированной на 25% силой, приложенной к концевым атомам. Предварительные расчеты показали, что при такой деформации система сохраняет устойчивость при молекулярно-динамическом моделировании при 300 К в течение длительного времени. Далее параметры растягивающего потенциала увеличивались так, чтобы равновесная конформация молекулы соответствовала деформации 35%. Эта деформация, как видно из рис. 1, отвечает первому максимуму на деформационных кривых растяжения и соответствует началу разрушения молекул гекса-3-ена и изомеризации молекул 3-метилпентена-1 и втор-бутилбензола.

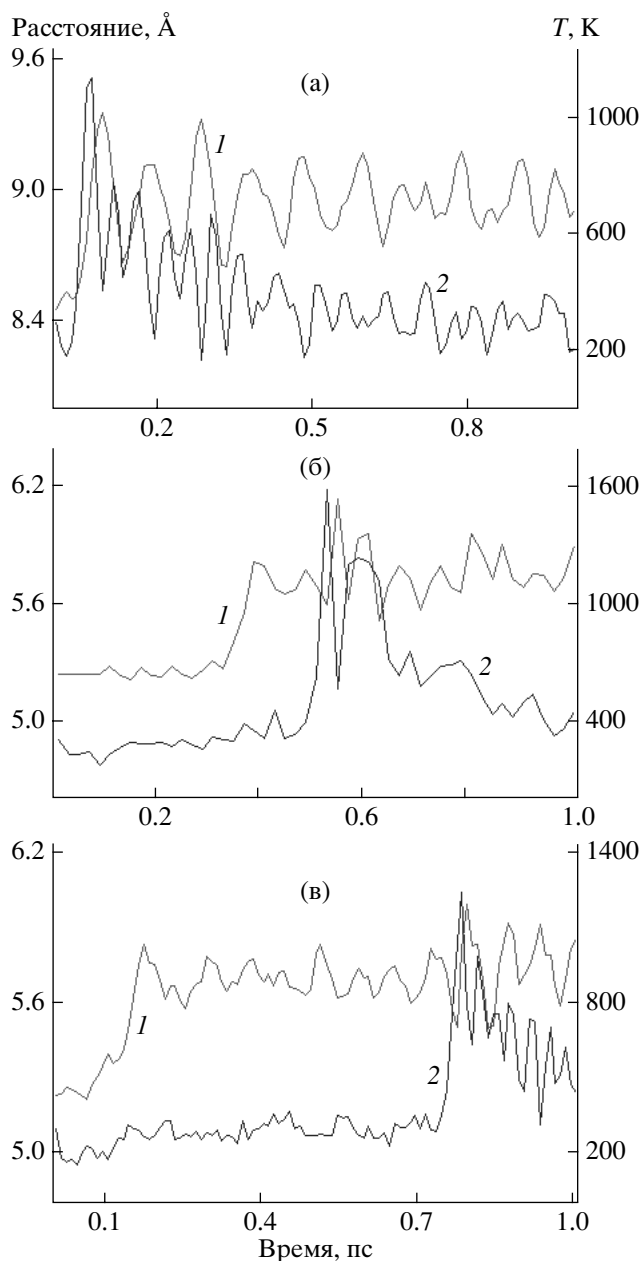


Рис. 3. Зависимости от времени расстояния между концевыми атомами (1) и температуры (2) при молекулярно-динамическом моделировании растяжения до разрушения молекулы *транс*-гекса-3-ена (а), 3 – метилпентена-1 (б), втор-бутилбензола (в).

На рис. 3 приведены временные зависимости расстояния между концевыми атомами и температуры молекул, рассчитанные на основании молекулярно-динамических траекторий. Вид этих зависимостей при разрушении гекса-3-ена (рис. 3а) практически аналогичен зависимостям, полученным ранее при моделировании разруше-

ния 3-метил-гекса-3-ена [6]. Характерным для них является то, что в процессе растяжения в момент разрушения происходит резкий скачок температуры системы, которая достигает максимального значения порядка 1000 К и затем, флуктуируя, постепенно снижается вследствие взаимодействия системы с термостатом. Здесь важно отметить, что резкий рост температуры начинается не просто одновременно с увеличением расстояния между атомами, а даже несколько раньше. Это происходит потому, что ускорение в первую очередь получают внутренние атомы молекулы в результате сокращения растянутых связей и высвобождения запасенной потенциальной энергии. Иная картина наблюдается при растяжении молекул 3-метилпентена-1 и втор-бутилбензола, которые в данных условиях подвергаются не разрушению, а изомеризации. Здесь также происходит резкий скачок температуры, причем даже несколько больший по сравнению с молекулами гекса-3-ена и 3-метил-гекса-3-ена. Однако этот скачок происходит не одновременно с увеличением расстояния между концевыми атомами, а с существенной временной задержкой по отношению к нему: около 0.15 пс для 3-метилпентена-1 и еще большей, около 0.6 пс, для втор-бутилбензола. Эта временная задержка объясняется тем, что в случае изомеризации (в отличие от разрушения) путь реакции является более сложным и требует согласованного движения нескольких групп атомов, прежде чем система “упадет” в локальный минимум потенциальной энергии, в процессе которого и произойдет скачок кинетической энергии. Для втор-бутилбензола количество атомов, одновременно участвующих в перестройке, больше, и соответственно время задержки в данном случае выше.

Очевидно, что столь существенный рост температуры, возникающий по завершении стадии изомеризации, может сам по себе инициировать вторую стадию – распад молекулы на радикалы при дальнейшем растяжении молекулы. Однако то, с какой вероятностью это совершится, будет зависеть от скорости растяжения молекулы. При быстром растяжении (неравновесном) система может “проскочить” локальный минимум энер-

гии и “сброса” потенциальной энергии не произойдет. В данном случае полная работа процесса разрушения молекул с боковыми винильными и фенильными группами, включающего стадию изомеризации и разрыва молекулы на радикалы, будет существенно большей по сравнению с разрывом на радикалы линейных молекул гекса-3-ена. При медленном растяжении (равновесном) стадия изомеризации неизбежно будет заканчиваться “всплеском” температуры звена, что может само по себе инициировать дальнейший радикальный распад, и общая работа разрушения будет существенно меньше.

Таким образом, то, насколько существенной на практике окажется разница между работой разрушения звеньев бутадиена-1,4, звеньев бутадиена-1,2 и стирола, будет зависеть от условий деформирования полимера – скорости растяжения и общей температуры, определяющей уровень межмолекулярного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сверхвысокомолекулярные полимеры / Под ред. Чифферри А., Уорда И. / Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. Л.: Химия, 1983.
2. *Бартенев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
3. *Гуль В.Е.* Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1978.
4. *Кауш Г.* Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
5. *Крисяк Б.Э.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 500.
6. *Крисяк Б.Э.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1805.
7. *Соловьев М.Е., Шумилов И.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 3. С. 21.
8. *Соловьев М.Е., Шумилов И.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 10. С. 1921.
9. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209, 221.
10. *Хеерман Д.В.* Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990.
11. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., di Nola A., Haak J.R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.

Quantum-Chemical Study of Degradation of Molecular Analogs of Butadiene–Styrene Copolymer Fragments during Stretching by End Atoms

M. E. Solov'ev, I. V. Shumilov, and V. S. Sharunov

Yaroslavl State Technical University, Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150023 Russia

e-mail: me_s@mail.ru

Abstract—A comparative study of changes in the electronic structure during stretching by end atoms is performed by using semiempirical quantum chemical method PM3 with geometry optimization for *cis*- and *trans*-hexa-3-ene, 3-methyl-1-pentene and *sec*-butylbenzene, which model butadiene–styrene copolymer units. In contrast to molecules modeling butadiene-1,4 units, the degradation of molecules modeling butadiene-1,2 and styrene units is found to proceed in two stages. At the first stage, when a maximum in the corresponding stress–strain curves is attained, the molecules with side vinyl and phenyl groups do not break down but experience intramolecular structural transition that is accompanied by the isomerization and displacement of double bonds. At the second stage, the molecules degrade.

УДК 541.64:539.2

ПЕРЕХОД ОТ ДВУМЕРНОГО К ТРЕХМЕРНОМУ ПОВЕДЕНИЮ В АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ

© 2008 г. А. В. Максимов

Череповецкий государственный университет
162600 Череповец, пр. Луначарского, 5

Поступила в редакцию 18.01.2007 г.

Принята в печать 14.08.2007 г.

В сферическом приближении, используемом в классической теории ферромагнетизма, исследованы два типа анизотропных полимерных систем, поведение которых близко к поведению двумерных: трехмерная система из слабо взаимодействующих слоев с изотропными взаимодействиями сегментов цепей в плоскости слоев и тонкие квазидвумерные полимерные пленки с анизотропией внутри- и межцепных взаимодействий. Установлены законы изменения температуры T_{cr} фазового перехода из состояния с дальним порядком в неупорядоченное состояние в зависимости от величины анизотропии и размеров слоев. Для систем первого типа при ослаблении взаимодействий между слоями величина T_{cr} стремится к нулю обратно пропорционально $\ln g$, где величина g – отношение констант взаимодействий между слоями и в плоскости слоя. Для систем второго типа при уменьшении межцепных взаимодействий температура перехода $T_{cr} \rightarrow 0$ по закону $T_{cr} \sim \sqrt{\epsilon}$, где параметр ϵ характеризует анизотропию внутри- и межцепных взаимодействий. Проведена оценка числа слоев, необходимого для того, чтобы система считалась трехмерной. Независимо от типа граничных условий для конечных систем число слоев возрастает с увеличением анизотропии взаимодействий (уменьшением параметров g и ϵ) и ростом числа цепей в слоях, особенно для систем первого типа. Корреляции ориентации сегментов цепей в поперечном сечении слоев направлены убывают по степенному закону, как и в двумерных бесконечно протяженных системах. В плоскости слоев существуют флуктуации трехмерного дальнего ориентационного порядка, которые возрастают с увеличением анизотропии взаимодействий в системе.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные моно- и полислоенные пленки представляют большой научный и практический интерес, связанный с их применением в современных технологиях. Например, они служат для защиты поверхностей, применяются как адгезивы, мембраны, используются в литографической промышленности [1–3]. Полимерные двумерные и квазидвумерные структуры проявляют свойства, отличные от свойств полимеров в блоке, поэтому представляют интерес для многих экспериментальных и теоретических исследований [1–6].

Известно, что основные свойства и критическое поведение низкомолекулярных и полимерных систем (например, ферромагнетиков или сегнетоэлектриков) существенно зависят от их размерности. Выбор моделей с пониженной размерностью (одномерных и двумерных) обос-

новывался ранее [7–9] в основном не столько актуальностью поставленных проблем для реальных, как правило, объемных систем, а резким сокращением объема аналитических и численных расчетов (по сравнению с трехмерными моделями).

В последнее время изучение конформационных и динамических свойств поверхностных мезофазных структур (пленок, слоев, мембран и т.д.) имеет не только теоретическое, но еще особое практическое значение, связанное с их уникальными физико-техническими характеристиками, например термомеханическими и диэлектрическими. В физике полимеров пленками называют как газоразделительные мембраны, защитные и декоративные полимерные пленки толщиной несколько микрон, так и мономолекулярные пленки Ленгмюра–Блодже [1–3]. Промежуточное (по толщине) положение занимают трехмерные полислои, состоящие из нескольких

E-mail: a_v_maximov@mail.ru (Максимов Андрей Владимирович).

(порядка 10) мономолекулярных слоев, способных при определенных условиях образовывать структуры смектического типа, которые могут обладать свойствами двумерных объектов. Например, методом эллипсометрии обнаружено [10], что при уменьшении толщины свободно подвешенных пленок в таких структурах пропадают отражательные рефлексы, типичные для трехмерных ($3d$) смектических слоев, и появляются рефлексы, характерные для двумерных ($2d$) кристаллических решеток.

Трехмерные упорядоченные слоевые структуры наблюдаются также в биомембранах, n -парафинах, сегментированных полиуретанах [11–13]. Так, в концентрированных растворах и расплавах гребнеобразных полимеров, образующих надмолекулярные смектические ЖК-структуры [14], основные цепи располагаются в плоскости слоя, а линейные боковые фрагменты ориентированы перпендикулярно к ним. Подобные фрагменты в некоторых случаях способны входить в упорядоченную “квазирешетку” практически без искажений [12–14].

Исследование структуры некоторых линейных и циклолинейных полисилоксанов, полиакрилатов в смектических фазах показало, что способность к формированию мультислоевых полимерных структур из отдельных слоев существенно зависит от длины полимерных цепей, и довольно регулярная упаковка реализуется лишь для молекул с относительно короткими боковыми цепями.

Существует большое число полимерных систем, представляемых в виде квазидвумерных слоевых структур, в которых взаимодействия элементов внутри слоя значительно более сильные, чем взаимодействия между элементами, принадлежащими разным слоям. К таким системам относятся, например, полисахаридные пленки, в поверхностных слоях которых фрагменты молекулярных цепей находятся практически в плоскости слоев [15], или полиимиды, способные образовывать моно- и полислои в пленках Ленгмюра–Блодже [16]. Рентгенографические исследования некоторых типов полиимидов показывают, что в кристаллических областях основные цепи макромолекул уложены практически параллельно, а пиромеллитимидные и фениленовые циклы различных макромолекул образуют слои с паркет-

ной или иной укладкой внутри слоя [17]. Конформационные расчеты показывают [18], что циклические группы, принадлежащие одному слою, слабо взаимодействуют с циклами соседних слоев, а структура слоя и заторможенное вращение циклов в основном определяются их взаимодействиями внутри одного слоя.

Другой пример – поликарбонаты в стеклообразном состоянии, в которых существуют слоевые домены со сравнительно регулярной квазикристаллической упаковкой, где участки основных цепей расположены параллельно друг другу. В указанных полимерах основные препятствия для вращения фенильных колец вокруг связей С–С обусловлены взаимодействиями друг с другом в плоскости, перпендикулярной оси ориентации молекулярных остовов [19]. Для таких систем характерна параллельная укладка длинных осей молекул, а короткие оси либо ориентированы хаотически в плоскости, перпендикулярной к длинной оси, либо образуют упорядоченную структуру, в которой возможен переход типа порядок–беспорядок.

Поведение молекул в слоевых системах, в частности их колебательная и вращательная подвижность, определяется также в первую очередь взаимодействиями внутри слоя, нормального к направлению ориентации длинных осей. Поэтому конформационные свойства и молекулярная динамика цепей, характеризующие структуру таких систем, могут быть описаны в рамках двумерных [19–21] или квазидвумерных моделей (например, модели планарных цепей [22–24]). В работе [19] методом броуновской динамики на двумерной модели ротаторов проведено изучение равновесных свойств и локальной подвижности в слоевых полимерных структурах, существующих в некоторых типах полиимидов, смектических жидких кристаллах, поликарбонатах. Показано, что при понижении температуры в таких системах происходит фазовый переход второго рода из неупорядоченного в упорядоченное состояние с “паркетной” упаковкой ротаторов.

При теоретическом изучении конформационной статистики цепей в протяженных и конечных полимерных системах, находящихся в упорядоченном состоянии, на основе подходов, применявшихся ранее в теории ферромагнетиков моделей Изинга и Гейзенберга [25], были разработаны

многоцепные модели с ориентационными взаимодействиями [22–24]. Учет анизотропии свойств, так или иначе присущей всем полимерным системам, с необходимостью требует использования более усложненных вариантов этих моделей. Для моделей цепей из жестких элементов потенциал локальных ориентационных взаимодействий в общем случае не приводится к квадратичному виду [22], удобному для расчета статистических и динамических свойств цепей. Поэтому в работах [23, 24] разработаны трехмерные модели анизотропных бесконечно протяженных полимерных систем, допускающие аналитическое решение в низкотемпературном (гармоническом) приближении и позволяющие рассчитать параметры ближнего и дальнего ориентационного порядка, а также провести анализ различных областей поведения конформационных свойств конечных полимерных систем (доменов [23] или слоев [24]).

Тем не менее, модели, использованные в работах [23, 24], нельзя применять для анализа критического поведения полимерных систем, поскольку в низкотемпературном приближении в них уже существует дальний порядок. Кроме того, в этих моделях без учета конкретных граничных условий нельзя провести достаточно строгое исследование законов корреляций сегментов цепей в разных направлениях системы при соответствующем переходе от двумерной к трехмерной структуре в зависимости от ее размеров (длины и числа цепей), жесткости цепей и величины межцепных взаимодействий.

Для описания спонтанной упорядоченности фрагментов цепных молекул вблизи поверхности, наблюдаемой в пленках полимеров, например целого гомологического ряда полисахаридов, была предложена другая многоцепная модель анизотропной полимерной системы, состоящей из конечного числа слоев [26]. В данной модели сегменты цепей могут отклоняться от направления планарного ориентационного порядка в плоскости слоев, и при некоторой критической концентрации может происходить лиотропный фазовый переход второго рода из изотропного состояния в плоскоупорядоченное.

Когда поперечные флуктуации ориентации сегментов цепей становятся значительными, можно использовать другую модель с ориентаци-

онно-деформационными взаимодействиями дипольного типа [27]. В этой модели происходит термотропный фазовый переход второго рода в нематическое или смектическое стабильное состояние, когда может быть сформирована упаковка цепей, ортогональная к поверхности слоя. Подобный переход, например, для изинговских магнетиков, в которых дальний порядок может существовать как в двумерном, так и в трехмерном случаях (при $T < T_{cr}$), обычно подразумевает изменение критических показателей по мере приближения к критической температуре T_{cr} [25]. Для гейзенберговских ферромагнетиков этот переход имеет иной смысл [28], поскольку в двумерных бесконечных системах с непрерывной симметрией потенциала взаимодействий дальний порядок отсутствует [25, 29]. Поэтому под таким переходом у трехмерных систем, близких к двумерным, следует понимать [28] появление отличной от нуля температуры T_{cr} .

Для слоистых трехмерных полимерных структур со слабыми взаимодействиями между слоями задачей теории фазовых переходов является установление закона, по которому убывает значение T_{cr} при уменьшении этих взаимодействий [25, 28]. Для конечных ультратонких полимерных пленок – систем, также близких к двумерным, следует выяснить, при какой толщине пленки (например, длине или числе цепей) критическая температура T_{cr} становится такой же, как и у соответствующего трехмерного образца.

Цель настоящей работы – исследование законов поведения корреляций сегментов цепей и изменения температуры T_{cr} фазового перехода системы из состояния с дальним порядком в неупорядоченное изотропное состояние как при уменьшении взаимодействий между полимерными слоями, так и при увеличении анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий внутри самих слоев. Другая задача работы заключается в определении длины цепей, необходимой для того, чтобы слоистую систему можно было считать уже трехмерной, и исследовании зависимости этой длины от числа цепей, анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий, а также от типа граничных условий.

МОДЕЛЬ. СФЕРИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В предлагаемой трехмерной модели цепи состоят из жестких элементов длиной l , меньших статистического сегмента. Предполагается, что N_1 элементов, расположенных в узлах трехмерной “квазирешетки” вдоль ее продольного криволинейного направления (1 на рис. 1), образуют полимерные цепи. На рис. 1 величины N_2 и N_3 характеризуют число цепей вдоль каждого из направлений поперечного сечения системы цепей. Таким образом, положение каждого сегмента цепи в “квазирешетке” определяется набором трех чисел $(n_1, n_2, n_3) \equiv \mathbf{n}$. Индекс n_1 отсчитывается вдоль контурной длины выделенной цепи, равной $N_1 l$: $n_1 = 1, \dots, N_1$, а индексы n_2 и n_3 нумеруют сами цепи (в криволинейных направлениях 2 и 3 на рис. 1): $n_2 = 1, \dots, N_2$; $n_3 = 1, \dots, N_3$.

Предложенная модель является полимерным аналогом трехмерного “криволинейного кристалла” [30], в котором, с одной стороны, цепи достаточно вытянуты вследствие их большой жесткости на изгиб или сильных межмолекулярных взаимодействий, с другой стороны, в этой модели, как, например, в ЖК-системах, еще допускается локальная ориентационная подвижность сегментов цепей, связанная с их вращательными степенями свободы.

В данной модели вводится потенциал ориентационных взаимодействий дипольного типа $V_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}^{(i)}$, зависящий от угла $\Phi_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}$ взаимной пространственной ориентации между осями сегментов, расположенных в узлах \mathbf{n} и \mathbf{m} “квазирешетки”,

$$V_{\mathbf{n}, \mathbf{m}}^{(i)} = -K_i \cos \Phi_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} = -K_i (u_{\mathbf{n}} u_{\mathbf{m}} + v_{\mathbf{n}} v_{\mathbf{m}} + w_{\mathbf{n}} w_{\mathbf{m}}) / l^2, \quad (1)$$

где $u_{\mathbf{n}}$, $v_{\mathbf{n}}$ и $w_{\mathbf{n}}$ – декартовы проекции на оси координат вектора, направленного вдоль оси сегмента цепи, расположенного в узле \mathbf{n} трехмерной “квазирешетки” (рис. 1). В формуле (1) индекс $i = 1$ для сегментов, принадлежащих одной цепи, $i = 2$ – для сегментов соседних цепей, расположенных в одном слое (n_1, n_2), $i = 3$ – для сегментов цепей, находящихся в разных слоях (в направлении 3 на рис. 1). Энергетическая константа K_1 вдоль “продольного” криволинейного направления 1 “квазирешетки” описывает внутрицепные ориентационные взаимодействия и связана с тер-

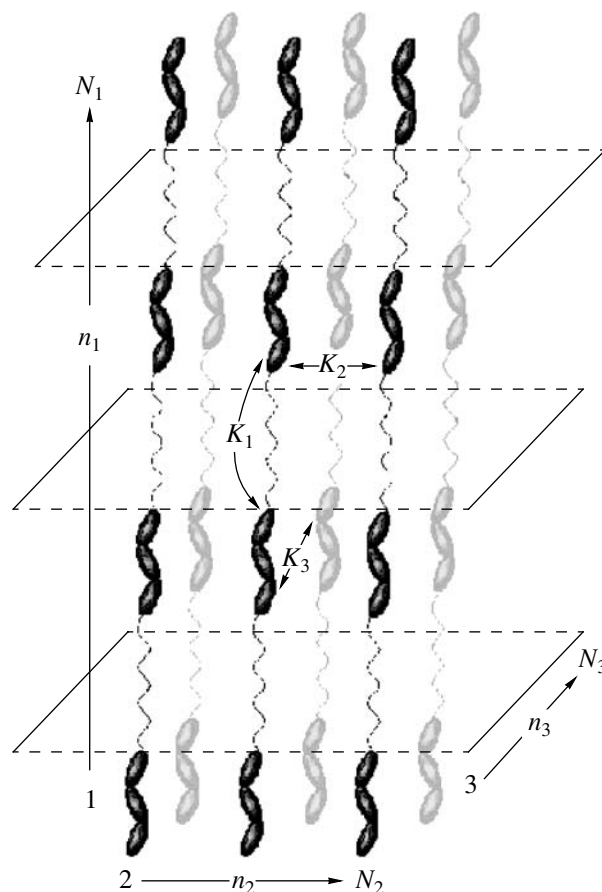


Рис. 1. Модель трехмерной полимерной слоевой системы. Энергетическая константа K_1 описывает внутрицепные ориентационные взаимодействия (в направлении 1 “квазирешетки” $\mathbf{n} \equiv (n_1, n_2, n_3)$). Константы K_2 и K_3 характеризует межцепные ориентационные взаимодействия в слоях и между слоями (в направлениях 2 и 3 соответственно).

модинамической жесткостью цепи на изгиб [31], определяющей персистентную длину и средний косинус угла между соседними элементами изолированной цепи (когда $K_2 = K_3 = 0$). С помощью этой константы эффективно можно учесть, например, влияние гибких развязок в смектических слоях [32], образуемых мезогенами (жесткими фенильными группами), разделенными гибкими алкильными цепями (рис. 1). Соответствующие константы K_2 и K_3 характеризуют локальные межцепные ориентационные взаимодействия между соседними сегментами разных цепей в “поперечных” направлениях 2 и 3 “квазирешетки” (в одном и разных слоях соответственно). Оценка констант K_1 , K_2 и K_3 для полярных и неполярных макромолекул проведена в работе [31].

При учете взаимодействий между ближайшими сегментами потенциальная энергия системы цепей (рис. 1) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 & V_{\text{эф}} \{u_n, v_n, w_n\} = \\
 & = -K_1 \sum_{|n_1 - m_1| = 1} \sum_{n_2 = m_2} \sum_{n_3 = m_3} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m) - \\
 & - K_2 \sum_{n_1 = m_1} \sum_{|n_2 - m_2| = 1} \sum_{n_3 = m_3} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m) - \\
 & - K_3 \sum_{n_1 = m_1} \sum_{n_2 = m_2} \sum_{|n_3 - m_3| = 1} (u_n u_m + v_n v_m + w_n w_m)
 \end{aligned} \quad (2)$$

По статистическим свойствам предлагаемая модель с эффективной потенциальной энергией (2) взаимодействия дипольного типа между сегментами цепей должна соответствовать трехмерной анизотропной модели Гейзенберга с классическими спинами. Поэтому даже для двумерного изотропного варианта этой модели с потенциалом (2) невозможны точные аналитические расчеты [25, 31]. Из-за некоммутативности группы вращений в трехмерном пространстве распределение Гиббса, соответствующее потенциалу (1), в отличие от двумерной модели [31] не сводится в “разумном приближении” [33] к гауссовому виду (сумме квадратов соответствующих координат). Однако, как следует из различных стандартных приближенных методов, например из высокотемпературных разложений [25], в трехмерной изотропной модели Гейзенберга ($K_1 = K_2 = K_3 = K$) существует критическая температура $T_{cr} \sim K/k_B$, ниже которой система магнитных диполей (спинов) является упорядоченной. Поэтому вполне справедливо предположение, что и в рассматриваемой трехмерной многоцепной системе ниже T_{cr} может существовать дальний ориентационный порядок. Использование более простых решаемых вариантов трехмерных моделей для системы цепей вблизи состояния полного ориентационного порядка [34, 35] или системы планарных цепей [22–24] подтверждает данное предположение.

В настоящей работе будет использовано то обстоятельство, что статистические свойства гейзенберговских ферромагнетиков как при низких, так и при высоких температурах в классическом приближении хорошо описываются трехкомпо-

нентной сферической моделью [25, 28]. Для рассматриваемой трехмерной модели полимерной системы из $N_1 N_2 N_3$ жестких элементов, как и в стандартном сферическом приближении Берлина–Каца для однокомпонентной модели Изинга [25], считается строго фиксированной не квадрат длины отдельного жесткого элемента ($u_n^2 + v_n^2 + w_n^2 = l^2$), а величина

$$\sum_n (u_n^2 + v_n^2 + w_n^2) = N_1 N_2 N_3 l^2 \quad (3)$$

Выражение для температуры перехода T_{cr} в упорядоченное состояние с помощью методов, используемых в сферическом приближении [25, 28], для рассматриваемой модели приводится к виду

$$T_{cr} = \frac{1}{3k_B} \left\{ \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\psi_1} \sum_{\psi_2} \sum_{\psi_3} \frac{1}{J_0 - J_{\psi}} \right\}^{-1} \quad (4)$$

Здесь $N_1 N_2 N_3$ – общее число сегментов цепей, а величины J_{ψ} – собственные числа матрицы потенциальной энергии взаимодействия (2), которые вычисляются методом нормальных координат [36]

$$J_{\psi} = 2K_1 \cos \psi_1 + 2K_2 \cos \psi_2 + 2K_3 \cos \psi_3 \quad (5)$$

В выражении (5) $\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3)$ – волновой вектор для соответствующей нормальной координаты. В частном случае, когда $\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = 0$,

$$J_0 = 2K_1(1 + \varepsilon + g), \quad (6)$$

где величины $\varepsilon = K_2/K_1$ и $g = K_3/K_1$ характеризуют анизотропию взаимодействий между цепями, находящимися в одном слое и соседних слоях соответственно. При учете соотношений (5) и (6) формула (4) преобразуется к виду

$$T_{cr} = 2K_1/3k_B A(\varepsilon, g) \quad (7)$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 A(\varepsilon, g) &= \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \times \\
 & \times \sum_{\psi_1} \sum_{\psi_2} \sum_{\psi_3} \frac{1}{1 + \varepsilon + g - \cos \psi_1 - \varepsilon \cos \psi_2 - g \cos \psi_3}
 \end{aligned} \quad (8)$$

Анизотропные трехмерные протяженные полимерные системы

При $N_1, N_2, N_3 \rightarrow \infty$ удобно ввести периодические граничные условия вдоль всех направлений в системе и суммирование в формуле (8) заменить интегрированием

$$A(\epsilon, g) \rightarrow A_\infty(\epsilon, g) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3}{1 + \epsilon + g - \cos\psi_1 - \epsilon \cos\psi_2 - g \cos\psi_3} \quad (9)$$

При отсутствии анизотропии взаимодействий в системе ($\epsilon = g = 1$) значение $A_\infty(1, 1)$ выражается [36] через полный эллиптический интеграл: $A_\infty(1, 1) = (4/\pi^2)[18 + 12\sqrt{2} - 10\sqrt{3} - 7\sqrt{6}]K^2[(2 - \sqrt{3})(\sqrt{3} - \sqrt{2})] \cong 0.505462$.

Таким образом, в трехмерной полимерной системе с изотропными взаимодействиями существует фазовый переход из состояния с дальним ориентационным порядком в неупорядоченное состояние при температуре $T_{cr} = 0.660K/k_B$, выражение для которой совпадает с соотношением для критической температуры в изотропной сферической модели [25, 28] с константой взаимодействия K между спинами.

При отсутствии взаимодействий в слоях ($\epsilon = 0$) или между слоями цепей ($g = 0$) интеграл (9) расходится. Поэтому критическая температура $T_{cr} = 0$, и, следовательно, фазовый переход в отдельных слоях не происходит. Такой результат соответствует теореме Мермина–Вагнера [29], согласно которой дальний порядок отсутствует в тех двумерных системах с близкодействием, потенциал которых обладает непрерывными группами симметрии, например группой вращений, как и потенциал (1) в данной модели.

Для гибкоцепных полимеров энергетические константы K_1 и K_2 в потенциале (2) – величины одного и того же порядка [31]: $K_1 \approx K_2$, т.е. $\epsilon = K_2/K_1 \approx 1$. Для трехмерной системы с изотропными взаимодействиями внутри слоев ($\epsilon = 1$) интеграл (9) равен

$$A_\infty(1, g) = (4/\pi^2 \alpha)[\sqrt{\gamma+1} - \sqrt{\gamma-1}]K(k_2)K(k_3), \quad (10)$$

где параметр $\alpha^2 = g = K_3/K_1$, $\gamma = [3 + (4/\alpha^2)]$, а аргументы k_2 и k_3 полных эллиптических интегралов в выражении (10) определяются формулами

$$k_2 = 0.5[\sqrt{\gamma-1} - \sqrt{\gamma-3}][\sqrt{\gamma+1} - \sqrt{\gamma-1}], \quad (11)$$

$$k_3 = 0.5[\sqrt{\gamma-1} + \sqrt{\gamma-3}][\sqrt{\gamma+1} - \sqrt{\gamma-1}]$$

Для трехмерных систем со слабыми взаимодействиями между цепями в соседних слоях жесткость цепей на продольный или поперечный изгиб в одной из молекулярных плоскостей больше соответствующей жесткости (на кручение) относительно другой молекулярной плоскости (например, в цепях лестничных полимеров [37] или полисахаридов [15, 26]). При уменьшении взаимодействий между слоями значение интеграла $A_\infty(1, g)$ монотонно увеличивается. В предельном случае, когда величина $g = K_3/K_1 \rightarrow 0$, параметры $\gamma \approx 4/g \rightarrow \infty, k_2 \approx 1/4\sqrt{\gamma} \rightarrow 0, k_3 \approx 1 - (1/\gamma) \rightarrow 1$. Использование в этом случае асимптотических формул для эллиптических интегралов ($K(k_2 \approx 0) \approx \pi/2$ и $K(k_3 \rightarrow 1) \approx 0.5 \ln 8\gamma$) приводит выражение (10) к виду

$$A_\infty(1, g) \approx (1/2\pi) \ln(32/g) \quad (12)$$

Тогда температура перехода (7) при значениях $g \ll 1$ определяется асимптотическим выражением $T_{cr} = (2\pi K_1/3k_B)\{\ln(32/g)\}^{-1}$ аналогичным формуле, полученной в сферическом приближении для сильно анизотропных слоистых гейзенберговских магнетиков [28].

Для трехмерных полимерных систем, состоящих из слоев с изотропными межцепными взаимодействиями как внутри, так и между слоями ($\epsilon = g$), значения интеграла $A_\infty(\epsilon, \epsilon) = A_\infty(1, \epsilon)/\epsilon$ определяются теми же формулами (10) и (11), только в них параметр $\alpha^2 = 1/\epsilon = K_1/K_2 \rightarrow \infty$. При уменьшении этих взаимодействий значение интеграла $A_\infty(\epsilon, \epsilon)$ монотонно увеличивается. В предельном случае ($\epsilon = g \rightarrow 0$) величина $\gamma \rightarrow 3$ параметры $k_2 = k_3 = \sqrt{2} - 1 = 0.4142$, значения $K(k_2) = K(k_3) = 1.6456$ и интеграл имеет асимптотическое поведение

$$A_\infty(\epsilon, \epsilon) \approx 0.643/\sqrt{\epsilon} \quad (13)$$

В данном случае температура перехода (7) определяется уже другой формулой $T_{cr} = 0.52K_1\sqrt{\epsilon}/k_B$. При заданной жесткости цепей на изгиб (константы K_1) значение T_{cr} монотонно убывает до нуля с уменьшением величины межцепных взаимодействий (параметра ϵ).

КОНЕЧНЫЕ СИЛЬНО АНИЗОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЛОИ

Исследуем теперь переход от двумерного к трехмерному поведению и законы корреляций ориентаций сегментов цепей в анизотропной полимерной системе (рис. 1) из N_3 протяженных слоев, состоящих из достаточно большого числа N_2 цепей конечной длины (N_1).

Расчет компонент ψ_1, ψ_2, ψ_3 волнового вектора в сумме (8) для конечных систем проводится стандартным методом нормальных мод, используемым в динамической теории решетки в гармоническом приближении, как в теории Борна–Кармана [36], с учетом конкретного вида граничных условий. Например, для протяженных слоев (в направлениях 2 и 3), состоящих из цепей конечной длины, спектры значений для величин $\psi_2, \psi_3 \in [0, \pi]$ в выражении (8) являются непрерывными, и суммирование в формуле (4) по этим компонентам волнового вектора опять можно заменить интегрированием. Для направления 1 – вдоль цепей – величина $\psi_{1,q}$ (где индекс $q = 1, 2, \dots, N_1$) принимает дискретный ряд значений в зависимости от типа граничных условий. При компьютерном моделировании свойств больших систем обычно выбирают ячейку с конечными размерами, вводя периодические граничные условия [8, 19]. В данной работе будут использованы следующие граничные условия.

1. Свободные концы ($u_{0,n_2,n_3} = u_{1,n_2,n_3}$,

$$v_{0,n_2,n_3} = v_{1,n_2,n_3}, w_{0,n_2,n_3} = w_{1,n_2,n_3};$$

$$u_{N_1,n_2,n_3} = u_{N_1+1,n_2,n_3}, v_{N_1,n_2,n_3} = v_{N_1+1,n_2,n_3}, \quad (14a)$$

$$w_{N_1,n_2,n_3} = w_{N_1+1,n_2,n_3};$$

$$\psi_{1,q} = \pi(q-1)/N_1$$

2. Закрепленные концы ($u_{0,n_2,n_3} = v_{0,n_2,n_3}$,

$$w_{0,n_2,n_3} = u_{N_1+1,n_2,n_3} = v_{N_1+1,n_2,n_3} = \quad (14б)$$

$$= w_{N_1+1,n_2,n_3} = 0); \quad \psi_{1,q} = \pi q/(N_1+1)$$

3. Полусвободные концы

$$(u_{0,n_2,n_3} = v_{0,n_2,n_3}, w_{0,n_2,n_3} = 0,$$

$$u_{N_1,n_2,n_3} = u_{N_1+1,n_2,n_3}; \quad (14в)$$

$$v_{N_1,n_2,n_3} = v_{N_1+1,n_2,n_3}, w_{N_1,n_2,n_3} = w_{N_1+1,n_2,n_3});$$

$$\psi_{1,q} = \pi(2q+1)/(2N_1+1)$$

Граничные условия “свободные концы” (14а) можно использовать для описания ориентационного порядка и критического поведения свободно подвешенных пленок [10] или, например, упорядоченности в смектических слоях, образованных мезогенными группами, разделенными гибкими развязками [32]. Предлагаемую модель слоя, в котором концевые сегменты цепей слоя имеют фиксированную ориентацию (условия “закрепленные концы” (14б)), следует применять для описания ориентационного порядка в участках цепей между шивками (узлами) в полимерных сетках. Граничные условия “полусвободные концы” (14в) в рамках данной модели лучше всего подходят для описания поведения упорядоченности боковых групп в расплавах и концентрированных растворах некоторых гребнеобразных ЖК-полимеров [12, 14] или пленках Ленгмюра–Блодже, находящихся на подложке, например на поверхности воды [16].

Для протяженных слоев (в направлениях 2 и 3) суммирование в соотношении (8) по значениям ψ_1 (в направлении цепей 1) при $N_2, N_3 \gg N_1 \gg 1$ можно провести с помощью приближенной формулы Эйлера–Маклорена

$$A = A_\infty(\epsilon, g) + A_1(\epsilon, g, N_2, N_3)/N_1 \quad (15)$$

Оценка трехмерного интеграла $A_\infty(\epsilon, g)$ для различных предельных значений параметров анизотропии взаимодействий $\epsilon = K_2/K_1$ и $g = K_3/K_1$ в системе была сделана выше (см. формулы (12) и (13)). Величина $A_1(\epsilon, g, N_2, N_3)$ в соотношении (15) выражается через поверхностные интегралы (по значениям компонент ψ_2 и ψ_3 волнового вектора

вдоль слоев), из которых главный вклад вносит слагаемое

$$A_1(\epsilon, g, N_2, N_3) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{\Psi_{2\min}}^{\pi} \int_{\Psi_{3\min}}^{\pi} \frac{d\Psi_2 d\Psi_3}{\epsilon(1 - \cos\Psi_2) + g(1 - \cos\Psi_3)} \quad (16)$$

Конкретный вид граничных условий отразится в основном на значениях нижних пределов $\Psi_{2\min}$ и $\Psi_{3\min}$ для этого интеграла. Переход к длинноволновому приближению ($\Psi_{2\min} \rightarrow 0, \Psi_{3\min} \rightarrow 0$), а затем к полярным координатам в формуле (16) позволяет получить асимптотическое выражение для данного интеграла

$$A_1(\epsilon, g, N_2, N_3) \approx (1/\pi\sqrt{\epsilon g}) \ln[\pi\sqrt{(\epsilon + g)/(\epsilon\Psi_{2\min}^2 + g\Psi_{3\min}^2)}] \quad (17)$$

Следует отметить, что для свободных граничных условий для всех крайних цепей слоев $\Psi_{2\min} = 0, \Psi_{3\min} = 0$, и двукратный интеграл в выражении (16) расходится при любой конечной длине цепей. В данном случае температура перехода $T_{cr} = 0$, т.е. истинный дальний ориентационный порядок нарушается тепловыми флуктуациями ориентации сегментов цепей, как в бесконечно протяженных смектиках [38]. Поэтому все дальнейшие оценки T_{cr} будут относиться к системам, в которых фиксирована ориентация сегментов цепей хотя бы на одной из границ слоя, т.е. при закрепленных или полусвободных крайних цепях слоев ($\Psi_{2\min} \cong \pi/N_2, \Psi_{3\min} \cong \pi/N_3$). Условие трехмерного поведения анизотропных слоевых систем заключается в том, что первое слагаемое в формуле (15) должно превышать второе, т.е. $N_1 > N_1^*$, где значение $N_1^*(\epsilon, g)$ определяется выражением

$$N_1^*(\epsilon, g) \cong A_1(\epsilon, g, N_2, N_3)/A_{\infty}(\epsilon, g) \quad (18)$$

Зависимости критической длины цепей $N_g = N_1^*(\epsilon = 1, g)$ от числа слоев N_3 при заданном числе цепей в слое N_2 и различной анизотропии $g = K_3/K_1$ взаимодействий между слоями и в самих слоях изображены на рис. 2а. Видно, что значение N_g монотонно увеличивается с ростом числа цепей ($N_2 N_3$) и анизотропии взаимодействий (уменьшением параметра g). При достаточно больших значениях N_2 и N_3 в интеграле (16) основной вклад

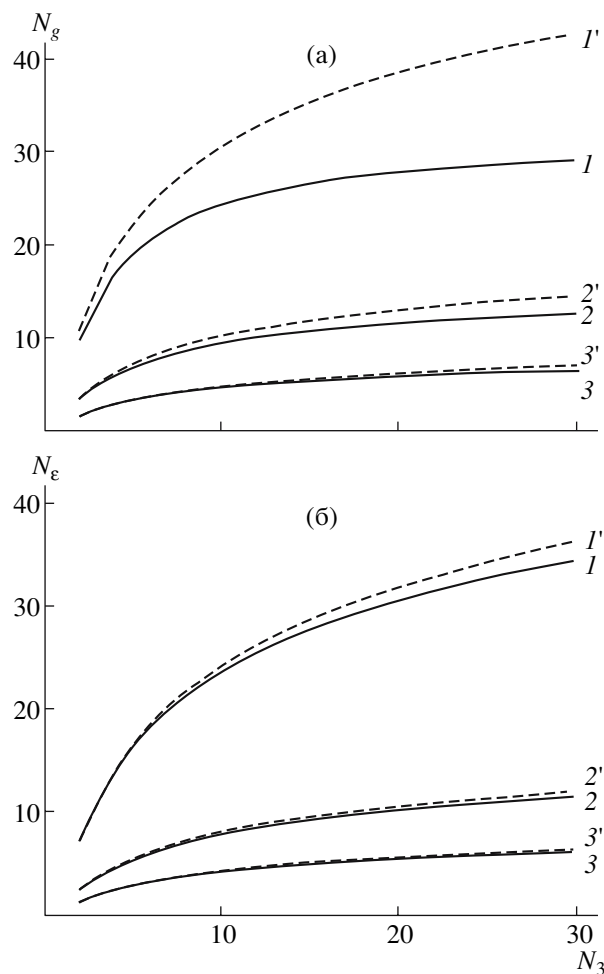


Рис. 2. Зависимости критической длины цепей N_g (а) и N_{ϵ} (б) от числа слоев N_3 при заданном числе цепей $N_2 = 10^2$ (I-3), 10^3 (I'-3'). а – система с изотропными взаимодействиями в слоях ($\epsilon = 1$) и различной анизотропией взаимодействий между слоями и в самих слоях: $g = K_3/K_1 = 0.01$ (I, I'), 0.1 (2, 2'), 0.5 (3, 3'); б – система с различной анизотропией внутри- и межцепных взаимодействий сегментов цепей: $g = \epsilon = K_2/K_1 = 0.01$ (I, I'), 0.1 (2, 2'), 0.5 (3, 3').

будут вносить малые значения компонент волнового вектора Ψ_2 и Ψ_3 . Тогда для предельно анизотропных ($g \rightarrow 0$) протяженных слоев из гибких полимерных цепей ($\epsilon \approx 1$) получается следующая асимптотическая оценка их длины:

$$N_g(N_2, N_3, g) \cong 4 \ln[N_2 N_3 \sqrt{1/(g^2 N_2^2 + N_3^2)}] / \sqrt{g} \ln(32/g), \quad (19)$$

необходимой для того, чтобы система считалась трехмерной. Так, если число полимерных цепей в

системе $N_2 N_3 = 10^6$ и параметр $g = 0.01$, то, согласно формуле (19), $N_g \cong 34$. Функция $N_g(N_2, N_3, g)$ слабо зависит от числа слоев N_3 (рис. 2а) и стремится к предельному значению $N_{g, \infty}(g, N_2) \cong 4 \ln N_2 / \sqrt{g} \ln(32/g)$, определяемому только числом цепей в слое N_2 и параметром анизотропии взаимодействий g . Видно (рис. 2а), что значение $N_{g, \infty}$ монотонно увеличивается с ростом N_2 и анизотропии взаимодействий (уменьшением параметра g).

Для систем, состоящих из слоев с одинаковыми межцепными взаимодействиями как внутри слоев, так и между слоями ($\epsilon = g$), из формулы (17) получается другая оценка длины цепей, необходимой для того, чтобы система считалась трехмерной: $N_1 \geq N_\epsilon = N_1^*(\epsilon, \epsilon)$, где

$$N_\epsilon(N_2, N_3, \epsilon) \cong (0.42/\sqrt{\epsilon}) \ln [N_2 N_3 \sqrt{2/(N_2^2 + N_3^2)}] \quad (20)$$

Зависимости длины цепей $N_\epsilon(N_2, N_3, \epsilon)$ от числа слоев N_3 при заданном числе цепей N_2 в слое и различной анизотропии ϵ внутри- и межцепных взаимодействий приведены на рис. 2б. Так, если число полимерных цепей в системе $N_2 N_3 = 10^6$ и анизотропия взаимодействия $\epsilon = 0.01$, то, согласно формуле (20), $N_\epsilon \cong 30$. Следует отметить, что экспериментальные значения толщины слоя (в числах мономерных единиц цепей) в полиимидных пленках Ленгмюра–Блодже [16], проявляющих свойства двумерных систем [1–3], совпадают по порядку величины с приведенными выше оценками значений N_g и N_ϵ . При $N_3 \rightarrow \infty$ функция $N_\epsilon(N_2, N_3, \epsilon)$ стремится к предельному значению

$$N_{\epsilon, \infty}(N_2, \epsilon) \cong (0.42/\sqrt{\epsilon}) \ln(\sqrt{2} N_2), \quad (21)$$

определяемому только числом цепей в слое N_2 и параметром анизотропии взаимодействий ϵ (рис. 2). Видно, что значение $N_{\epsilon, \infty}$ также монотонно увеличивается с ростом анизотропии взаимодействий (уменьшением параметра ϵ) и числа цепей N_2 в слое, хотя более слабо, чем величина $N_g(N_2, N_3, g)$.

Исследуем теперь в сферическом приближении закономерности изменения корреляций ориентации сегментов цепей в различных направле-

ниях в рассматриваемых анизотропных полимерных системах, поведение которых близко к двумерным, в зависимости от типа граничных условий и величины анизотропии взаимодействий между слабо взаимодействующими изотропными слоями или анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий внутри самих слоев.

Ориентационная корреляционная функция $G(\mathbf{p}) \equiv \langle \cos \Phi_{\mathbf{n}, \mathbf{n} + \mathbf{p}} \rangle$, характеризующая средний косинус угла $\Phi_{\mathbf{n}, \mathbf{n} + \mathbf{p}}$ между сегментами, расположенными в узлах \mathbf{n} и $\mathbf{n} + \mathbf{p}$ “квазирешетки”, определяется как

$$G(p_1, p_2, p_3) = \langle u_{n_1 + p_1, n_2 + p_2, n_3 + p_3} u_{n_1, n_2, n_3} + v_{n_1 + p_1, n_2 + p_2, n_3 + p_3} v_{n_1, n_2, n_3} + w_{n_1 + p_1, n_2 + p_2, n_3 + p_3} w_{n_1, n_2, n_3} \rangle / l^2, \quad (22)$$

где значения p_1, p_2, p_3 – компоненты вектора \mathbf{p} характеризуют расстояния (в числах сегментов) между сегментами со среднеквадратичной длиной l (см. соотношение (3)), находящимися соответственно в одной или разных цепях слоя или разных слоях. Для бесконечно протяженной системы длинных цепей ($N_1, N_2, N_3 \gg 1$) ориентационная корреляционная функция (22) в силу пространственной однородности не зависит от положения сегментов в системе, а определяется лишь их взаимным расположением в “квазирешетке”, т.е. вектором \mathbf{p} . Поведение корреляций ориентаций сегментов цепей в различных направлениях в такой системе с анизотропными внутри- и межцепными взаимодействиями в сферическом приближении было подробно исследовано в работе [27]. В изотропном, неупорядоченном состоянии корреляции ориентаций сегментов убывают до нуля по асимптотическому закону Орнштейна–Цернике, как в трехмерной многоцепной модели гауссовых субцепей без фиксации их среднеквадратичной длины [39]. Тем не менее даже в этом состоянии корреляции сегментов разных цепей при увеличении расстояния между ними убывают гораздо быстрее, чем вдоль цепей, и даже чем корреляции в изолированной цепи ($K_2 = 0$), для которой ориентационная корреляционная функция убывает по экспоненциальному закону [27]. При большой анизотропии внутри- и межцепных взаимодействий ($\epsilon = K_2/K_1 \ll 1$) корреляционная длина p_{\parallel} (вдоль цепей) в $\epsilon^{-1/2}$ раз больше, чем корреля-

ляционная длина p_{\perp} в поперечном к ним направлении [27]. Различие корреляций для разных направлений также является характерным для гейзенберговских систем с анизотропными взаимодействиями [28].

В упорядоченном состоянии ориентационные корреляционные функции стремятся к конечному предельному значению, соответствующему наличию дальнего порядка в бесконечно протяженной полимерной системе, как в многоцепной модели из жестких сегментов вблизи состояния полного порядка [34, 35]. Однако при заданном параметре порядка отклонение ориентационной корреляционной функции $G_{\parallel}(p)$ (в направлении цепей) от предельного значения меньше, чем для функции $G_{\perp}(p)$ (в поперечном направлении).

С помощью стандартной процедуры вычислений в методе нормальных координат, используемой, например, для расчета функции Грина для конечной кубической кристаллической решетки [36, с. 200–201] или флуктуаций ориентации в континуальной теории нематических монокристаллов конечных размеров [40, с. 122–124], ориентационная корреляционная функция для сегментов, находящихся на расстоянии p друг от друга (в числах сегментов) в одной цепи ($p_3 = p_2 = 0$) или в разных цепях одного слоя ($p_1 = p_3 = 0$), приводится к форме

$$G_{\parallel}^{(g)}(p) = 1 - \frac{1}{a\pi^2 N_1} \sum_{\Psi_{1,q}} (1 - \cos p\Psi_{1,q}) \times \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{dydz}{2 - \cos \Psi_{1,q} - \cos y + g(1 - \cos z)} \quad (23)$$

Для цепей, находящихся в разных слоях “квазирешетки” ($p_1 = p_2 = 0$), соответствующая корреляционная функция имеет вид

$$G_{\perp}^{(g)}(p) = 1 - \frac{1}{a\pi^2 N_1} \times \sum_{\Psi_{1,q}} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{[1 - \cos(pz)] dz dy}{2 - \cos \Psi_{1,q} - \cos y + g(1 - \cos z)}, \quad (24)$$

где параметр $a = 2K_1/k_B T$, а $g = K_3/K_1$ – отношение констант взаимодействий между слоями и в плос-

кости слоя. Величина $\Psi_{1,q}$ ($q = 1, 2, \dots, N_1$) в выражениях (23) и (24) принимает дискретный ряд значений в зависимости от типа граничных условий (14).

Для слоев с заданной анизотропией внутри- и межцепных взаимодействий ($\epsilon = K_2/K_1$) функции

$$G_{\parallel}^{(\epsilon)}(p) = 1 - \frac{1}{a\pi^2 N_1} \sum_{\Psi_{1,q}} (1 - \cos p\Psi_{1,q}) \times \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{dydz}{1 - \cos \Psi_{1,q} + \epsilon(1 - \cos y) + \epsilon(1 - \cos z)} \quad (25)$$

$$G_{\perp}^{(\epsilon)}(p) = 1 - \frac{1}{a\pi^2 N_1} \times \sum_{\Psi_{1,q}} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{[1 - \cos(pz)] dz dy}{1 - \cos \Psi_{1,q} + \epsilon(1 - \cos y) + \epsilon(1 - \cos z)} \quad (26)$$

характеризуют корреляцию ориентации сегментов в одной или разных цепях соответственно.

Поведение ориентационных корреляционных функций $G_{\parallel}^{(\alpha)}(p)$ и $G_{\perp}^{(\alpha)}(p)$ ($\alpha = \epsilon, g$), рассчитанных с помощью соотношений (23)–(26), в зависимости от расстояния p между сегментами (в числах сегментов) и величины анизотропии взаимодействий в слоях представлено на рис. 3, 4. Анализ зависимостей показывает, что область проявления внутри- и межцепного ближнего порядка ($1d$) фактически не зависит от вида граничных условий и направления корреляций ориентации сегментов в системе. Вне этой области для продольных корреляций при всех граничных условиях обнаружен характерный для бесконечно протяженных двумерных ($2d$) систем [31, 33] степенной закон убывания зависимостей $G_{\parallel}^{(\alpha)}(p)$, ($\alpha = \epsilon, g$), наклон которых уменьшается по мере приближения к границам слоя (рис. 3). Для поперечных корреляций ориентаций сегментов, кроме $1d$ - и $2d$ -областей, при $p \geq N_1$ существует еще одна достаточно широкая область проявления длинноволновых флуктуаций трехмерного ($3d$) дальнего ориентационного порядка (рис. 4). Эти флуктуации существенно растут с увеличением анизотропии взаимодействий (уменьшением параметров g, ϵ). Как и следовало ожидать, предельные значения (при $p \rightarrow \infty$)

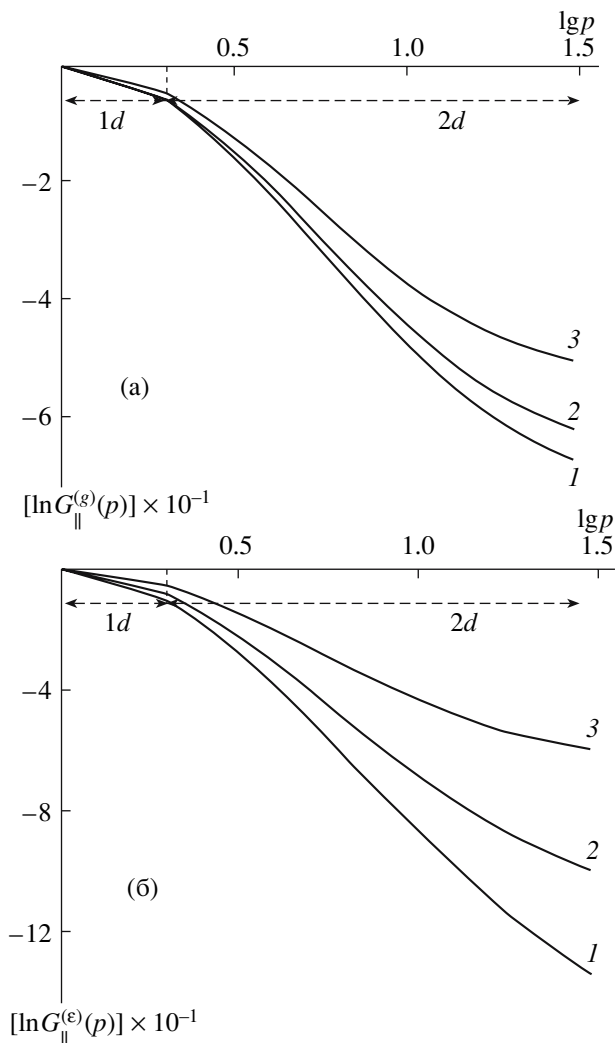


Рис. 3. Зависимости (в двойном логарифмическом масштабе) корреляционных функций $G_{\parallel}^{(g)}(p)$ (а) и $G_{\parallel}^{(e)}(p)$ (б) от расстояния между сегментами цепей p , находящимися в одной цепи с заданной жесткостью на изгиб ($a = 2K_1/k_B T = 1$) в слое конечной толщины ($N_1 = 30$). а – система с изотропными взаимодействиями в слоях ($\epsilon = 1$) и различной анизотропией взаимодействий между слоями и в самих слоях: $g = K_3/K_1 = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3); б – система с различной анизотропией внутри- и межцепных взаимодействий: $g = \epsilon = K_2/K_1 = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3). $1d$ и $2d$ – области проявления ближнего внутри- и межцепного порядка и степенного закона убывания корреляций ориентации сегментов цепей соответственно.

ориентационных корреляционных функций $G_{\perp}^{(\alpha)}$ ($\alpha = \epsilon, g$) для бесконечно протяженных слоев ($N_2, N_3 \rightarrow \infty$) конечной толщины (N_1) фактически не зависят от типа граничных условий и связа-

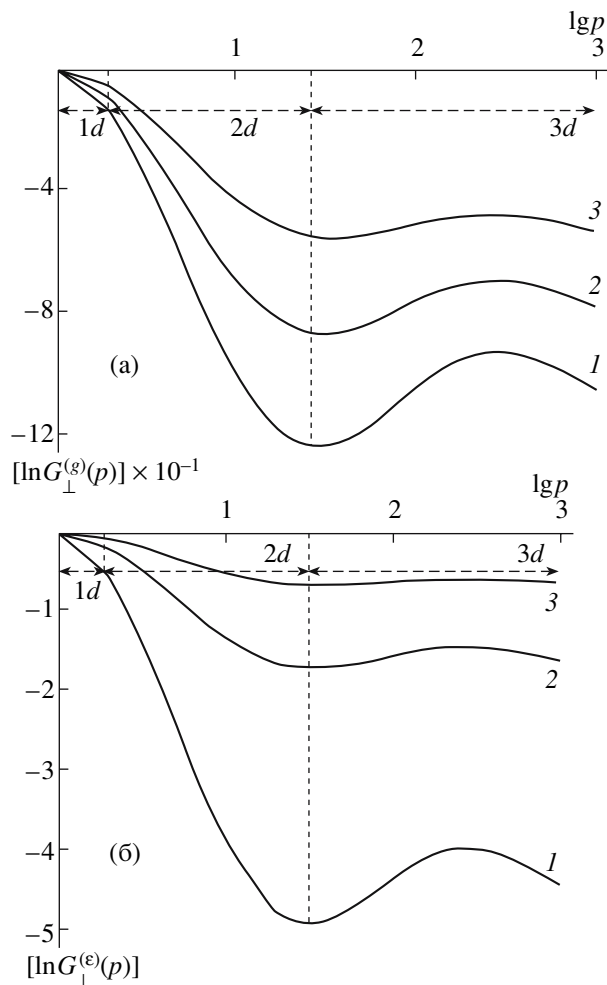


Рис. 4. Зависимости (в двойном логарифмическом масштабе) корреляционных функций $G_{\perp}^{(g)}(p)$ (а) и $G_{\perp}^{(e)}(p)$ (б) от расстояния p между сегментами цепей с заданной жесткостью на изгиб ($a = 2K_1/k_B T = 1$), находящимися в разных цепях в слое конечной толщины ($N_1 = 30$). а – система с изотропными взаимодействиями в слоях ($\epsilon = 1$) и различной анизотропией взаимодействий между слоями и в самих слоях: $g = K_3/K_1 = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3); б – система с различной анизотропией внутри- и межцепных взаимодействий $g = \epsilon = K_2/K_1 = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.5 (3). $1d, 2d, 3d$ – области проявления ближнего внутри- и межцепного порядка, степенного закона убывания корреляций ориентации сегментов цепей и трехмерного дальнего ориентационного порядка соответственно.

ны в сферическом приближении (2) со значениями параметра дальнего квадрупольного S или дипольного μ порядка соотношениями $G_{\perp}^{(\alpha)}(p \rightarrow \infty) = S = \mu^2$, выведенными в работе [27].

Следует отметить, что корреляции ориентации сегментов в продольных и поперечных направлениях системы с изотропными взаимодействиями в слоях ($\epsilon = 1$) с увеличением расстояния r между ними убывают значительно медленнее, чем в системе с анизотропными внутри- и межцепными взаимодействиями ($g = \epsilon$).

Подобное поведение, но для трансляционной корреляционной функции, характеризующей взаимосвязь в расположении центров масс анизотропных частиц, было обнаружено в экспериментах по синхротронному рассеянию рентгеновских лучей [41] в пленках низкомолекулярных смектических жидких кристаллов различной толщины (от 1000 до 5 слоев). Для очень толстых пленок наблюдались флуктуации дальнего трехмерного ($3d$) позиционного порядка, связанные с флуктуациями плотности частиц. При уменьшении толщины пленок профиль интенсивности сечения рассеяния (форм-фактор или Фурье-образ трансляционной корреляционной функции) все более приобретал форму, характерную для двумерных ($2d$) кристаллических решеток. В опытах по многократному когерентному рассеянию электронов на тонких свободно подвешенных пленках некоторых низкомолекулярных смектических жидких кристаллов [42] обнаружен квазидальний ($2d$) позиционный порядок, связанный со степенным законом убывания трансляционной корреляционной функции. Убывание корреляций ориентации частиц по степенному закону, приводящее к изменению форм-фактора сечения рассеяния на флуктуациях ориентации частиц, предсказывалось лишь де Женем [40] в опытах по светорассеянию в ультратонких низкомолекулярных нематических пленках, плавающих на поверхности воды. Поэтому, ввиду отсутствия в литературе прямых экспериментальных данных по измерению форм-фактора сечения рассеяния (Фурье-образа ориентационной корреляционной функции) на флуктуациях ориентации частиц для анизотропных слоистых полимерных систем, результаты данной работы имеют пока в основном предсказательный характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Physics of Polymer Surfaces and Interfaces / Ed. by Sanchez I.C., Fitzpatrick L.E. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
2. Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films / Ed. by Karim A., Kumar S. Singapore: World Scientific, 2000.
3. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
4. Mischler C., Baschnagel J., Dasgupta S., Binder K. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 467.
5. Saulnier F., Raphael E., de Gennes P.-G. // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. № 6. P. 061607.
6. Chen N., Maeda N., Tirrell M., Israelachvili J. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 8. P. 3491.
7. Baumgartner A. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 1. P. 484.
8. Лэндоу Д. // Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. М.: Мир, 1982.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. Ч. 1.
10. Okumoto Y., Kimura M., Akahame T., Matsuhashi N., Yoshida M., Tadokoro T. // Proc. 19 Int. LC Conf. Edinburgh, 2002. P. 91.
11. Magonov S., Yerina N., Ungar G., Reneker D., Ivanov D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 6. P. 5637.
12. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981.
13. Шалыганова Ю.Э., Кербер М.Л., Чалых А.Е. // Тез. докл. IV Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Казань: Казанский гос. ун-т, 1997. Т. 1. С. 21.
14. Платэ Н.А., Шibaев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
15. Павлов Г.М., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.
16. Goloudina S., Luchinin V., Pasyuta V., Sklizkova V., Kudryavtsev V., Rozanov V., Levin V., Meyer D., Paulfler P. // Abstrs 5 Int. Symp. "Molecular Mobility and Order". St. Petersburg, 2005. P. 152.
17. Баклагина Ю.Г., Милевская И.С., Епифанова Н.В., Сидорович А.В., Зубков В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1235.
18. Зубков В.А., Милевская И.С., Баклагина Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1543.
19. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Люлин А.В., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 810.
20. Kolynsky A., Skolnick J., Yaris R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2550.

21. Luckhurst G., Simpson P., Zannoni C. // *Liq. Cryst.* 1987. V. 2. № 3. P. 2550.
22. Максимов А.В., Готлиб Ю.Я. // *Высокомолек. соед.* А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1411.
23. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // *Высокомолек. соед.* А. 1988. Т. 30. № 12. С. 1561.
24. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // *Высокомолек. соед.* А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1455.
25. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985.
26. Максимов А.В., Павлов Г.М. // *Высокомолек. соед.* А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1239.
27. Максимов А.В. // *Высокомолек. соед.* А. 2007. Т. 49. № 5. С. 891.
28. Нагаев Э.Л. // *Физика твердого тела.* 1985. Т. 25. № 11. С. 3270.
29. Mermin N., Wagner H. // *Phys. Rev. Lett.* 1966. V. 17. P. 1133.
30. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: АН СССР, 1963.
31. Максимов А.В., Максимова О.Г. // *Высокомолек. соед.* А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1476.
32. Skipin H., Shilov S.V., Kremer F., Stein P., Finkelmann H., Gebhard E., Zentel R. // *Proc. 17 Int. LC Conf. Strasburg*, 1998. P. 1, 333.
33. Березинский В.А. // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1970. Т. 59. № 9. С. 907.
34. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // *Высокомолек. соед.* А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2620.
35. Готлиб Ю.Я., Максимов А.В. // *Высокомолек. соед.* Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 822.
36. Марадудин А., Монтрол Э., Вейсс Д. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965.
37. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // *Жидкокристаллические полимеры* / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
38. Пикин С.Л. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981.
39. Готлиб Ю.Я., Баранов В.Г., Максимов А.В. // *Высокомолек. соед.* А. 1985. Т. 27. № 2. С. 312.
40. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
41. Noh D.Y., Brock J.D., Fossum J.O., Hill J.P., Nutall W.J., Lister J.D., Birgeneau R. J. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. № 1. P. 842.
42. Chao C.Y., Pan T.C. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2004. V. 412. P. 1611.

Transition from Two- to Three-dimensional Behavior in Anisotropic Polymer Layers

A. V. Maksimov

*Cherepovets State University,
pr. Lunacharskogo 5, Cherepovets, Vologda oblast, 162600 Russia
e-mail: a_v_maximov@mail.ru*

Abstract—Two types of anisotropic polymer systems were studied in the spherical approximation used in the classical theory of ferromagnetism, which were a three-dimensional system composed of weakly interacting layers with isotropic interactions between chain segments in the layer planes and thin quasi-two-dimensional polymer films possessing intra- and interchain interaction anisotropy, whose behavior is close to that of two-dimensional systems. Laws that govern a change in the temperature T_{cr} of phase transition from the long-range order state to a disordered state depending on the magnitude of anisotropy and the size of the layers were established. For systems of the former type in which interlayer interactions is weakened, T_{cr} tends to zero, being inversely proportional to $\ln g$, where g is the ratio of the interaction constant between the layers to that of in-plane interaction in a layer. For systems of the latter type, the transition temperature $T_{cr} \rightarrow 0$ according to the $T_{cr} \sim \sqrt{\epsilon}$ law, where ϵ is the parameter that characterizes the anisotropy of intra- and interchain interactions. The number of layers required for the systems to be considered three-dimensional was estimated. Regardless of the type of boundary conditions for finite systems, the number of layers increases with enhancement of interaction anisotropy (a decrease in g and ϵ) and an increase in the number of chains in the layers, especially for systems of the former type. Transverse orientational correlations of chain segments with respect to the arrangement of the layers decrease according to a power law, as in the case of infinite two-dimensional systems. There are fluctuations of three-dimensional long-range orientation order in the plane of the layers, the fluctuations are enhanced with an increase in the anisotropy of interactions in the system.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 3, с. 531–536

УДК 541.64:539.199

ХИРАЛЬНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИАКРИЛАТЫ С БОКОВЫМИ ГРУППАМИ ИЗ КЛАССА БИФЕНИЛОВ И ФЕНИЛБЕНЗОАТОВ

© 2008 г. И. И. Константинов*, Е. В. Матухина**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

Поступила в редакцию 11.04.2007 г.

Принята в печать 11.10.2007 г.

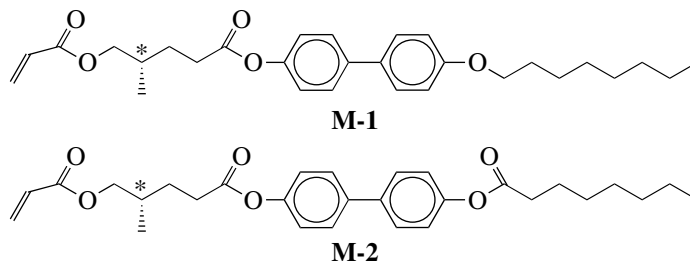
Исследованы фазовое поведение и структура жидкокристаллических фаз трех серий сополимеров с мезогенными звеньями из класса бифенилов и фенилбензоатов, причем первые содержат хиральный центр в гибкой развязке. Изменение температуры изотропизации в зависимости от состава хорошо описывается правилом аддитивности, тогда как угол наклона мезогенных групп в смектических слоях меняется нелинейно. Он уменьшается, начиная от гомополимеров, и достигает минимального значения в сополимерах эквимольного состава, в которых обнаружена самая высокая сегнетоэлектрическая активность среди исследованных полимерных систем.

ВВЕДЕНИЕ

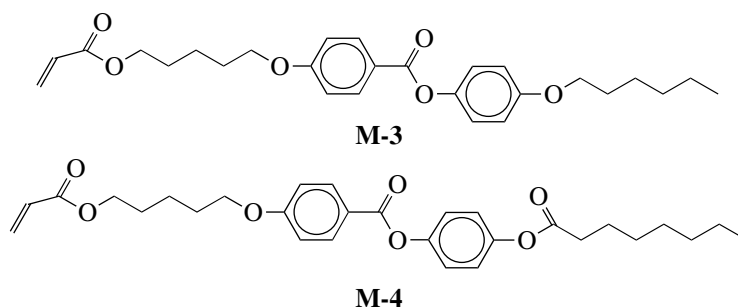
Сополимеризацию двух мезогенных мономеров можно рассматривать как метод получения ЖК-полимеров с комплексом свойств, часто трудно реализуемых в гомополимерах. В зависимости от химического строения сомономеров их сополимеризация позволяет управлять фазовым поведением как в случае идеальной “смеси” [1] или может привести к появлению непредсказуемых свойств конечного продукта. Действительно,

недавно было показано, что введение в макромолекулу хирального ЖК-полимера мономерных звеньев той же химической природы, но не идентичных по смектогенности, сопровождается формированием в сополимере слоевой упаковки, не характерной для обоих компонентов [2].

В настоящей работе исследованы структура и фазовое поведение трех серий ЖК-сополимеров на основе мономеров М-1 и М-3 (серия I), М-2 и М-3 (серия II), М-1 и М-4 (серия III):



E-mail: konst@ips.ac.ru (Константинов Иван Иванович).



Мономеры М-1 и М-2 из класса бифенилов содержат хиральный центр в гибкой развязке, разделяющей мезогенную и акрилатную группы. Концевая октилоксигруппа мономера М-1 заменена на октаноилоксигруппу в М-2. Мономеры М-3 и М-4 из класса фенилбензоатов также различаются концевыми заместителями. М-4 содержит более длинный заместитель – октаноилоксигруппу по сравнению с гексилоксигруппой в М-3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры М-1–М-4 синтезировали по описанному ранее методикам [3–6], которые обеспечивали мягкие условия синтеза, исключаящие рацемизацию хирального центра в М-1 и М-2. Все соединения очищали хроматографически на силикагеле, используя дихлорметан в качестве элюента. Их химическую чистоту проверяли методом ТСХ.

Полимеры получали радикальной полимеризацией и сополимеризацией мономеров в растворе в бензоле при 65°C иницированием пероксидом бензоила (0.5 мол. %). Реакционную смесь разбавляли хлороформом и полимер осаждали метанолом. Эту процедуру повторяли, выпавший полимер собирали на фильтре, промывали метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре. Были получены гомополимеры П-1, П-2, П-3 и П-4, а также по три сополимера в каждой серии с содержанием хиральных звеньев F_{ch} 75, 50 и 25 мол. %, обозначенных С75-*n*, С50-*n* и С25-*n*, где *n* – номер серии.

Состав сополимеров определяли методом спектроскопии ЯМР 1H (“Brucker AM-400FT”, 400 МГц). ММ и ММР изучали с помощью ГПХ в растворе в толуоле на приборе “Waters”, снабженном дифференциальным рефрактометром RI 401 и линейной колонкой (ПС-стандарт). Оптические

исследования выполняли на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ Л-213”, оснащенном нагревательным столиком “Mettler FP82HT”, калориметрические – на термосистеме “Mettler TA 4000” с нагревательной ячейкой DSC-30 при скорости нагревания/охлаждения 10 К/мин в атмосфере азота. Методика измерения пьезоэлектрического отклика подробно описана в работе [7].

Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-3. Использовали CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, съемку вели на проходные. Кривые интенсивности рассеяния регистрировали в режиме автоматического сканирования с шагом 0.05°, время накопления 10 с. Использовали образцы в виде таблеток, прессованных из порошка полимеров. Текстуррентгенограммы ориентированных образцов получали на установке ИРИС-3 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр). Съемку вели на плоскую кассету в режиме прохождения. Ориентацию образцов осуществляли механической вытяжкой из анизотропного расплава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав сополимеров, оцененный методом спектроскопии ЯМР 1H по содержанию хиральных звеньев, очень близок к составу исходной смеси мономеров. Этот факт, а также одинаковая природа полимеризационноспособных групп могут означать статистическое распределение сомономерных звеньев вдоль полимерной цепи [8]. Величина M_n колеблется в пределах $(3.0–4.7) \times 10^4$ с полидисперсностью 1.97–3.14. Степень полимеризации составляет 33–46, т.е. размер макромолекул находится выше области, где ЖК-свойства зависят от ММ [9]. Кроме того, известно, что ММ гребнеобразных ЖК-полимеров, измеренная методом ГПХ, всегда на 20–40% ниже реальных значений из-за разности между гидродинамическим объемом ЖК-полимера и ПС-стандарта [10–12].

Калориметрическое исследование полимеров показало наличие (кроме П-3) двух фазовых переходов первого рода: переход жидкий кристалл–жидкий кристалл при T_1 и жидкий кристалл–изотропный расплав при температуре изотропизации T_i . На ДСК-кривой нагревания гомополимера П-3 наблюдается единственный эндотермический пик, связанный с переходом жидкий кристалл–изотропный расплав. Параметры фазовых переходов всех полимерных систем приведены в табл. 1. Величина T_i для сополимеров всех серий линейно зависит от состава, как это показано на рис. 1 на примере серии Ш, что свидетельствует о взаимозаменяемости мезогенных звеньев различной химической природы в ЖК-фазах сополимеров. Такое поведение, по-видимому, обусловлено изменением межмолекулярного взаимодействия, в том числе за счет ослабления стерического вклада от объемного CH_3 -заместителя у хирального центра по мере замещения хиральных звеньев нехиральными. Это подтверждается данными РСА, приведенными ниже.

Результаты поляризационной микроскопии хорошо совпадают с данными ДСК. При охлаждении изотропного расплава хиральных полимеров при T_i возникают двулучепреломляющие частицы в форме окрашенных батончиков, характерные для хиральной смектической С-фазы (SmC^*) [13]. Батончики, сливаясь, образуют конфокальную текстуру. В случае сополимеров эквимольного состава при определенной температуре можно наблюдать возникновение конфокальной текстуры “отпечатков пальцев”, т.е. когда шаг спирали хирального смектика становится соизмеримым с длиной волны видимого света. На рис. 2 показаны текстурные изменения при охлаждении изотропного расплава С50-II. Следует отметить, что температурный интервал существования текстуры “отпечатков” совпадает с интервалом пьезоэлектрического отклика в образце (рис. 3). В сополимерах С25-*n* максимальная величина пьезоотклика в 3–4 раза ниже соответствующей величины в С50-*n* и находится в пределах 350–450 мкВ, в С75-*n* она еще ниже – 40–120 мкВ, а в гомополимерах П-1 и П-2 она на уровне шума.

На дифрактограммах всех полимеров в области малых углов присутствуют три рефлекса, которые являются порядками отражения от системы плоскостей, образованных смектическими слоями. Наличие трех порядков отражения свидетельствует о высоком совершенстве слоевой упаковки во всех исследованных образцах. Структурные характеристики полимеров при

Таблица 1. Калориметрические параметры полимерных систем

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_1, \text{Дж/г}$	$T_i, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_i, \text{Дж/г}$
П-1	52	125	6.4	184	18.6
С75-I	47	98	4.8	169	16.8
С50-I	32	74	3.4	170	13.6
С25-I	32	60	5.4	155	14.6
П-3	28	–	–	130	8.5
П-2	–	139	7.2	189	17.5
С75-II	–	105	5.4	173	14.6
С50-II	–	67	4.2	157	11.0
С25-II	–	49	2.9	143	10.1
П-3	28	–	–	130	8.5
П-1	52	125	6.4	184	18.6
С75-III	–	100	4.7	178	12.2
С50-III	–	80	3.0	168	13.9
С25-III	37	51	3.6	150	12.3
П-4	30	47	4.9	138	12.1

комнатной температуре, рассчитанные из данных РСА, представлены в табл. 2. При переходе в высокотемпературную мезофазу угловое положение этих рефлексов не изменяется. На рис. 4 в качестве примера приведены дифрактограммы низкотемпературной и высокотемпературной ЖК-фаз сополимера С50-I.

В области больших углов рассеяния для хиральных гомополимеров П-1 и П-2 при комнатной температуре проявляется один интенсивный максимум с полушириной $\Delta_{1/2} \approx 0.9^\circ\text{--}1.1^\circ$, что указывает на гексагональную упаковку мезогенных групп внутри слоев. Внутрислоевая упаковка ха-

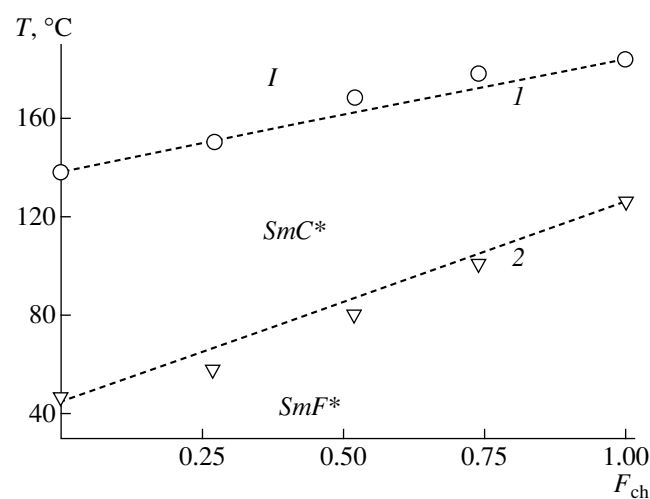


Рис. 1. Фазовая диаграмма сополимеров серии Ш: 1 – T_i , 2 – T_1 . I – изотропный расплав.

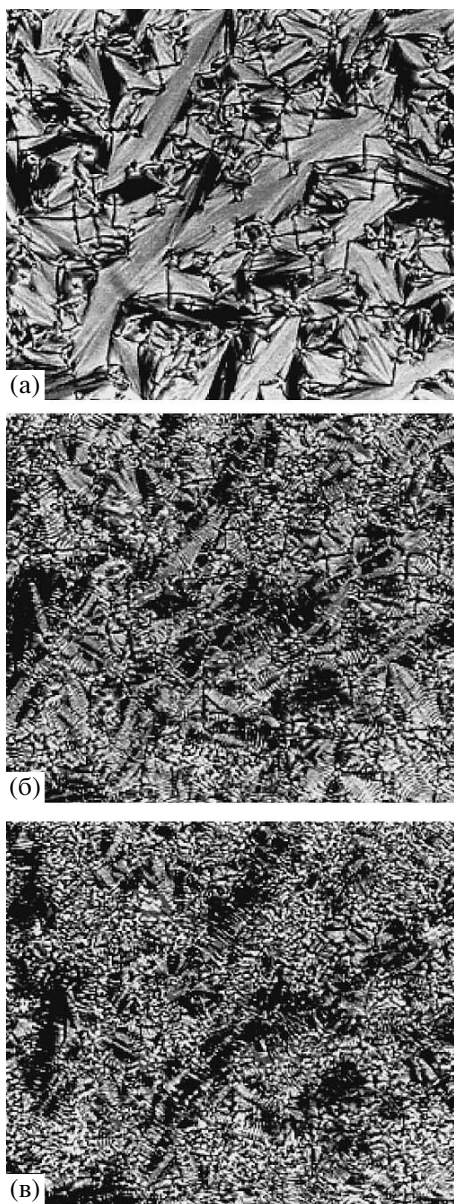


Рис. 2. Микрофотографии текстур сополимера C50-II при 137 (а), 126 (б) и 26°C (в). Увеличение 200.

рактируется средними межмолекулярными расстояниями $D = 4.45\text{--}4.47 \text{ \AA}$. Внутрислойная упаковка в нехиральном П-4 более дефектна ($\Delta_{1/2} = 1.9^\circ$), а величина D равна 4.33 \AA .

При введении в макромолекулы П-1 и П-2 нехиральных звеньев М-3 или М-4 во всех сополимерах наблюдается тенденция к уменьшению межмолекулярных расстояний внутри слоев (табл. 2).

С ростом температуры в пределах низкотемпературной мезофазы положение рефлекса в больших углах (кроме П-3) практически не меня-

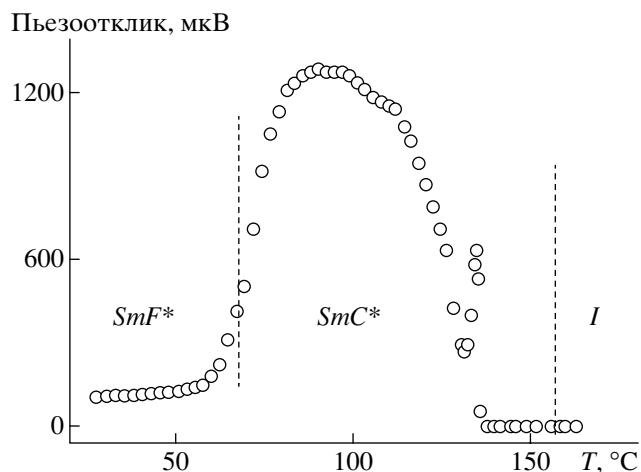


Рис. 3. Температурная и фазовая зависимость пьезоэлектрического отклика в сополимере C50-II.

ется, однако его интенсивность несколько снижается. Выше T_1 рефлекс в больших углах превращается в диффузный максимум с $\Delta_{1/2} \approx 3^\circ\text{--}4^\circ$ и смещается в сторону малых углов (рис. 4). Таким образом, при $T > T_1$ плавится внутрислойная структура, образуя жидкостную упаковку с величинами межмолекулярных расстояний $D = 4.55\text{--}4.67 \text{ \AA}$.

Как следует из данных табл. 2, размер слоя d_1 меньше удвоенной длины мезогенной группы L в полностью выпрямленной *транс*-конформации. Поэтому для всех полимерных систем может быть предложена двухслойная упаковка или с наклоном мезогенных групп относительно нормали слоя, или с ортогональным расположением мезогенных групп со взаимопроникновением концевых алифатических заместителей. Последнее должно сопровождаться изменением в распределении электронной плотности вдоль нормали слоя и, как следствие, перераспределением интенсивности малоугловых рефлексов, а именно ослаблением интенсивности нечетных рефлексов [14, 15]. Однако нормальное распределение интенсивности малоугловых рефлексов от всех исследованных полимеров указывает на отсутствие даже частичного перекрытия мезогенных групп из соседних слоев. Следовательно, с этих позиций наиболее предпочтительной выглядит упаковка мезогенных групп с наклоном в слоях. В пользу данного выбора свидетельствуют и данные РСА для ориентированных полимеров. На текстурентгенограммах малоугловые рефлексы локализованы на экваторе, а рефлекс в больших углах расщепляется на четыре диффузных “серпа”, как это видно на рис. 5. Величины угла на-

Таблица 2. Рентгенографические параметры полимерных систем при комнатной температуре

Полимер	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$d_3, \text{Å}$	β , град	$D, \text{Å}$	$\Delta_{1/2}$, град	$L, \text{Å}$
П-1	51.0	25.5	17.1	35	4.45	1.1	31.0
C75-I	51.0	25.5	17.0	35	4.44	1.6	–
C50-I	55.5	27.7	18.4	27	4.38	1.3	–
C25-I	48.2	24.1	16.0	39	4.41	2.7	–
П-3	43.7	22.0	14.7	45	4.41	3.0	31.6
П-2	51.9	26.2	–	35	4.47	0.9	31.5
C75-II	52.5	26.2	17.5	34	4.44	0.9	–
C50-II	53.2	26.5	17.7	32	4.39	1.6	–
C25-II	49.6	24.8	16.4	38	4.36	2.0	–
П-3	43.7	22.0	14.7	45	4.41	3.0	31.6
П-1	51.0	25.5	17.1	35	4.45	1.1	31.0
C75-III	54.5	27.1	18.2	28	4.42	1.1	–
C50-III	59.6	29.9	19.5	16	4.37	0.9	–
C25-III	54.5	27.5	–	28	4.36	1.6	–
П-4	49.3	24.5	16.4	44	4.33	1.9	34.2

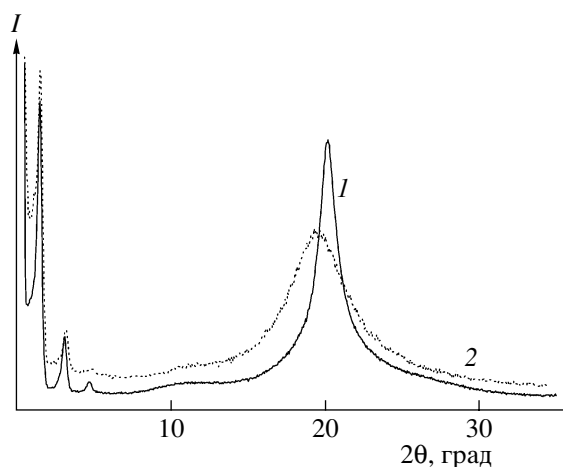
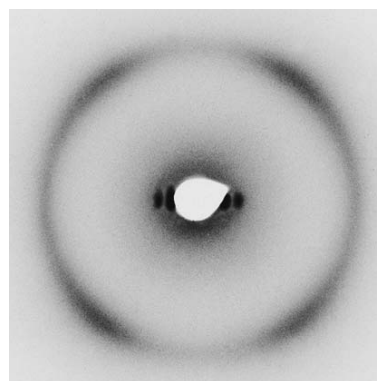
клона β рассчитаны по формуле $\beta = \arccos(d/2L)$ и приведены в табл. 2. Учитывая наклонное расположение мезогенных групп в слоях и гексагональный тип их упаковки, низкотемпературную фазу в полимерах можно отнести к SmF^* -типу, а высокотемпературную – к SmC^* -типу.

Из анализа данных РСА для хиральных гомополимеров П-1 и П-2 следует, что замена октилосигруппы на октаноилоксигруппу не оказывает влияния ни на фазовое поведение, ни на структурные параметры смектических фаз, включая угол наклона β и совершенство внутрислойной упаковки. Замена концевой гексилосигруппы в макромолекулах П-3 на октаноилоксигруппу со-

провождается возникновением в П-4 SmF -фазы в дополнение к SmC -фазе.

В сополимерах серий I и II, содержащих звенья М-3 (неупорядоченный смектоген С) в формировании слоевой структуры доминируют хиральные звенья, поскольку образцы, богатые нехиральным компонентом, сохраняют SmF^* -фазу. Введение нехиральных звеньев иной химической природы не разрушает слоевую структуру хиральных гомополимеров даже при значительной разнице в длине мезогенных групп ($\Delta L = 3.5 \text{ Å}$).

Таким образом, взаимозаменяемость мезогенных звеньев различной химической природы, но идентичных по смектогенности, приводит к формированию вполне предсказуемой слоевой струк-

**Рис. 4.** Дифрактограммы сополимера C50-I при 20 (1) и 100°C (2).**Рис. 5.** Текстуррентгенограмма ориентированного сополимера C25-II. Ось ориентации по вертикали.

туры в сополимерах. Однако для них характерна необычная зависимость угла наклона от состава. Как следует из данных табл. 2, величина β уменьшается при переходе от гомополимеров к сополимерам эквимольного состава, которые показывают самую высокую сегнетоэлектрическую активность среди исследованных полимерных систем. Кроме того, для эквимольных сополимеров следует ожидать ослабления стерической заторможенности, которая сопровождается большей свободой движения хирального центра по сравнению с гомополимерами П-1 и П-2. В обычных ЖК-полимерах с хиральным центром в концевом заместителе величина спонтанной поляризации при прочих равных условиях прямо пропорциональна углу наклона в слоях, а упорядочению диполей способствует асимметрия (затрудненность) молекулярного вращения вокруг оси директора [16]. Причина такого различия остается непонятной и требует дополнительных исследований и разработки теоретической модели молекулярных процессов, ответственных за спонтанную поляризацию.

Авторы признательны С.В. Яблонскому (Институт кристаллографии им. Шубникова РАН) за измерение пьезоэлектрического отклика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Verrall M., Beattie D., Coates D., Sage I., Lymer K. // *Ferroelectrics*. 1996. V. 181. P. 327.
2. Константинов И.И., Купцов С.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 10. С. 1811.
3. Khodzhaeva V.L., Konstantinov I.I., Magagnini P.L., Tassi E.L. // *Russ. Chem. Bull.* 1999. V. 48. № 2. P. 319.
4. Konstantinov I.I., Andruzzi F., Paci M., Magagnini P.L. // *Liq. Cryst.* 1991. V. 10. № 2. P. 207.
5. Konstantinov I.I., Yablonsky S.V., Tassi E.L., Pashkova T.V., Paci M., Magagnini P.L., Khodzhaeva V.L., Andruzzi F., Alexandrov A.I. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 328. P. 139.
6. Portugal M., Ringsdorf H., Zentel R. // *Makromol. Chem.* 1982. B. 183. № 10. S. 2311.
7. Tournilhac F.G., Bosio L., Simon J., Blinov L.M., Yablonsky S.V. // *Liq. Cryst.* 1993. V. 14. № 2. P. 405.
8. Cook A.G., Imrie C.T. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 332. P. 189.
9. Bohnert R., Finkelmann H., Lutz P. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1993. B. 14. № 2. S. 139.
10. Rodekirch G., Ruber C., Zschumpe V., Wolff D., Springer J. // *Makromol. Chem.* 1993. B. 194. № 4. S. 1125.
11. Duran R., Strazielle C. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 11. P. 2853.
12. Legrand C., Bunel C., Le Borgne A., Lacoudre N., Spassky N., Vairo J.-P. // *Makromol. Chem.* 1990. B. 191. № 12. S. 2971.
13. Demus D., Richter L. *Textures of Liquid Crystals*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978.
14. Цукрук В.В., Шилов В.В., Лохоня О.А., Лунатов Ю.С. // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. № 1. С. 157.
15. Davidson P., Levelut A.N., Achard M.F., Hardouin F. // *Liq. Cryst.* 1989. V. 4. № 5. P. 561.
16. Le Barny P., Dubois J. // *Side Chain Liquid Crystal Polymers*. Ed. by McArdle C.B. Glasgow; London: Blackie and Sohn Ltd., 1989. Ch. 5.

Chiral Liquid-Crystalline Copolyacrylates with Biphenyl and Phenyl Benzoate Side Groups

I. I. Konstantinov^a and E. V. Matukhina^b

^a *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

^b *Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119992 Russia
e-mail: konst@ips.ac.ru*

Abstract—The phase behavior and structure of liquid-crystalline phases of three series of copolymers with mesogenic units belonging to the families of biphenyls and phenyl benzoates have been studied, with the first series of copolymers containing a chiral center in a flexible spacer. A variation in the isotropization temperature as a function of composition is well described by the additivity rule, whereas the tilt angle of mesogenic groups in smectic layers changes nonlinearly. This angle decreases beginning from homopolymers and attains the minimum value for the copolymers of the equimolar composition, which show the highest ferroelectric activity among the polymer systems under study.

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И СКОРОСТИ ВЗАИМОРАСТВОРЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 2008 г. Ю. М. Михайлов*, Л. В. Ганина*, В. В. Терешатов**,
Н. В. Шапаева*, Е. Н. Макарова*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

**Институт технической химии Российской академии наук.

Уральское отделение

614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 3

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

Принята в печать 27.09.2007 г.

Микроинтерференционным методом в интервале 20–130°C исследованы взаимодиффузия и фазовое равновесие в области аморфного расслоения для ряда бинарных систем на основе олигоэфирдиола, бутандиолов и диизоцианатов, являющихся компонентами полиуретановых блок-сополимеров. Для всех изученных систем в области взаиморастворения определены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии. Для систем, образованных ограниченно-совместимыми компонентами, установлены концентрационные пределы термодинамически неустойчивых растворов. С помощью электронного просвечивающего микроскопа оценена структура полимеров, синтезированных как в области однофазовых растворов реакционных компонентов, так и в области составов фазового распада.

ВВЕДЕНИЕ

Полиуретановые блок-сополимеры с чередующимися гибкими и жесткими блоками обладают свойствами термоэластопластов и находят широкое практическое применение в различных областях техники [1–4].

Для обеспечения их управляемого синтеза особое значение приобретают сведения о ходе процесса взаиморастворения компонентов, химически взаимодействующих друг с другом. Публикации по данной проблеме для компонентов уретанообразующих систем, за редким исключением [5, 6], отсутствуют.

В этой связи были исследованы взаимодиффузия и фазовое равновесие в области аморфного расслоения для ряда бинарных систем на основе распространенных компонентов полиуретановых блок-сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По химическому строению полиуретановые термоэластопласты являются блок-сополимера-

ми типа $(AB)_n$ или АБА, где А – гибкая олигоэфирная часть полимерной цепи, а Б – жесткая сеткообразующая часть полимерной молекулы [1].

В качестве компонентов для получения полиуретановых блок-сополимеров использовали диизоцианаты: дифенилметандиизоцианат (МДИ) или толуилендиизоцианат (ТДИ) и олигоэфирдиол (ОЭ) с $M_n = 2 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.1$, изготовленный на основе сополимера 25 мас. % 1,3-бутандиола, 25 мас. % этиленгликоля и 50 мас. % себаценовой кислоты. Удлинителем цепи служил 1,4-бутандиол (1,4-БД) или 1,3-бутандиол (1,3-БД).

ТДИ и бутандиолы перед исследованием очищали перегонкой под вакуумом. МДИ очищали сублимацией в вакууме (1.32 Па) при 120°C.

Поскольку одним из путей получения полиуретановых блок-сополимеров является двустадийный синтез с предварительным получением форполимера, в настоящей работе были исследованы эти системы. Форполимеры получали из ОЭ и МДИ (ФП-1) и ОЭ и ТДИ (ФП-2) в пропорции, обеспечивающей соотношение реакционно-спо-

E-mail: ganina@icp.ac.ru (Ганина Людмила Владимировна).

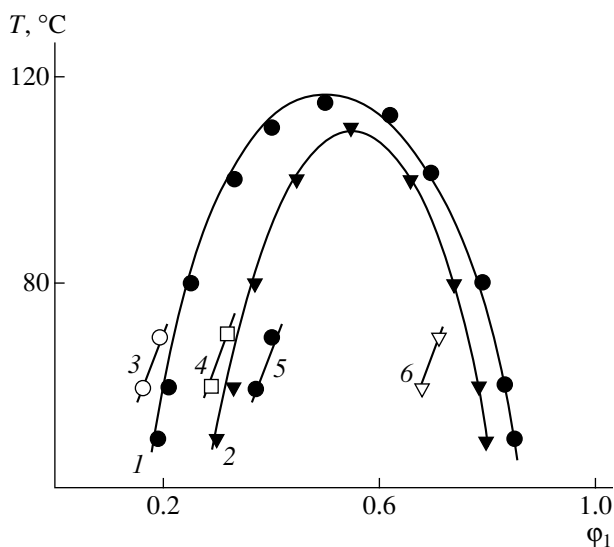


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния в системах ОЭ–1,4-БД (1), ОЭ–1,3-БД (2), МДИ–1,3-БД (3), ТДИ–1,3-БД (4), МДИ–1,4-БД (5) и ТДИ–1,4-БД (6). Здесь и на рис. 2, 4 и 5 ϕ_1 – массовая доля БД.

собных изоцианатных и гидроксильных групп, равное 2 : 1.

Процесс взаиморастворения исходных компонентов исследовали интерференционным методом в интервале 20–120°C.

Для реакционно-способных систем (ОЭ–диизоцианаты, БД–диизоцианаты) использование методики, основанной на анализе зон взаиморастворения, может быть осложнено из-за развития химических процессов между компонентами, поэтому время исследования не превышало 5–10 мин. В соответствии с работой [5] в таком временном интервале химический процесс в подобных системах в отсутствие катализаторов не успевает произойти.

Методики расчета коэффициентов диффузии и построения диаграмм фазового состояния не отличались от описанных ранее [7].

Структуру синтезированных полиуретановых блок-сополимеров выявляли травлением образцов ионами кислорода в течение 45–50 мин при остаточном давлении 10^3 Па с помощью универсального вакуумного поста фирмы “Edwards”. Структуру исследовали методом реплик [8] с применением просвечивающего электронного микроскопа “Philips EM-301”. Полученные изобра-

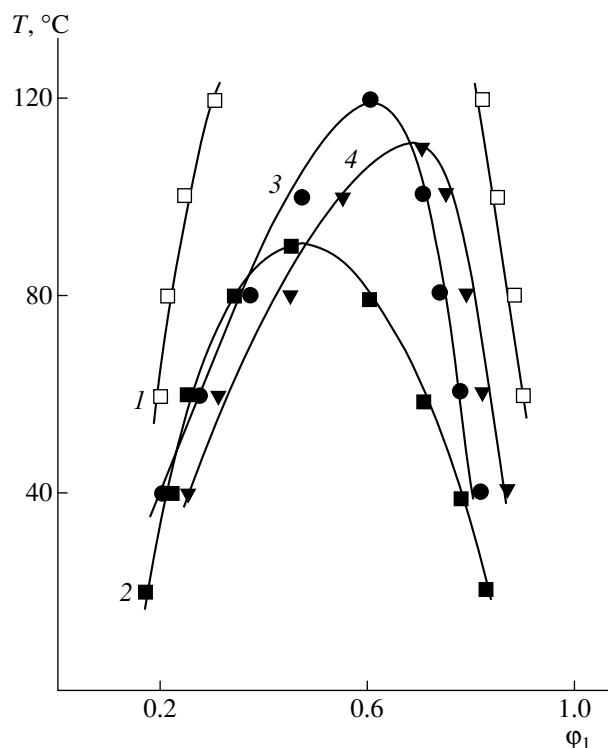


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния в системах ФП–1–1,3-БД (1), ФП–1–1,4-БД (2), ФП–2–1,4-БД (3) и ФП–2–1,3-БД (4).

жения обрабатывали с помощью программы ImageScore M.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Системы ОЭ–диизоцианаты в изученном интервале температур характеризуются полной термодинамической совместимостью и образуют непрерывный спектр растворов во всем диапазоне составов. ОЭ, ФП–1, ФП–2 и диизоцианаты с обоими бутандиолами совместимы ограниченно. Сведения о взаимной растворимости ограниченно-совместимых компонентов в виде диаграмм фазового состояния и их фрагментов для ряда систем представлены на рис. 1 и 2. Видно, что с повышением температуры термодинамическая совместимость компонентов возрастает.

Анализ диаграмм фазового состояния (рис. 1) показывает, что ОЭ лучше растворяется в 1,3-БД, чем в 1,4-БД, а диизоцианаты, наоборот, лучше растворяются в 1,4-БД, чем в 1,3-БД. Из рис. 1 также следует, что растворимость компонентов изменяется в ряду МДИ–1,3-БД < ТДИ–1,3-БД < МДИ–1,4-БД < ТДИ–1,4-БД. Термодинамиче-

ская совместимость бутандиолов с МДИ хуже, чем с ТДИ. Ограниченная совместимость форполимеров на основе соответствующих диизоцианатов с бутандиолами изменяется следующим образом: ФП-1-1,3-БД < ФП-1-1,4-БД < ФП-2-1,4-БД < ФП-2-1,3-БД (рис. 2).

Полученные данные о фазово-границных концентрациях для ряда систем интерпретировали в рамках теории Флори–Хаггинса [9]. Для этого использовали выражение:

$$\chi_{12} = \frac{\left[\ln \varphi_1' + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right) \varphi_2' \right] - \left[\ln \varphi_1'' + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right) \varphi_2'' \right]}{[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2]},$$

Линейные зависимости параметра χ_{12} от обратной температуры экстраполировали на значение $\chi_{кр}$, найденное по соотношению

$$\chi_{кр} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} + \frac{\bar{V}_1}{2\bar{V}_2}}$$

В этих формулах φ_1 и φ_2 – объемные доли компонентов, \bar{V}_1 и \bar{V}_2 – их мольный объем, χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса; штрихами обозначены символы, соответствующие находящимся в равновесии фазам. Найденные таким образом значения критических точек неплохо согласуются с подавляющим большинством из тех ВКТР, которые удалось обнаружить экспериментально (таблица).

Для всех изученных систем были определены коэффициенты взаимодиффузии D_V . На рис. 3 приведены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии для систем ОЭ–диизоцианаты МДИ (ТДИ) при 60°C, что соответствует температуре синтеза полиуретанов. Коэффициенты взаимодиффузии более крупной молекулы МДИ заметно ниже по сравнению с ТДИ. Концентрационные зависимости D_V имеют прогиб в средней области составов, характерный для систем на основе химически взаимодействующих компонентов [5].

Наблюдаемые концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии для систем ОЭ–БД при 60°C свидетельствуют о том, что 1,4-БД имеет более высокую скорость массопереноса по сравнению с 1,3-БД (рис. 4).

Параметры критических точек в системах ОЭ, ФП–БД

Система	$\chi_{кр}$	ВКТР, °С (расчет/эксперимент)
ОЭ–1,3-БД	0.747	125/118
ОЭ–1,4-БД	0.747	115/112
ФП–1–1,3-БД	0.759	195/–
ФП–1–1,4-БД	0.759	95/90
ФП–2–1,3-БД	0.767	120/110
ФП–2–1,4-БД	0.767	131/120

Анализ концентрационных зависимостей коэффициентов взаимодиффузии бутандиолов с диизоцианатами и форполимерами на их основе (рис. 5) показал, что скорость массопереноса бутандиолов в форполимеры ниже, чем в диизоцианаты. При этом коэффициент взаимодиффузии D_V 1,4-БД в форполимеры немного выше, чем 1,3-БД. Следует отметить, что значения D_V при $\varphi_1 \rightarrow 0$ (φ_1 – концентрация бутандиола) в системах на основе ТДИ несколько выше по сравнению с МДИ и более резко зависят от состава.

Коэффициенты взаимодиффузии бутандиолов на рис. 4 и 5 резко падают при подходе к границе двухфазной области, что традиционно объясняют влиянием уменьшения термодинамической поправки в уравнении термодинамической теории диффузии [10].

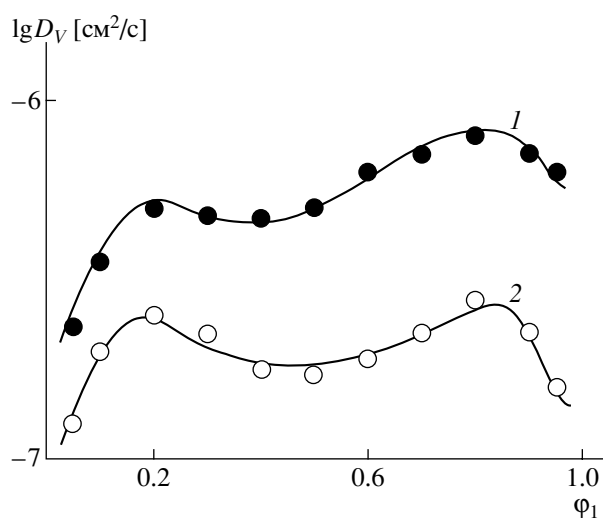


Рис. 3. Зависимость D_V от состава в системах ОЭ–ТДИ (1) и ОЭ–МДИ (2). $T = 60^\circ\text{C}$. φ_1 – массовая доля диизоцианата.

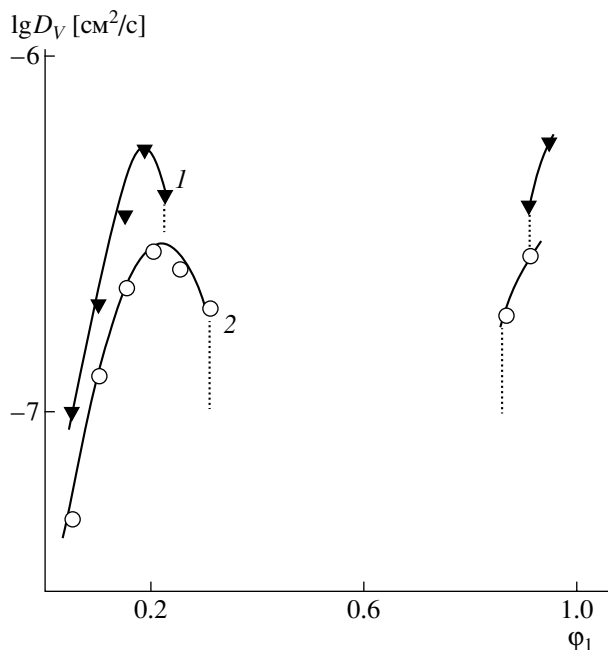


Рис. 4. Зависимость D_V от состава в системах ОЭ-1,4-БД (1) и ОЭ-1,3-БД (2). $T = 60^\circ\text{C}$.

Таким образом, полученные данные указывают на существенное влияние природы компонентов, составляющих полиуретановый блок-сополимер, на их скорость массопереноса и термодинамическую совместимость. Это позволяет предположить, что состав реакционной системы должен заметно влиять на структуру формирующегося полиуретанового блок-сополимера.

В этой связи из серии экспериментальных образцов были выбраны два с заведомо отличающейся светорассеивающей способностью. Обра-

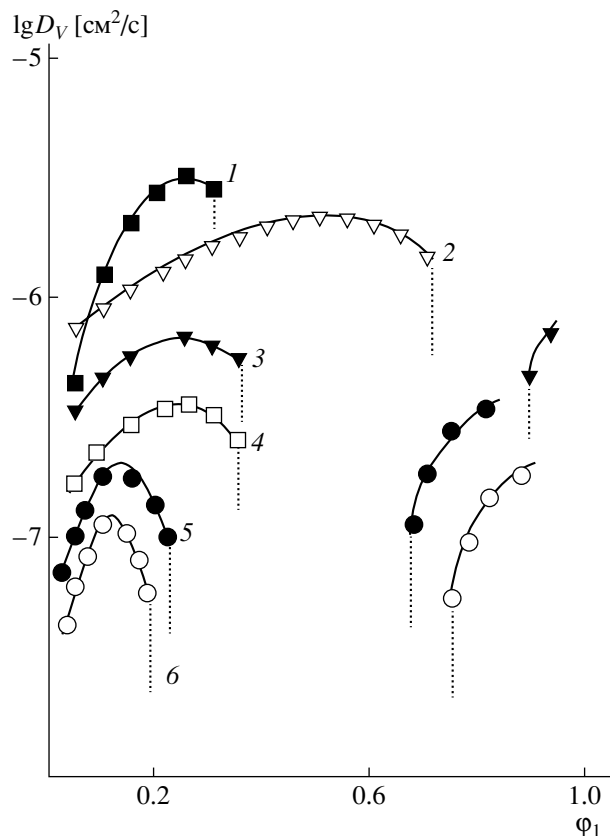


Рис. 5. Зависимость D_V от состава в системах ТДИ-1,3-БД (1), ТДИ-1,4-БД (2), МДИ-1,4-БД (3), ФП-2-1,3-БД (4), ФП-1-1,4-БД (5) и ФП-1-1,3-БД (6). $T = 60^\circ\text{C}$.

зец ПУ-1 на основе ФП-1 и 1,3-БД обладает слабой светорассеивающей способностью, ПУ-2 на основе ФП-2 и 1,3-БД – прозрачный. Анализ диаграмм фазового состояния форполимеров и 1,3-БД, из которых были синтезированы данные

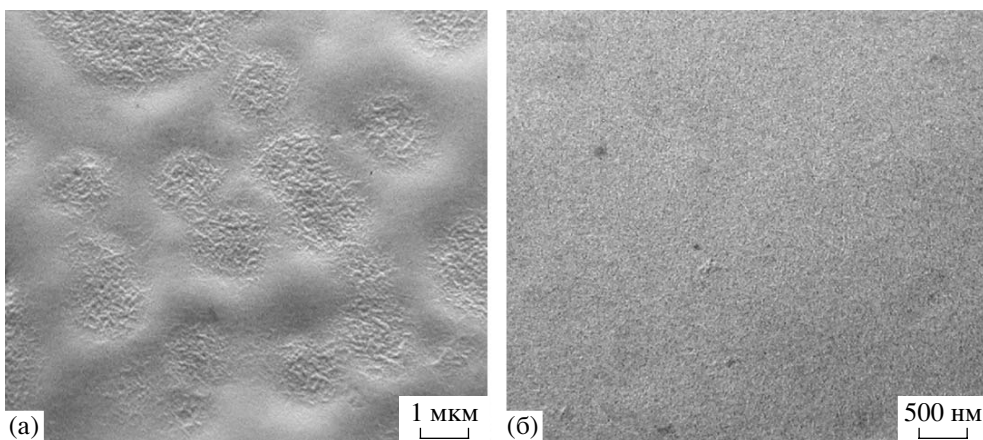


Рис. 6. Электронная микрофотография: а – ПУ-1 и б – ПУ-2.

сополимеры (рис. 2, кривые 1 и 4), показал, что при смешении компонентов система попадает в область фазового распада (соотношение ФП-1 : 1,3-БД = 19 мас. % в соответствии с диаграммой фазового состояния и 23 мас. % – реальное соотношение исходных компонентов ФП-1 и 1,3-БД). В случае ПУ-2 (на границе фаз соотношение ФП-2 к 1,3-БД в соответствии с диаграммой фазового состояния составляет 32 мас. %, что превышает концентрацию состава исходных компонентов ФП-1 и 1,3-БД, равную 13.1 мас. %), т.е. после смешения ФП-2 и 1,3-БД, реакционная система гомогенна. Результаты структурных исследований обоих образцов с помощью электронного просвечивающего микроскопа подтверждают структурную неоднородность в ПУ-1 и гомогенность образца ПУ-2 (рис. 6).

Авторы выражают благодарность В.В. Матвееву за проведение анализа структуры синтезированных ПУ с помощью электронного просвечивающего микроскопа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уретановые термоэластопласты. // Термоэластопласты / Под ред. Моисеева В.В. М.: Химия, 1985.
2. Sanchez-Adsuar M.S., Martin-Martinez J.M., Papon E., Villenave J.-J. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 11. P.1599.
3. Терешатов В.В., Макарова Э.Н., Терешатова Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2019.
4. Ганина Л.В., Калмыков Ю.Б., Бадамишина Э.Р., Михайлов Ю.М. // Тез. докл. Третьей Всерос. Каргинской конф. "Полимеры-2004". М.; МГУ, 2004. Т. 1. С. 234.
5. Михайлов Ю.М., Батулин С.М., Ганина Л.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 51.
6. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Батулин С.М. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 75.
7. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
8. Рабек Я.Ф. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
9. Mikhailov Yu.M., Ganina L.V., Smirnov V. S., Shapayeva N.V., Estrin Ya.J., Rozenberg B.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 6. С. 953.
10. Haase R. Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse. Darmstadt: Steinkopff, 1963.

Effects of Phase Equilibrium and the Rate of Mutual Dissolution of Reactants on the Formation of Polyurethane Block Copolymers

Yu. M. Mikhailov^a, L. V. Ganina^a, V. V. Tereshatov^b, N. V. Shapaeva^a, and E. N. Makarova^a

^a Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Koroleva 3, Perm, 614013 Russia

e-mail: ganina@icp.ac.ru

Abstract—Interdiffusion and phase equilibrium in the region of amorphous separation were investigated by means of the microinterference technique at 20–130°C for a number of binary systems based on oligoesterdiol, butanediols, and diisocyanates—components of polyurethane block copolymers. The concentration dependences of interdiffusion coefficients in the mutual dissolution region were determined for all test systems. For systems composed of partially compatible components, the concentration limits of thermodynamically unstable solutions were established. By means of transmission electron microscopy, the structure of polymers synthesized both in the region of single-phase solutions of the reactants and in the phase separation region assessed.

УДК 541(64+49):546.28

ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2008 г. И. М. Паписов*, В. В. Грушина*, Я. С. Выгодский**,
Д. А. Сапожников**, И. А. Грицкова***

*Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125319 Москва, Ленинградский пр., 64

**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 09.07.2007 г.
Принята в печать 17.10.2007 г.

Обнаружено, что в бензольных растворах ПММА поликонденсация кремневой кислоты, полученной гидролизом тетраацетоксисилана, при определенных условиях сопровождается образованием растворимых продуктов, представляющих собой комплексы наночастиц поликремневой кислоты и ПММА. Поликремневая кислота, сформированная под контролем макромолекулярной матрицы, характеризуется повышенным содержанием силанольных групп. Частицы комплекса имеют сферическую форму диаметром 20–50 нм.

Формирование макромолекул и частиц новой фазы в полимерных растворах может протекать по матричному или псевдоматричному механизму при условии, что формирующийся объект способен взаимодействовать с находящимися в реакционной системе полимерными цепями с образованием кооперативных систем связей. Такие процессы сопровождаются образованием наноконструктов, представляющих собой интерполимерные комплексы или комплексы типа полимер–частица [1]. Ранее было установлено, что при матричной поликонденсации кремневой кислоты в бензоле в присутствии ПЭГ образуется нерастворимый комплекс ПЭГ–поликремневая кислота (ПКК), постоянный состав и свойства которого указывают на преимущественно линейное строение дочернего полимера [2]. В настоящей работе исследован аналогичный процесс формирования ПКК в присутствии ПММА. При этом исходили из предположения, что благодаря взаи-

модействию карбонильных групп ПММА с силанольными группами кремневой кислоты или низкомолекулярными продуктами ее поликонденсации удастся получить наноконструкт ПММА–ПКК и повлиять на структурные характеристики ПКК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПММА с $M = 5 \times 10^5$ получали из очищенного по стандартной методике метилметакрилата свободнорадикальной полимеризацией в блоке с ДАК в качестве инициатора. Характеристическую вязкость полимера определяли в хлороформе в вискозиметре Уббеллоде; M полимера находили по формуле $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 0.63 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.80$ [3]. Тетраацетоксисилан (ТАС), синтезированный по методике [4], очищали перекристаллизацией ($T_{пл} = 110^\circ\text{C}$).

Кремневую кислоту получали непосредственно в бензольном растворе ПММА гидролизом ТАС. Концентрация ПММА в реакционной смеси составляла 0.15%, что ниже концентрации кроссовера для использованного нами полимера (кон-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)” (РНП 2.1.1.4914).

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

центрацию кроссовера рассчитывали по характеристической вязкости раствора ПММА в бензоле). Рассчитанное количество дистиллированной воды наносили на фильтровальную бумагу и помещали над раствором. Так как вода растворялась в бензоле, поступая из газовой фазы, исключалось появление капель воды в реакционной системе, что могло привести к гетерофазному характеру реакции гидролиза ТАС. Реакцию проводили в закрытом сосуде при 25°C при постоянном перемешивании в течение суток. Продукты реакции (в виде раствора или осадка) высушивали сначала на воздухе, затем в течение трех дней в вакууме при 60°C.

Термоокислительную деструкцию (ТГА) изучали на дериватографе MOM Q-1500 (Венгрия) в интервале 20–500°C при скорости нагревания 5 К/мин, в качестве эталона использовали Al_2O_3 . ИК-спектры пленок, нанесенных на пластины из KBr, снимали на приборе “Nicolet 750 Magna” (США). Электронные микрофотографии получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100В-1 (Япония) при увеличении 50–100 тысяч. Образцы готовили нанесением капли раствора на подложку из углерода, избыток жидкости удаляли фильтровальной бумагой (растворы выдерживали в течение месяца). В случае необходимости проводили напыление вольфрамом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролиз ТАС в бензоле сопровождается быстрой поликонденсацией образующейся кремневой кислоты и образованием дисперсии нерастворимой ПКК. При введении в полученную дисперсию ПММА растворения ПКК не наблюдается, а после перемешивания смеси дисперсии ПКК с ПММА, выделения осадка, промывки бензолом и высушивания в этом продукте ПММА практически не обнаруживается (данные ИК-спектроскопии и ТГА), что свидетельствует об отсутствии заметного количества адсорбированного ПММА на поверхности частиц ПКК.

При гидролизе ТАС в разбавленном бензольном растворе ПММА (концентрация 0.15%) при 20°C вид продукта зависит от соотношения ПММА : Si

(осново-моль/моль). При низких исходных концентрациях ТАС (соотношение ПММА : Si $\leq 1.0 : 0.5$) реакционная система остается прозрачной больше месяца. При соотношении 1 : 1 вначале наблюдается помутнение раствора, которое со временем исчезает, и далее система ведет себя, как описано выше. При более высоких исходных концентрациях ТАС сразу образуется нерастворимый продукт, практически не содержащий ПММА.

На наличие продуктов конденсации кремневой кислоты в прозрачных системах, образующихся в полимерных растворах при низких концентрациях ТАС в реакционной системе, указывают ИК-спектры пленок, приготовленных испарением растворителя (рис. 1), а именно, полосы поглощения валентных колебаний связей Si–O–Si в области 1090 cm^{-1} [5]. Особенно хорошо это видно из сопоставления ИК-спектра продукта, полученного в отсутствие полимера, с дифференциальным спектром растворимого продукта (в окне сравнения находилась соответствующим образом приготовленная пленка ПММА). В частности, вид дифференциального спектра в области валентных колебаний карбонильных групп ПММА (1735 cm^{-1}) [6] свидетельствует о небольшом смещении соответствующей полосы поглощения в низкочастотную область, вероятно, вследствие образования водородных связей между карбонильными группами ПММА и силанольными группами ПКК.

Прозрачность реакционных систем, образующихся при низких концентрациях ТАС (см. выше), при наличии в этих системах продуктов конденсации кремневой кислоты, указывает на взаимодействие последних с ПММА. На электронных микрофотографиях образцов, приготовленных из таких систем (рис. 2), отчетливо видны сферические частицы, большинство из которых имеет диаметр 20–50 нм (в то время как в растворах ПММА подобные структуры отсутствуют). Повидимому, они представляют собой наночастицы ПКК, связанные в комплекс с ПММА и удерживаемые в растворе свободными фрагментами цепей этого полимера (аналогичным способом макромолекулы стабилизируют наночастицы металлов в золях, формирующихся при восстановлении

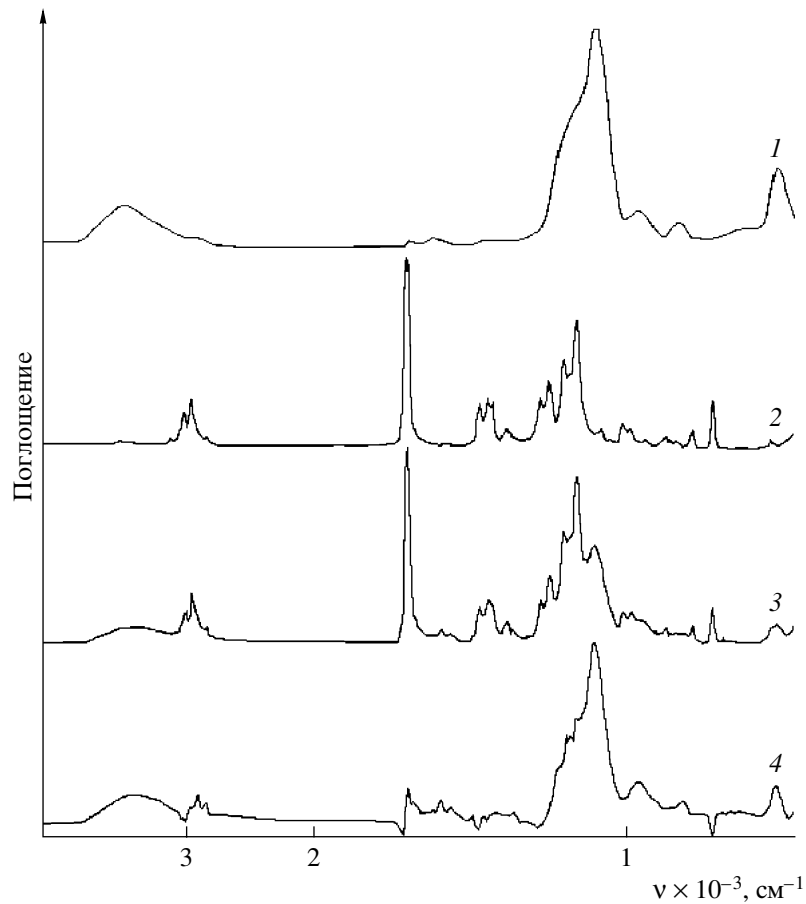


Рис. 1. ИК-спектры ПКК (1), ПММА (2), продукта поликонденсации кремневой кислоты в присутствии ПММА (3) и дифференциального спектра этого продукта относительно ПММА (4).

ионов металлов в полимерных растворах [7]). Благодаря защитным экранам, образованным цепями ПММА на поверхности наночастиц ПКК, их агрегация и необратимое связывание друг с другом вследствие дальнейшей конденсации поверхностных силанольных групп существенно замедляются. Поэтому прозрачность растворов сохраняется достаточно долго. Тем не менее, конденсация силанольных групп продолжается и в конце концов (через несколько месяцев) приводит к укрупнению частиц ПКК и их выделению в отдельную фазу. Вследствие уменьшения удельной поверхности частиц доля ПММА в комплексе с ПКК (фактически адсорбированного на поверхности частиц полимера) должна прогрессивно понижаться практически до нуля, если размер частиц становится достаточно большим. В этом отношении показательны результаты, полученные при более высокой исходной концентрации ТАС

(соотношение ПММА : Si = 1 : 1). Логично предположить, что в данном случае на начальной стадии процесса, когда в системе имеются низкомолекулярные продукты конденсации кремневой кислоты или очень мелкие частицы ПКК, комплекс ПММА–ПКК оказывается нерастворимым из-за того, что макромолекулы полимера практически насыщаются кремневой кислотой и(или) продуктами ее конденсации, и свободных фрагментов цепей ПММА почти не остается. По мере укрупнения частиц, сопровождающегося уменьшением доли ПММА в комплексе, такие фрагменты появляются, и комплекс становится растворимым. Далее все происходит, как описано выше.

Содержание силанольных групп в низкомолекулярных продуктах конденсации кремневой кислоты (включая малые частицы), связанных с ПММА, должно быть больше, чем в крупных ча-

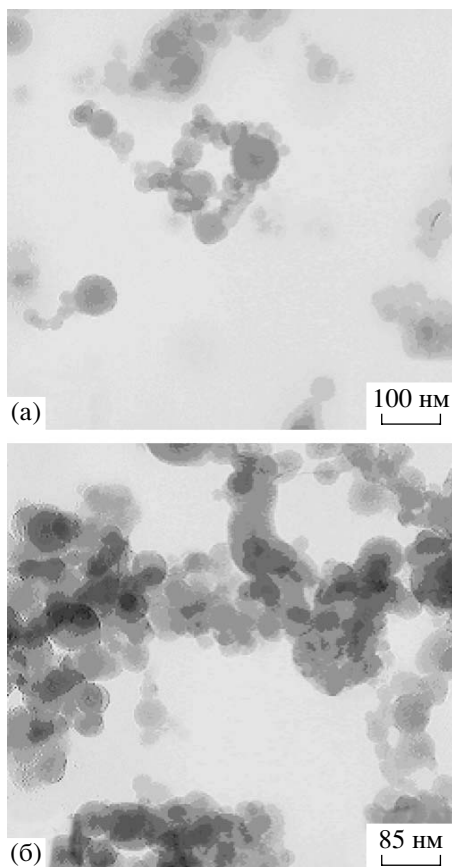


Рис. 2. Микрофотографии продуктов реакции поликонденсации кремневой кислоты в присутствии ПММА при исходном соотношении ПММА : ТАС = 1 : 0.5 (а) и 1 : 1 (б).

стицах нерастворимой ПМК. Это подтверждается результатами ТГА (рис. 3). Относительная потеря массы за счет конденсации силанольных групп ПМК при нагревании до 200°C (т.е. до начала термического разложения ПММА) в продукте, полученном в присутствии ПММА, заметно выше, чем в чистой ПМК. Приближенная оценка содержания в продукте SiO_2 , базирующаяся на составе исходной системы (определено по остатку SiO_2 по достижении 500°C) и потере массы при нагревании до 200°C, показала, что из ПМК, синтезированной в присутствии ПММА, в расчете на 1 моль SiO_2 выделяется в ~1.5–2 раза больше воды, чем из ПМК, полученной в отсутствие полимера.

На основании изложенного можно заключить, что в процессе поликонденсации кремневой кислоты макромолекулы ПММА играют роль макромолекулярных матриц, влияющих на скорость образования и структурные характеристики ПМК (размер частиц и, возможно, степень разветвленности и сшивания). Однако в отличие от аналогичного процесса, протекающего в присутствии другой макромолекулярной матрицы – ПЭГ [2], в изученной нами реакции конечным продуктом является не стехиометрический комплекс матри-

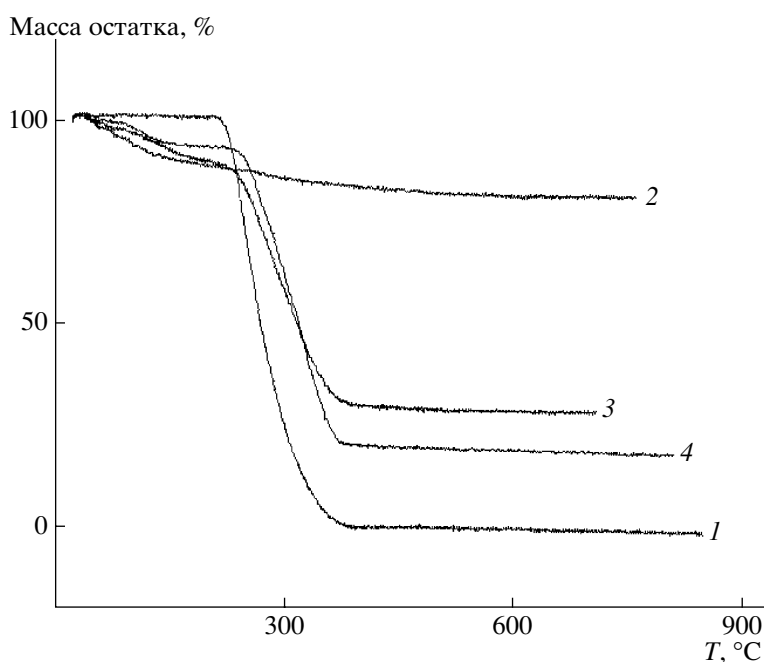


Рис. 3. Кривые ТГА полиметилметакрилата (1) и продуктов конденсации кремневой кислоты в отсутствие ПММА (2) и в присутствии ПММА при ПММА : ТАС = 1 : 1 (3) и 1 : 0.5 (4).

цы и дочернего полимера, а комплекс матрицы и наночастиц ПКК.

Авторы благодарят Л.И. Комарову за снятие ИК-спектров и помощь в их интерпретации, а также В.С. Папкина и Б.Г. Завина за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пapisov И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
2. Papisov I.M., Bolyachevskaya K.I., Litmanovich A.A., Matveenko V.N., Volchkova I.L. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 2087.
3. Энциклопедия полимеров / Под ред. Кабанова В.А. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 2. С. 184.
4. Удовенко В.В., Фиалкос Ю.Я. // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. № 4. С. 905.
5. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь / Под ред. Воронкова М.Г. Новосибирск: Наука, 1976. С. 35.
6. Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. // Применение УФ-, ИК-, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: МГУ, 1979. С. 216.
7. Hirai H., Toshima N. Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 2. P. 1310.

Organosoluble Complexes of Poly(methyl methacrylate) and Polysilicic Acid

I. M. Papisov^a, V. V. Grushina^a, Ya. S. Vygodskii^b,
D. A. Sapozhnikov^b, and I. A. Gritskova^c

^a Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125319 Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^c Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 119571 Russia
e-mail: papisov@chem.madi.ru

Abstract—It has been found that, in benzene solutions of PMMA under certain conditions, the polycondensation of silicic acid prepared via the hydrolysis of tetraethoxysilane is accompanied by the formation of soluble products that are complexes of polysilicic acid nanoparticles and PMMA. Polysilicic acid formed under macromolecular matrix control is characterized by an increased content of silanol groups. Complex particles are spherical in shape, and their diameters are in the range from 20 to 50 nm.

УДК 541.64:547.458

ВОДОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ДИСПЕРСНУЮ ДРЕВЕСИНУ И ПОЛИЭТИЛЕН

© 2008 г. Л. Н. Распопов, Л. Н. Руссиян, Ю. И. Злобинский, П. Е. Матковский

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 30.07.2007 г.

Принята в печать 11.10.2007 г.

Для замены термореактивных смол в композитах на основе дисперсной древесины на экологически более чистые полиолефины и повышения водостойкости материала получены и исследованы смеси и полимеризационно наполненные ПЭ-композиции с различными видами древесного наполнителя. В результате образования в полимеризационно наполненных композициях агломератов частиц древесины с ПЭ-покрытием достигается двух–пятикратное увеличение водостойкости материала по сравнению с водостойкостью смесевых композиций сходного состава.

Исследования последних лет [1] были направлены на выяснение возможности исключения из состава древесно-стружечных плит феноло- и мочевиноформальдегидных связующих, которые как при изготовлении, так и при эксплуатации изделий выделяют ядовитые и канцерогенные продукты. Проблема токсичности композитов на основе дисперсной древесины была решена использованием термопластов в качестве связующего. Однако при этом осталась проблема низкой био- и водостойкости простейших двух-, а точнее трехкомпонентных (в этом случае учитывается третий ингредиент – пустоты) древесно-полимерных композитов (ДПК) на основе измельченного вторичного [1] или реакторного [2] ПЭ. Проникновение воды в ДПК сопровождается увеличением их геометрических размеров, которые после высушивания изделия к исходным величинам не возвращаются, нарушается сплошность материала и снижаются его физико-механические характеристики. Последнее значительно сужает области применения ДПК, ограничивая их использование в местах, недоступных для влаги, или же вынуждает применять водонепроницаемую окраску или создавать специальные покрытия, усложняющие технологический процесс получения ДПК и увеличивающие его стоимость.

В настоящей работе предпринята попытка повышения водостойкости трехкомпонентных ДПК на основе дисперсной древесины (опилок

или муки), линейного ПЭВП [3] и воздушных пустот в качестве третьего компонента [4]. Порошкообразные ДПК получали традиционным методом “сухого” смешения опилок и готового реакторного ПЭ, а также методом полимеризационного наполнения [5]. В последнем случае наполнение ДПК гидрофобным полимером (ПЭ) осуществлялось полимеризацией мономера (этилена) на каталитически активированных частицах древесины, в результате чего ПЭ образовывался не только на поверхности частиц, но и в их порах.

Выполненное исследование лежит в рамках щадящих (в отличие от уничтожающих – сжиганием или захоронением) методов утилизации отходов промышленных и сельскохозяйственных производств и направлено на получение водостойких ДПК [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наполнители ДПК: стволые опилки хвойных (сосна, ель, пихта) и лиственных (осина, береза, японская суга) пород с ситовыми размерами частиц до 1 мм; ПЭВП, полученный на гомогенном титаноцееновом катализаторе [3] с размерами частиц не более 0.6 мм. Компоненты катализатора для полимеризационного наполнения: четыреххлористый титан $TiCl_4$ (о.с.ч., ТУ 6-09-208-77), диэтилалюминийхлорид $AlEt_2Cl$ и триэтилалюминий $AlEt_3$ (ТУ 38.30233-87) использовали без дополнительной очистки в виде разбавленных

E-mail: pem@icp.ac.ru (Матковский Петр Евгеньевич).

Условия полимеризационного наполнения дисперсной древесины полиэтиленом и некоторые свойства образцов древесно-полимерных композитов, полученных методами спекания (образцы 1–6) и термобарического прессования (образцы 7–10)

Образец, №	Порода дисперсной древесины	Размер частиц, мм	Концентрация катализатора, ммоль/л			Расход этилена, г/ч	Доля полиэтилена		Плотность композита ρ_k , г/см ³	Объемная доля пустот Φ_0
			AlEt ₃	AlEt ₂ Cl	TiCl ₄		$\alpha_{ПЭ}$	$\Phi_{ПЭ}$		
1	Береза	<1.00	30	–	5	122	0.27	0.68	1.06	0.17
2	»	<1.00	30	–	5	59	0.30	0.71	1.02	0.19
3	»	<1.00	20	–	5	5	0.32	0.75	0.99	0.19
4	»	<1.00	15	–	5	17	0.40	0.71	1.11	0.03
5	»	<1.00	10	–	5	24	0.51	0.77	1.01	0.14
6	»	<1.00	20	–	5	10	0.51	0.76	1.01	0.16
7	Сосна	0.50–1.00	–	10	1	25	0.22	0.50	1.22	0.09
8	Осина	0.08–0.25	–	7.5	0.75	54	0.22	0.48	1.23	0.09
9	Сосна	0.08–0.25	–	5	1	3	0.25	0.47	1.25	0.06
10	Осина	0.50–1.00	–	15	0.75	126	0.36	0.64	1.13	0.09

Примечание. Температура полимеризации 60°C (для образцов 1–6) и 50°C (для образцов 7–10); растворитель – бензин в первом случае и гептан – во втором. Двухкомпонентный, массовый, состав композита выражается соотношением двух ингредиентов $\alpha_{ПЭ} + \alpha_d = 1$, трехкомпонентный, объемный, – трех ингредиентов, включая пустоты, $\Phi_{ПЭ} + \Phi_d + \Phi_0 = 1$.

растворов в бензине или гептане. Последние предварительно высушивали над молекулярными ситами, затем перегоняли и хранили над натриевой проволокой. Использовали этилен полимеризационной степени чистоты.

Синтетические полиэтиленовые ДПК получали полимеризацией этилена в тщательно промытом и высушенном реакторе из нержавеющей стали 1X18Н9Т емкостью 1 л. Каталитическую активацию опилок хвойных и лиственных пород проводили непосредственно в реакторе перед полимеризацией этилена. Сначала на них наносили TiCl₄ при перемешивании в растворителе, а затем вводили раствор АОС при заданном давлении этилена. В инертной атмосфере в реактор загружали высушенные под вакуумом при 150°C в течение 6 ч опилки, затем растворитель и компоненты катализатора. Полимеризацию проводили при постоянных температуре, давлении и скорости перемешивания реакционной массы. Количество ПЭ, образовавшегося в реакции, оценивали по расходу этилена в полимеризации. Реакцию прерывали введением в реактор этанола. Полученные образцы ДПК промывали спиртом, сушили до постоянной массы и гравиметрическим методом устанавливали состав ДПК (таблица).

Смесевые ДПК в порошкообразном виде получали смешиванием в заданных пропорциях опилок и ПЭ.

Из-за малой насыпной плотности порошкообразных ДПК (до 0.3 г/см³) образцы как из полимеризационно наполненных, так и смесевых ДПК получали в две стадии. На первой стадии их подпрессовывали в закрытой пресс-форме при температуре до 25°C, давлении до 1000 атм. Полученные таблетки с плотностью порядка 1 г/см³, диаметром 38 и толщиной 5 мм на второй стадии переработки ДПК помещали в девятигнездовую полуоткрытую пресс-форму и осуществляли контролируемое прессование ДПК. Уплотненную пресс-массу нагревали до 150°C, после двух-трех подпрессовок для сброса паров сорбированной древесиной атмосферной влаги, выдерживали 10 мин при 150°C и давлении 40 атм и затем охлаждали при понижении температуры со скоростью 0.1–10 К/мин до 100°C. На этой стадии образцы приобретали размеры: диаметр ~38 и толщина ~4 мм.

Другая серия образцов была получена методом спекания при 140, 155 или 170°C и давлении около 0.1 атм.

Опилки с помощью сит делили на четыре фракции с размерами частиц: 0–0.08; 0.08–0.25;

0.25–0.50 и 0.50–1.00 мм. Плотность плотной стволовой древесины приняли равной плотности полисахаридов (целлюлозы и лигнина) 1.55 г/см^3 , поскольку известно [7], что сухая стволовая древесина на $2/3$ состоит из целлюлозы, на $1/3$ из лигнина, плотность которых лежит в диапазоне 1.50 – 1.60 г/см^3 .

Структуру ПЭ в ДПК, не разрушая последнего, оценивали методом дифракции рентгеновского излучения на аппарате ДРОН-2.0 (излучение $\text{CuK}\alpha$, фильтрованное никелем, 40 кВ , 16 мА) в диапазоне углов $2\theta = 14^\circ$ – 28° . Поскольку в этом же диапазоне углов на картину рассеяния ПЭ накладывается рассеяние древесины (двугорбое аморфное гало с максимумами при $2\theta = 16.2^\circ$ и 22.5°), из общей картины рассеяния ДПК вычитали аморфное гало древесины, величину которого, пропорциональную ее массовой доле в ДПК, находили умножением интегральной интенсивности аморфного гало древесины на ее массовую долю в ДПК. Структуру ПЭ регулировали, варьируя скорость охлаждения таблеток таким образом, чтобы плотность его сохранялась вблизи 0.95 г/см^3 , что соответствовало степени кристалличности, равной 0.65 .

Массовый α и объемный ϕ составы, плотность ρ и объемную долю пустот ϕ_0 в ДПК оценивали сравнением расчетных (теоретически возможных) величин с опытными. Массовую долю порошкообразных ингредиентов композита α задавали, массовую долю влаги в опилках определяли выпариванием ее до постоянной массы опилок в сушильном шкафу при 104°C , расчетную (теоретически возможную) плотность ДПК ρ'_k определяли из соотношения

$$\rho'_k = [\alpha_{\text{ПЭ}}/\rho_{\text{ПЭ}} + \alpha_{\text{д}}(1 - \alpha_{\text{в}})/\rho_{\text{д}} + \alpha_{\text{в}}(1 - \alpha_{\text{д}})/\rho_{\text{в}}]^{-1},$$

где $\rho_{\text{ПЭ}}$, $\rho_{\text{д}}$, $\rho_{\text{в}}$ – плотность ПЭ, плотной древесины и воды соответственно; $\alpha_{\text{ПЭ}}$, $\alpha_{\text{д}}$, $\alpha_{\text{в}}$ – соответствующие им массовые доли, а реальную плотность ДПК $\rho_k \pm 0.01 \text{ г/см}^3$ рассчитывали по отношению массы к геометрическим размерам образца. Объемную долю пустот в ДПК (третьего “нематериального” компонента) находили из уравнения $\phi_0 = 1 - \rho_k/\rho'_k$ (таблица).

Водопоглощение композитов исследовали при комнатной температуре и нормальном давлении в

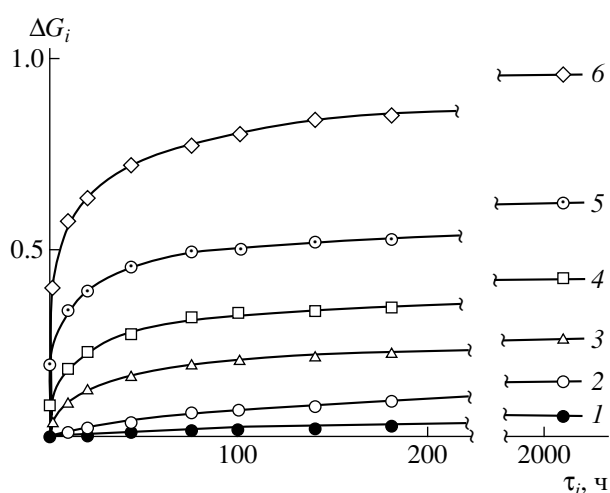


Рис. 1. Динамика относительного водопоглощения образцами смесевых ДПК различного состава. Дисперсная древесина – сосна (размер частиц 0.08 – 0.25 и 0.50 – 1.00 мм). Массовая доля ПЭ 0.77 (1), 0.67 (2), 0.57 (3), 0.47 (4), 0.37 (5) и 0.27 (6).

дистиллированной воде (сменяемой один раз в неделю) одновременно для девяти образцов. Периодически образцы, предварительно освобожденные фильтровальной бумагой от поверхностной влаги, взвешивали на технических весах ВНО-500 и обмеряли микрометром (толщина) и штангенциркулем (диаметр) до тех пор, пока измеряемые величины не становились постоянными, т.е. пока в системе вода–ДПК не наступало равновесие. Сушку насыщенных водой образцов проводили сначала в атмосферных условиях при комнатной температуре, затем перед определением остаточной влаги в композите при 104°C в течение 6 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные кривые водопоглощения смесевыми ДПК на основе высокодисперсных сосны, осины, березы, пихты, японской суги и ПЭ (относительное изменение какого-либо из параметров образца: массы, геометрических размеров, плотности и т.д.) от времени пребывания его в воде показаны на рис. 1. На основании полученных данных по равновесному предельному значению относительного привеса ΔG_∞ была оценена водостойкость ДПК. Видно, что в зависимости от концентрации древесных опилок, когда $\Delta G_\infty = 0$, равновесие в процессе водопоглощения наступает через ~ 1500 – 2000 ч. При этом, чем больше доля древесины в композите, тем позднее наступает

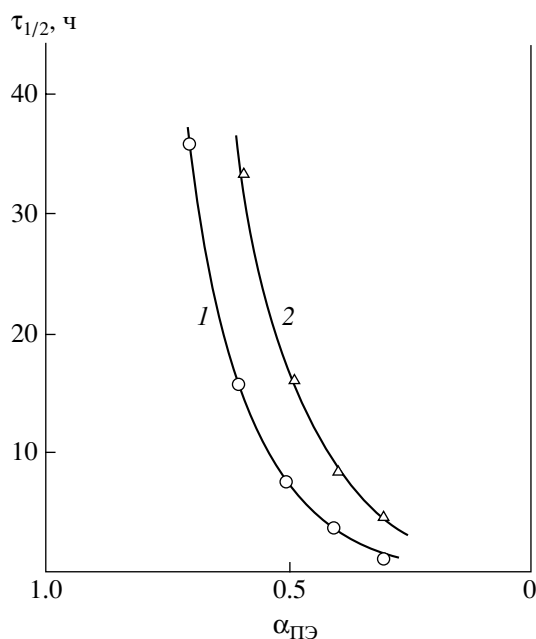


Рис. 2. Зависимость времени, в течение которого ДПК различного состава поглощают половину всей максимально поглощаемой ΔG_{∞} воды, от состава ДПК: на основе ПЭ и осиновых опилок (1), а также на основе ПЭ и сосновых опилок (2).

насыщение. Это связано с тем, что при высоком содержании опилок по мере поглощения воды происходит разрушение ДПК, приводящее к образованию в ее межчастичном пространстве новых каверн. Для их заполнения требуется дополнительное время, хотя половина всей воды поглощается ДПК в первые часы эксперимента (рис. 2).

Из-за большой погрешности определение скорости водопоглощения ДПК на начальной стадии процесса выбранной методикой эксперимента затруднительно. Однако спустя сутки, когда временное извлечение образца из воды (для удаления влаги с его поверхности, взвешивания и обмеров) во много раз меньше времени пребывания образца в воде, можно с достаточной достоверностью говорить о скорости водопоглощения (рис. 3). Скорость водопоглощения смешевыми ДПК, в пределах погрешности измерений, через одни сутки пребывания образцов в воде слабо зависит как от размеров, так и от породы частиц древесины. Здесь следует отметить существование так называемого “поро-

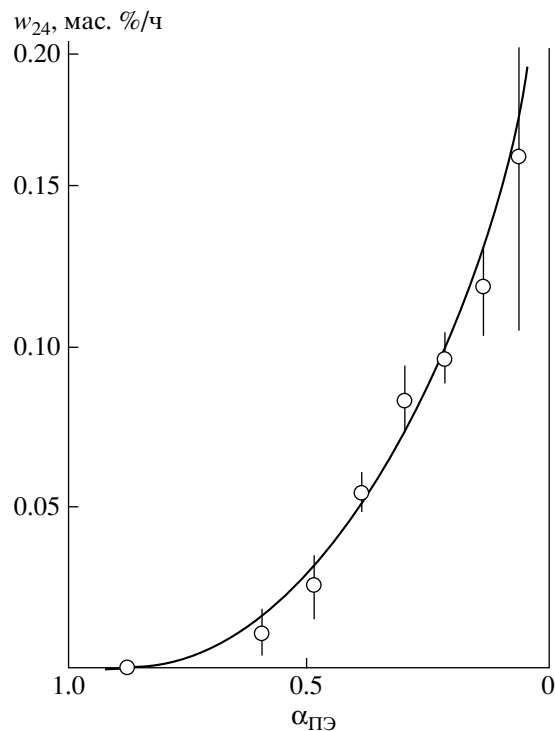


Рис. 3. Зависимость от состава скорости водопоглощения смешевыми ДПК на основе ПЭ и опилок осины, березы, сосны и японской суги после пребывания в воде в течение 24 ч.

га протекания (перколяции)”, равного 0.13 мас. долей опилок (содержание ПЭ 0.87); ниже этого порога ДПК безразличны к воде.

Процесс поглощения ДПК воды при полном погружении образцов в нее до установления равновесия длится, как отмечалось выше, несколько месяцев. При этом образцы ДПК претерпевают весьма существенные изменения, многие из которых носят необратимый характер. Сюда относится изменение геометрических размеров образцов (толщины, диаметра) в направлении приложения давления при прессовании, изменение массы и объема образцов, их плотности и, наконец, пористости. Остановимся лишь на равновесном относительном водопоглощении смешевыми и синтетическими ДПК. На ранних стадиях полимеризации этилена на нанесенном на частицы древесины катализаторе ПЭ образуется главным образом в порах и на поверхности частиц, на агломератах частиц, и незначительно – в реакционном объеме на незакрепленном катализаторе. На поздних стадиях полимеризации по мере блокирования пор и капсулирования частиц древесины образовавшимся ПЭ, когда массовая доля последнего до-



Рис. 4. Схематический разрез частиц дисперсной древесины (I), ПЭ (II), а также частиц дисперсной древесины, частично (III) и полностью (IV) покрытых ПЭ.

стигает 0.4–0.5, он образуется главным образом в реакционном объеме и на поверхности уже капсулированных частиц. Это слабо увеличивает защищенность их от воды, но способствует в основном увеличению содержания ПЭ в ДПК.

В результате полимеризационного наполнения образующийся ДПК состоит из частиц четырех типов, схематически показанных на рис. 4: частиц дисперсной древесины, свободных от ПЭ (I); частиц ПЭ, свободных от древесины (II); частиц древесины, частично (III) и полностью (IV) покрытых ПЭ. Попытка количественной оценки соотношения таких частиц была предпринята с помощью оптического микроскопа МБС-2, но, к сожалению, результатов не дала (для идентификации частицы ее необходимо осмотреть по крайней мере с шести сторон и при этом быть уверенным, что частица относится именно к типу IV, а не ко II или III).

Из сравнения состава синтетических и смесевых ДПК видно, что водопоглощение первых из-за наличия в них частиц, частично (III) и, особенно, полностью покрытых ПЭ (IV), при одинаковых со смесевыми ДПК содержанием ингредиентов, будет меньше. Отношение величины предельного водопоглощения смесевых ДПК ($\Delta G'_{\infty}$) к величине предельного водопоглощения синтетических ДПК ($\Delta G''_{\infty}$) для спекаемых и прессованных образцов в диапазоне степеней наполнения ПЭ 0.2–0.5 составляет от 4.9 до 1.8. Это означает, что водостойкость синтетических ДПК в указанном диапазоне в 1.8–4.9 раз выше водостойкости смесевых ДПК (рис. 5). Разброс величин обусловлен тем, что при различных условиях полимеризации этилена в присутствии каталитически акти-

вированных опилок соотношение частиц четырех типов неизвестно, а определение его методом оптической микроскопии затруднено, если вообще возможно.

Очевидно также, что чем больше ПЭ в синтетических ДПК, тем меньше они отличаются от смесевых, а при достижении порога протекания, наступающего при $\alpha_d = 0.13$ ($\alpha_{ПЭ} = 0.87$), предел отношения $\Delta G'_{\infty} / \Delta G''_{\infty}$ (рис. 5) должен стремиться к единице. Поэтому полимеризационное наполнение ДПК полиэтиленом наиболее эффективно при небольших степенях его наполнения – в диапазоне $\alpha_{ПЭ} = 0.2–0.5$.

Таким образом, на основе разных пород дисперсной древесины (хвойных и лиственных) в ра-

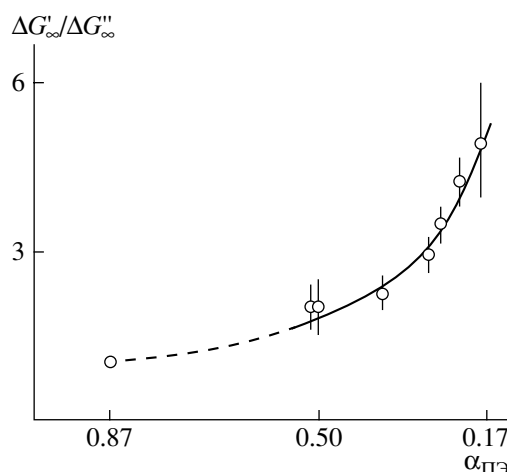


Рис. 5. Зависимость отношения предельного водопоглощения смесевыми $\Delta G'_{\infty}$ и синтетическими $\Delta G''_{\infty}$ ДПК от содержания ПЭ.

боте получены синтетические ДПК и проведено их сравнение со смесевыми одинакового состава.

В зависимости от условий полимеризации этилена на поверхности каталитически активированной дисперсной древесины образуется различное количество ПЭ, капсулирующего (покрывающего) частицы. При этом в полимеризационно наполненных ДПК, как было установлено, присутствуют четыре типа частиц.

Двухступенчатым прессованием (сначала сжатием в холодном состоянии до плотности около 1 г/см³, а затем спеканием или термобарическим прессованием при температурах выше температуры плавления ПЭ) в виде таблеток получены синтетические и смесевые ДПК разного состава. Образованные в синтетических ДПК частично и полностью капсулированные древесные опилки, не доступные для воды в процессе водопоглощения, обеспечивают двух–пятикратное превышение водостойкости полимеризационно наполненных ДПК над смесевыми ДПК одинакового состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий А.С. // Экспресс-информация. Плиты и фанера. 1991. № 12. С. 2.
2. Бунина Л.О. // Пат. 2016022 Россия. 1992 // Б.И. 1994. № 13. С. 87.
3. Чирков Н.М., Фушман Э.А., Цветкова В.И., Распопов Л.Н. А.с. 146939 СССР // Б.И. 1965. № 3. С. 26.
4. Матковский П.Е., Распопов Л.Н., Шишкина Р.М. // Машиностроитель. 1997. № 3. С. 17.
5. Костандов Л.А., Ениколопян Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокишнова Л.А., Кудинова О.И., Макалова Т.А., Гаврилов Ю.А., Акоюн Л.А., Брикенштейн Х.-М.А. А.с. 763379 СССР // Б.И. 1980. № 3. С. 129.
6. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Озерин А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1367.
7. Карер П. Курс органической химии. Л.: Госхимиздат, 1960. С. 465.

Water Resistance of Dispersed Wood–Polyethylene Composites

L. N. Raspopov, L. N. Russiyan, Yu. I. Zlobinskii, and P. E. Matkovskii

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: pem@icp.ac.ru*

Abstract—Blend and polymerization-filled polyethylene-based composites containing different dispersed wood fillers have been prepared and studied for replacement of thermosetting resins based on dispersed wood by more environmentally safe polyolefins and for improvement of water resistance of the materials. Owing to formation of agglomerates of wood particles coated with polyethylene, water resistance of the polymerization-filled composites is increased by a factor of 2–5 relative to the blend composites of the same formulation.

УДК 541.64:547.279

ПРОСТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИНИТРОДИФЕНИЛСУЛЬФОНА

© 2008 г. А. Л. Русанов*, Л. Г. Комарова*, М. П. Пригожина*,
А. А. Аскадский*, С. А. Шевелев**, М. Д. Дутов**,
О. В. Серушкина**, V. Yu. Voytekunas***, M. J. M. Abadie***

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук

***Universite Montpellier 2, S. T. L., Place Eugene Bataillon 34095
Montpellier Cedex 5, France

Поступила в редакцию 01.08.2007 г.

Принята в печать 11.09.2007 г.

Простые ароматические полиэферы, содержащие фенилсульфоновые боковые группы, получены реакцией ароматического нуклеофильного полинитрозамещения с использованием 3,5-динитродифенилсульфона в качестве электрофильного мономера, активированного *m*-заместителями. Полимеры отличаются растворимостью в широком ряду органических растворителей и большими интервалами между температурами размягчения и термодеструкции, что определяет их улучшенную перерабатываемость в изделия.

Наиболее распространенным методом синтеза простых ароматических полиэфиров (ПАПЭ) является реакция нуклеофильного ароматического замещения [1, 2], предполагающая использование в качестве исходных соединений активированных дигалоидариленов и бисфенолятов. Значительно меньшее распространение получили реакции синтеза ПАПЭ с использованием в качестве электрофилов динитроароматических соединений [3–11]; возможно, это связано с тем, что образующиеся в ходе поликонденсации реакционноспособные нитрит-ионы вызывают при повышенных температурах ряд побочных процессов [12, 13]. В большинстве случаев активирующие электроноакцепторные группы располагаются в *para*-положениях (реже – в *ortho*-положениях) по отношению к атомам галоида или нитрогруппам, активируя электрофильные центры за счет уменьшения электронной плотности на *ipso*-углеродных атомах; кроме того, активирующие группы стабилизируют анионный интермедиат-комплекс Майзенгеймера. В принципе, очень сильные электроноакцепторные группы, расположенные в *meta*-положениях к реакционному центру, могут обес-

печить достаточную активацию последних для участия в реакциях нуклеофильного ароматического замещения [14], однако известны лишь несколько примеров использования этой концепции применительно к получению полимеров [14–18].

В рамках настоящего исследования была предпринята попытка синтеза ПАПЭ на основе динитросоединений, являющихся производными 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) [15, 16], и, в частности, 3,5-динитродифенилсульфона [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3,5-Динитродифенилсульфон был получен согласно работе [19] в результате ряда последовательных реакций, включающих: окислительное деметилирование ТНТ, ведущее к получению 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) [20, 21]; ароматическое нуклеофильное замещение одной нитрогруппы в ТНБ на тиофеноксидный остаток с образованием 3,5-динитродифенилсульфида [22]; окисление сульфидной группы до сульфоновой под действием H_2O_2 в среде ледяной уксусной кислоты, приводящее к получению 3,5-динитродифенилсульфона [22].

E-mail: komarova@ineos.ac.ru (Комарова Людмила Григорьевна).

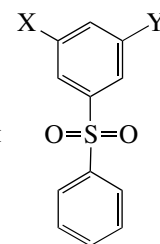
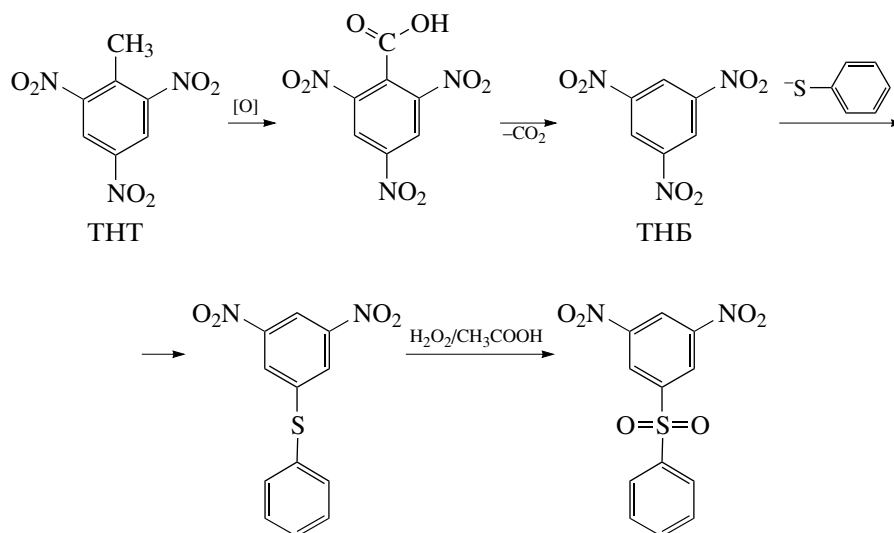


Таблица 1. Некоторые характеристики замещенных дифенилсульфонов общей формулы

-X	-Y	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Элементный анализ, %				Выход, %
			$\frac{\text{найдено}}{\text{вычислено}}$				
			C	H	N	S	
-NO ₂	-NO ₂	169–170	$\frac{47.16}{46.75}$	$\frac{2.95}{2.62}$	$\frac{9.35}{9.09}$	$\frac{10.08}{10.04}$	93
	-NO ₂	119–120	$\frac{61.20}{60.84}$	$\frac{4.02}{3.69}$	$\frac{4.24}{3.94}$	$\frac{8.80}{9.02}$	74
		87–88	$\frac{71.98}{71.62}$	$\frac{4.90}{4.51}$	–	$\frac{7.37}{7.97}$	67

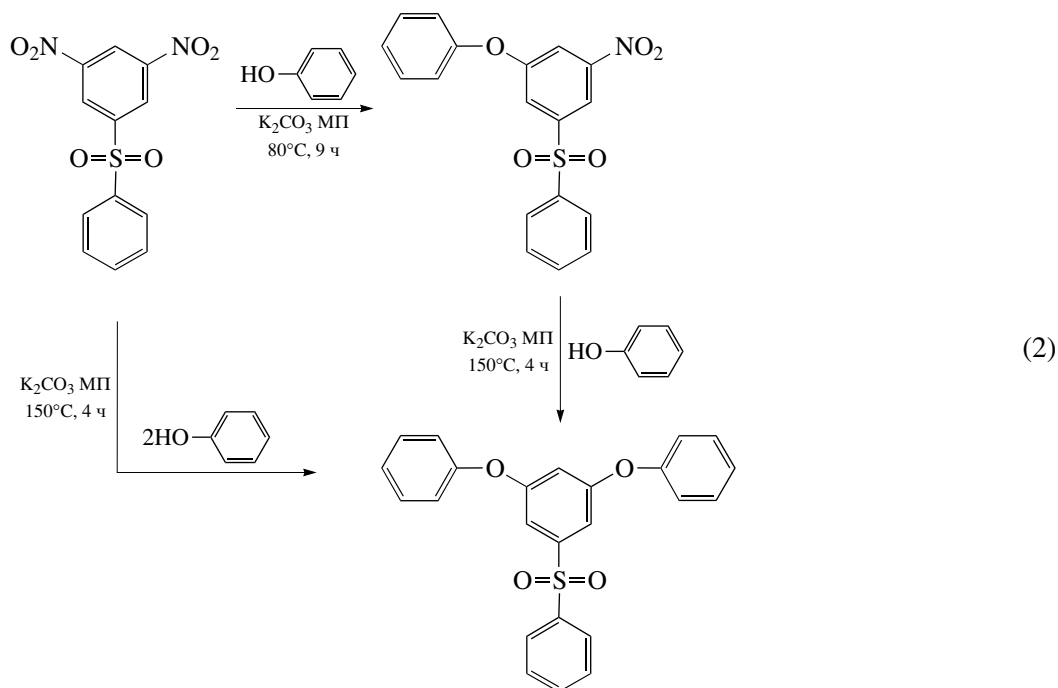
Перечисленные выше превращения могут быть представлены в виде общей схемы



Строение 3,5-динитродифенилсульфона было подтверждено данными ИК-спектроскопии (наличие максимумов поглощения при 1346 и 1542 см⁻¹, характерных для нитрогрупп [23], и в областях 1098, 1185 и 1334 см⁻¹, характерных для

дифенилсульфоновой группы [23]), спектроскопии ЯМР ¹H и элементного анализа (табл. 1).

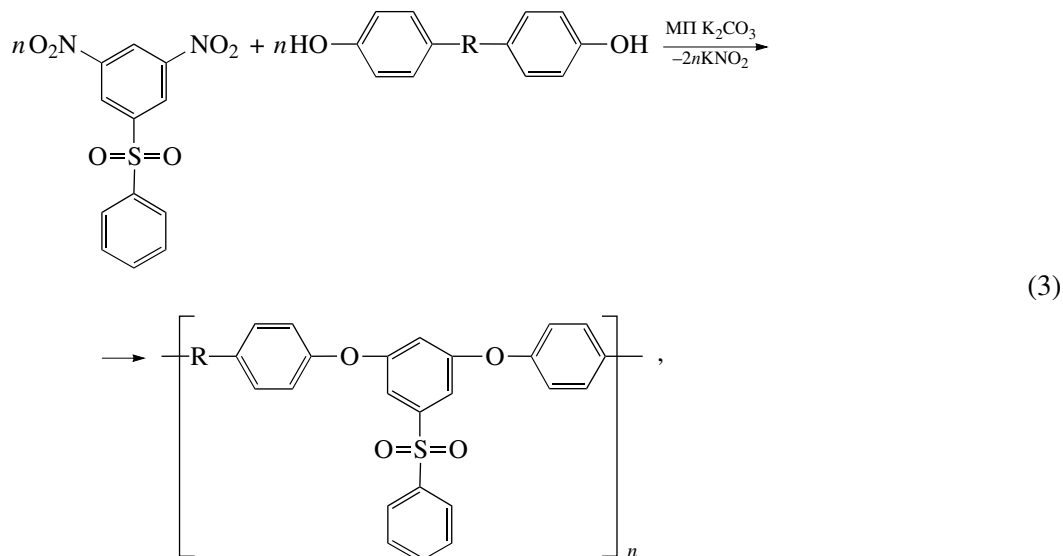
Синтезу полимеров предшествовало изучение модельной реакции 3,5-динитродифенилсульфона с одной и двумя молекулами фенола в условиях реакции нуклеофильного ароматического замещения:



Взаимодействие 3,5-динитродифенилсульфона с 1 молем фенола в N-метилпирролидоне (МП) в присутствии K_2CO_3 осуществлялось в мягких условиях ($80^\circ C$, 6 ч) и приводило к образованию 3-нитро-5-феноксидифенилсульфона с выходом 74% (после перекристаллизации). Строение продукта было подтверждено данными спектроскопии ЯМР 1H и элементного анализа (табл. 1). Не исключено, что по аналогии с работой [14] в смеси продуктов реакции могут содержаться непрореагировавший 3,5-динитродифенилсульфон и 3,5-дифеноксидифенилсульфон. Образование последнего эффективно протекает в более жестких условиях ($150^\circ C$, 4 ч),

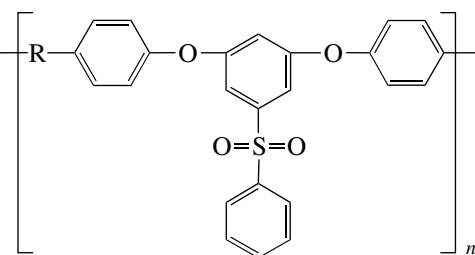
что обусловлено значительным уменьшением реакционной способности нитрогруппы в 3-нитро-5-феноксидифенилсульфоне по сравнению с 3,5-динитродифенилсульфоном. Тем не менее замещение нитрогруппы в 3-нитро-5-феноксидифенилсульфоне происходит достаточно гладко, что предопределило возможность распространения рассматриваемой реакции на синтез ПАПЭ.

Полимеры получали взаимодействием 3,5-динитродифенилсульфона с бисфенолами в условиях реакции нуклеофильного ароматического замещения в соответствии со схемой



где $-R-$: $-$, $-C(CH_3)_2-$, $-O-$.

Таблица 2. Некоторые характеристики ПАПЭ общей формулы



-R-	$\eta_{\text{прив}}^*$ (МП, 25°C), дл/г	$\frac{M_n}{M_w}$	Температура, °C			Выход, %
			размягчения	стеклования**	разложения	
-	$\frac{0.36}{0.48}$	$\frac{9681}{37697}$	175	192	420	76
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\frac{0.30}{0.40}$	$\frac{12849}{32037}$	142	182	360	53
-O-	$\frac{0.43}{0.45}$	$\frac{15670}{31166}$	138	205	390	86

* В числителе дана приведенная вязкость растворов ПАПЭ до переосаждения, в знаменателе – после переосаждения.

** Расчетные значения.

Все реакции синтеза ПАПЭ протекают гомогенно и приводят к образованию полимеров с выходом, близким к количественному, и приведенной вязкостью 0.30–0.43 дл/г (табл. 2). Полимеры содержат значительное количество олигомерных продуктов, которые, согласно работе [14], могут представлять собой макроциклические соединения. После переосаждения из хлороформа в метанол выход полимеров существенно уменьшался (53–86%), а вязкостные характеристики увеличивались (0.40–0.48) (табл. 2), что может быть следствием освобождения ПАПЭ от олигомерных фракций. Вязкостные характеристики переосажденных полимеров, приведенные в табл. 2, соответствуют $M_n = (9.6\text{--}15.6) \times 10^3$ и $M_w = (3.1\text{--}3.8) \times 10^4$.

Строение ПАПЭ было подтверждено данными ИК-спектроскопии, по которым практически полностью отсутствуют максимумы поглощения в области 1346 и 1542 см^{-1} , относящиеся к нитрогруппам [23], и появляются максимумы поглощения в области 1217 см^{-1} , характерные для диарилэфирных связей [23].

Все синтезированные ПАПЭ аморфны, что обусловлено наличием в основных цепях макромолекул *мета*-фениленовых фрагментов, а также фенилсульфоновых заместителей. Фазовое состояние полимеров в сочетании с присутствием

в основных цепях макромолекул двух простых эфирных связей на звено, *мета*-фениленовых фрагментов, фенилсульфоновых заместителей, а также изопропилиденовых групп определяют хорошую растворимость синтезированных ПАПЭ в таких растворителях, как МП, ДМСО, ТГФ, хлороформ, хлористый метилен и другие. Согласно данным термомеханического анализа, полимеры размягчаются в интервале 138–175°C, причем наибольшую $T_{\text{размягч}}$ имеет ПАПЭ на основе 4,4'-диоксифенила, а $T_{\text{размягч}}$ ПАПЭ на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и 4,4'-диоксифенилоксида сравнимы между собой.

Отметим, что экспериментально определенные $T_{\text{размягч}}$ полностью совпадают с T_c , найденными с помощью ДСК [14], но значительно ниже T_c , полученных расчетным путем [24] (табл. 2). Вероятно, это обусловлено тем обстоятельством, что ММ синтезированных ПАПЭ сравнительно невелики и находятся в той области, где T_c зависят от ММ полимеров.

Температура начала деструкции синтезированных ПАПЭ (воздух, $\Delta T = 10$ К/мин) лежит в пределах 360–420°C, а температура 10%-ной потери массы – в интервале 420–470°C.

Большие интервалы между температурами размягчения и деструкции, а также хорошая рас-

творимость ПАПЭ в широком наборе органических растворителей определяют улучшенную перерабатываемость синтезированных ПАПЭ в изделия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 3,5-динитродифенилсульфона

Смесь 0.03 моля 3,5-динитродифенилсульфида [20], 10.2 мл 35%-ной H_2O_2 и 70 мл ледяной уксусной кислоты кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч, после чего реакционную смесь охлаждали, осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.71 (м) (3H), 8.28 (д) (2H, $^3J = 8.1$ Гц), 8.95 (д) (2H, $^4J = 2.3$ Гц), 9.01 (д) (1H, $^4J = 2.3$ Гц).

Получение 3-нитро-5-феноксидифенилсульфона

К смеси 2.35 г (0.025 моля) фенола, 3.45 г (0.025 моля) K_2CO_3 и 15 мл МП приливали раствор 7.7 г (0.025 моля) 3,5-динитродифенилсульфона в 10 мл МП. Смесь перемешивали в течение 6 ч при 80°C, выливали в 120 мл холодной воды, осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7.20 (д) (2H, $^3J = 8.1$ Гц), 7.31 (м) (1H), 7.50 (м) (2H), 7.68 (м) (3H), 7.86 (д) (1H, $^4J = 2.3$ Гц), 8.09 (д) (2H, $^3J = 7.9$ Гц), 8.20 (д) (1H, $^4J = 2.2$ Гц).

Получение 3,5-дифеноксидифенилсульфона

3,5-Дифеноксидифенилсульфон получали аналогично 3-нитро-5-феноксидифенилсульфону. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при 150°C, а далее обрабатывали как и 3-нитро-5-феноксидифенилсульфон.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6.78 (д) (1H, $^4J = 2.0$ Гц), 7.14 (м) (8H), 7.422 (м) (4H), 7.64 (м) (3H), 7.91 (д) (2H, $^3J = 8.1$ Гц).

Синтез полиэфиров

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, ловушкой Дина–Старка, обратным холодильником и вводом для газа, загружали 3.25 ммоль 3,5-динитродифенилсульфона, 3.25 ммоль бисфенола, 9.75 ммоль K_2CO_3 , 10 мл МП и 10 мл

толуола. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до начала отгона азеотропной смеси толуола с водой. Затем смесь нагревали до 165°C в течение 3 ч до полного удаления воды и толуола, после чего температуру поднимали до 180°C и перемешивали при этой температуре в течение 10 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры ее медленно выливали в 300 мл дистиллированной воды, получая осадок полимера. Выход 86–90%. Полученный полимер переосаждали из хлороформа в метанол, фильтровали и сушили в вакууме. Свойства полученных полимеров представлены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maiti S., Mandal B. // Prog. Polym. Sci. 1986. V. 26. P. 111.
2. Русанов А.Л., Саркисян Г.В., Кеитов М.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 44. № 1. С. 27.
3. Radlmann E., Schmidt W., Nischk G. E. // Makromol. Chem. 1969. B. 130. S. 45.
4. Takekoshi T. // Polym. J. 1987. V. 19. P. 191.
5. Русанов А.Л., Такекоши Т. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1449.
6. Takekoshi T., Wirth J.C., Heath D.R., Kochanowski J.E., Manello J.S., Webber M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1980. V. 18. № 10. P. 3069.
7. Carter K.R., Kim S.Y., Labadie J.W. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 415.
8. Labadie J.W., Hedrick J.L. // Macromol. Symp. 1992. V. 54–55. № 2. P. 313.
9. Park S.K., Kim S.Y. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 10. P. 3385.
10. Kim Y.J., Chung L.S., Kim S.Y. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 11. P. 3809.
11. Lee M.S., Kim S.Y. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 14. P. 5844.
12. Markezich R.L., Zamek O.S. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 21. P. 3431.
13. Markezich R.L., Zamek O.S., Donahue P.E., Williams F.J. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 21. P. 3435.
14. Katis S., Himmelberg P., Williams J., Abdellatif M., Fossum E. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 23. P. 7909.
15. Русанов А.Л., Комарова Л.Г., Лихачев Д.Ю., Тартаковский В.А., Шевелев С.А. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 10. С. 1011.

16. Rusanov A.L., Komarova L.G., Tartakovskiy V.A., Shevelev S.A. // *Recent Progress in Polycondensation* / Ed. by Matsumoto T. Trivandrum: Research Signpost, 2002. P. 117.
17. Hawker C.J., Chu F. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 12. P. 4370.
18. Himmelberg P., Fossum E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 11. P. 3178.
19. Серушкина О.В., Дутов М.Д., Сапожников О.Ю., Уграк Б.И., Шевелев С.А. // *Журн. орган. химии*. 2002. Т. 38. № 12. С. 1819.
20. Garner W.E., Alberney C.L. // *Proc. Roy. Soc.* 1921. V. 99. P. 213.
21. Vaeckman B.O., Bengton E., Billingson N., Person K.J. Pat. 303503 Germany. 1981.
22. Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 12. С. 2528.
23. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
24. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. *Компьютерное материаловедение полимеров. Атомно-молекулярный уровень*. М.: Научный мир, 1999. Т. 1. С. 514.

Aromatic Polyethers Based on 3,5-Dinitrodiphenylsulfone

A. L. Rusanov^a, L. G. Komarova^a, M. P. Prigozhina^a, A. A. Askadskii^a,
S. A. Shevelev^b, M. D. Dutov^b, O. V. Serushkina^b,
V. Yu. Voytekunas^c, and M. J. M. Abadie^c

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

^c Universite Montpellier 2, S. T. L., Place Eugene Bataillon, 34095
Montpellier Cedex 5, France
e-mail: komarova@ineos.ac.ru

Abstract—Aromatic polyethers with phenylsulfone side groups were obtained via the reaction of aromatic nucleophile substitution using 3,5-dinitrodiphenylsulfone as an electrophilic monomer activated by *meta*-substituents. The polymers are characterized by solubility in a variety of organic solvents and by large intervals between the softening and thermal degradation temperatures, properties that determine their improved processability into articles.

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 4, с. 565–578

СИНТЕЗ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.39

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИТИБЕНЗОАТОВ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ¹

© 2008 г. Е. В. Черникова, А. В. Тарасенко, Е. С. Гарина, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 30.05.2007 г.

Принята в печать 12.09.2007 г.

Изучена псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в массе в присутствии в качестве агентов обратимой передачи цепи дитиобензоатов с различными уходящими группами. Показано, что полимеризация протекает в условиях низкой стационарной концентрации радикальных интермедиатов, что приводит к быстрому установлению постоянной скорости процесса уже на начальных конверсиях. Замедление полимеризации, наблюдаемое при высоких концентрациях агентов обратимой передачи цепи, связано, по-видимому, с протеканием реакций обрыва с участием интермедиатов, что подтверждено на модельной реакции. Автоускорение полимеризации подавляется при увеличении концентрации агентов обратимой передачи цепи. Предложен эффективный способ синтеза узкодисперсного ПММА с контролируемой молекулярной массой.

ВВЕДЕНИЕ

Для контролируемого синтеза полимеров в настоящее время активно используют процесс псевдоживой радикальной полимеризации, протекающей по механизму обратимой передачи цепи – **ОПЦ** (в русскоязычной литературе аббревиатура ОПЦ, по аналогии с английской аббревиатурой RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer), используется для обозначения как процесса, так и самого агента обратимой передачи цепи) [1–6]. Большинство работ в этом направлении посвящено исследованию мономеров винилового ряда, та-

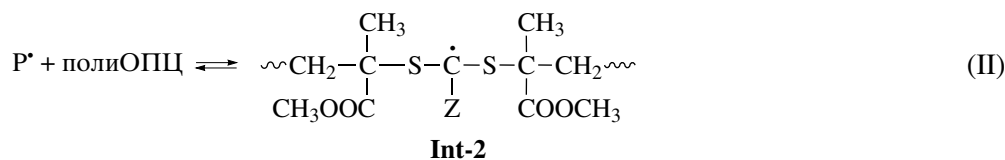
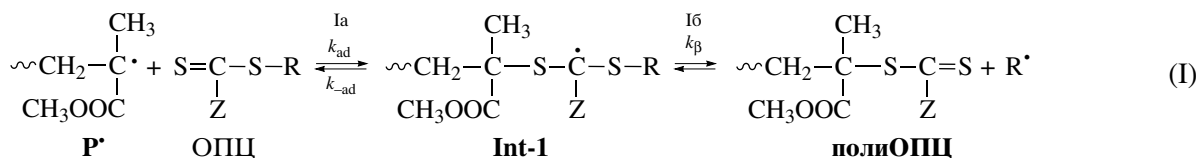
ких как стирол и производные акриловой кислоты [1–3]; данных об ОПЦ-полимеризации метакрилатов, и в частности ММА, существенно меньше [4, 5]. Одной из основных проблем в ОПЦ-полимеризации ММА (в отличие от полимеризации виниловых мономеров) является трудность подбора ОПЦ-агентов, в присутствии которых можно эффективно провести управляемый синтез ПММА [4]. Так, в полимеризации стирола высокой активностью в качестве ОПЦ-агентов обладают дитиобензоаты (Ph-C(=S)-S-R) с уходящими группами R ($-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C(=O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ и т.д.) [3]. При по-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069).

E-mail: chernikova_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

лимеризации ММА из перечисленных выше дитио-бензоатов относительно активными оказались только соединения с $R = -C(CH_3)_2C_6H_5$, $-C(CH_3)_2CN$, $-C(CH_3)_2C_6H_4Cl$ и $-C(CH_3)(CN)CH_2CH_2CH_2OH$ [4].

Согласно ОПЦ-механизму [7], кинетическая схема классической радикальной полимеризации дополняется обязательными специфическими стадиями передачи цепи (реакции (I) и (II)).



Первая стадия реакции (I) передачи цепи в ОПЦ-полимеризации состоит в присоединении полимерного (олигомерного) радикала роста P^* к ОПЦ-агенту с образованием радикального интермедиата Int-1 (реакция (Ia)). Этот процесс обратим, но только частично, поскольку существует и другой путь (Iб) распада Int-1 – с отрывом уходящей группы в виде радикала R^* и образованием нового ОПЦ-агента (полиОПЦ), содержащего полимерный заместитель R. Процесс (Iб), вообще говоря, обратим, но в реальном процессе равновесие смещено вправо, так как радикал R^* в присутствии мономера необратимо присоединяется к нему (реакция (I')) и начинает новую цепь. Наличие этой стадии приводит к тому, что Int-1 постепенно и необратимо расходуется, переходя в Int-2 (реакция (II)).

Эффективность исходного ОПЦ-агента определяется соотношением скоростей двух процессов Ia и Ib распада Int-1. Чем легче при полимеризации мономера отщепляется уходящая группа R, тем эффективнее данный ОПЦ-агент в псевдоживой полимеризации мономера; чем активнее радикал роста, тем менее вероятен его отрыв от Int-1 и сильнее равновесие сдвинуто влево, т.е. в сторону возврата к исходному ОПЦ-агенту (в предельном случае вместо ОПЦ-полимеризации

мы будем наблюдать обычную радикальную полимеризацию). Это обстоятельство и объясняет трудность подбора ОПЦ-агентов для полимеризации таких мономеров, как метакрилаты или винилацетат; наоборот, стирол, радикал роста которого относительно малоактивен из-за значительного сопряжения с заместителем, полимеризуется по псевдоживому механизму с большим числом ОПЦ-агентов различной природы².

Естественно, что все сказанное относится лишь к исходному ОПЦ-агенту и соответственно к реакциям с участием Int-1. По мере протекания полимеризации исходный ОПЦ-агент расходуется и переходит в полиОПЦ, образующий при реакции с радикалом роста P^* интермедиат Int-2. В его структуре оба заместителя по природе эквивалентны, и любая реакция полиОПЦ с P^* является эффективной. Именно это обстоятельство и

² Кинетика реакций радикального присоединения, как известно, определяется не только идеальной реакционной способностью, но и соотношением полярности реагирующих частиц. Влияние этого фактора на значения кинетических констант элементарных реакций может достигать многих порядков величины. Существенную роль в протекании таких реакций могут играть и стерические препятствия, создаваемые группой R для радикальной атаки. Поэтому априорные предсказания активности ОПЦ-агента в полимеризации данного мономера могут быть достаточно затруднительными.

определяет казавшуюся ранее непонятной более высокую эффективность полимерного ОПЦ-агента по сравнению с исходным [8–10].

Очевидно, что эффективность любых дитиобензоатных ОПЦ-агентов на второй стадии должна быть одинаковой, поскольку свои уходящие группы R, которыми они различаются, ОПЦ-агенты уже потеряли на первом этапе реакции. Но для того, чтобы полиОПЦ в системе начал активно функционировать, должна накопиться по реакции (II) его заметная концентрация, а это в значительной степени зависит от природы уходящей группы R.

Можно предполагать, что оптимальный для синтеза узкодисперсного ПММА методом ОПЦ-полимеризации процесс должен быть двустадийным. На первом этапе условия синтеза подбираются так, чтобы в результате по возможности полно перевести низкомолекулярный ОПЦ-агент в олигомерный по реакции (I) и, выделив его, вести процесс по реакции (II) без осложнений, связанных с наличием “плохой” уходящей группы R.

Цель настоящей работы – исследование кинетических закономерностей ОПЦ-полимеризации ММА в присутствии дитиобензоатов с различными уходящими группами и поиск условий для контролируемого синтеза узкодисперсного ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА перед использованием перегоняли в вакууме. ДАК перекристаллизовывали из метанола. Дитиобензоаты общей формулы $\text{PhC}(=\text{S})-\text{S}-\text{R}$ – бензилдитиобензоат (**БТБ**, $\text{R} = -\text{CH}_2\text{Ph}$), *трет*-бутилдитиобензоат (**ТБТБ**, $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4-S-дитиобензоат 4-цианопентановой кислоты (**ЦКТБ**, $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), циан-*изо*-пропилдитиобензоат (**ЦТБ**, $\text{R} = -\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$) получали³ по известным методикам [11–13].

Для синтеза полиметилметакрилатдитиобензоата (**ПТБ**) в свежеперегнанном ММА растворяли ДАК (10^{-3} моль/л) и ЦКТБ (10^{-1} моль/л). Реакционную смесь заливали в ампулу (~20 мл), дегазировали до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.

³ Синтез ЦТБ и ЦКТБ выполнен Н.А. Сивовым (ИНХС РАН, Москва), которому авторы выражают искреннюю благодарность.

и отпаивали. Ампулу помещали в термостат и нагревали в течение 1.5 ч при 80°C , затем охлаждали в жидком азоте и вскрывали; образовавшийся полимер высаждали в 10-кратный избыток холодного метанола и отфильтровывали. Полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. По данным ГПХ, $M_n = 2.5 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.18$.

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанных количеств ОПЦ-агента и инициатора ДАК (10^{-3} моль/л) в мономере. Растворы заливали в ампулы, и после дегазации путем повторения циклов замораживания–размораживания ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 80°C . Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; конверсию определяли гравиметрически.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при 60 и 80°C . На основании калориметрических данных рассчитывали кинетические параметры полимеризации с использованием программ, разработанных на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова. В расчетах брали значение энтальпии полимеризации $\Delta H = -57.8$ кДж/моль [14].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим и УФ-детекторами и колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор 10^3 , 10^5 Å, и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе “Data Module-730” с использованием калибровки по ПС-стандартам. Пересчет средних ММ от калибровки по ПС-стандартам к ПММА проводили по формуле $M_{\text{ПММА}} = 0.644 M_{\text{ПС}}^{1.019}$ [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Методом ГПХ мы исследовали ММ-характеристики полимеров, полученных полимеризацией ММА при 80°C , инициированной ДАК (10^{-3} моль/л), в присутствии дитиобензоатов в качестве ОПЦ-

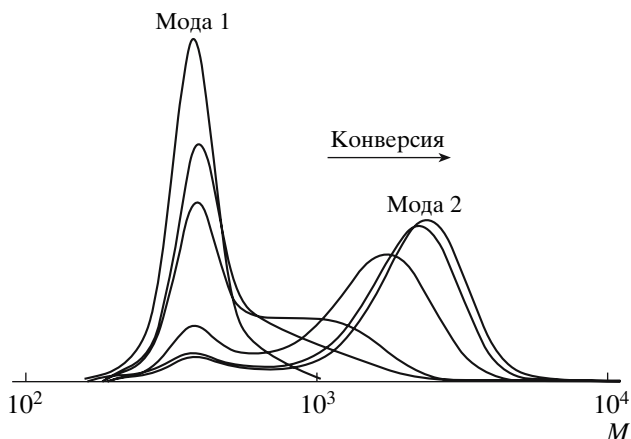


Рис. 1. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые ПММА, полученного при полимеризации MMA в массе при 80°C, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л), в присутствии ЦКТБ (10^{-1} моль/л).

агентов, взятых в одинаковой концентрации (10^{-1} моль/л) и различающихся уходящей группой R.

Оказалось, что полимеры, полученные в присутствии ТБТБ, БТБ, ЦКТБ и ЦТБ, характеризуются бимодальными хроматограммами в широкой области конверсии мономера. Типичные для этих систем ГПХ-кривые ПММА, нормированные к единичной площади, представлены на рис. 1.

Мода 1, находящаяся в низкомолекулярной области хроматограмм, отвечает исходному ОПЦ-агенту; мода 2, лежащая в высокомолекулярной области, – образующемуся ПММА. По ходу процесса площадь моды 1 постепенно уменьшается, но ее положение не изменяется. В то же время площадь моды 2 последовательно возрастает, и с увеличением конверсии мода сдвигается в область высоких ММ, что характерно для псевдоживых радикальных процессов.

Для оценки моментов ММР моды 2, изменяющей свое положение в ходе полимеризации, моды 1 и 2 были графически разделены, а ММ пересчитаны от ПС-стандартов к ПММА. На рис. 2 приведены нормированные хроматограммы, отвечающие “выросшему” ПММА, образующемуся в указанных выше системах. Хроматограммы полимеров, полученных в присутствии ТБТБ (рис. 2а) и БТБ (рис. 2б) на начальных конверсиях, лежат в более высокомолекулярной области, чем хроматограммы ПММА, образующегося в присут-

ствии ЦКТБ (рис. 2в) или ЦТБ (рис. 2г) в аналогичных условиях. Это свидетельствует о разной активности исследованных ОПЦ-агентов в полимеризации MMA (ЦТБ ~ ЦКТБ \gg ТБТБ ~ БТБ).

На рис. 3 показаны зависимости M_n образующегося ПММА от конверсии. Видно, что для всех систем M_n последовательно увеличивается с конверсией, однако темп роста ММ и ее абсолютное значение также зависят от природы уходящей группы в ОПЦ-агенте.

По мере расходования исходного ОПЦ-агента реакция постепенно переходит во вторую стадию, где в отличие от первой процесс обеспечивается полимерным ОПЦ-агентом. Эту стадию можно смоделировать в чистом виде, если из реакционной среды выделить полимер (полиОПЦ) и ввести его в полимеризацию новой порции мономера, содержащего инициатор. Как было отмечено выше, для второй стадии безразлично, какой ОПЦ-агент был использован на первом этапе синтеза полиОПЦ. В настоящей работе мы синтезировали полиОПЦ (ПТБ) полимеризацией MMA в присутствии ЦКТБ и ДАК.

На рис. 2д представлены нормированные ГПХ-кривые ПММА, образующегося при полимеризации MMA в присутствии ПТБ, взятого в той же концентрации (10^{-1} моль/л), что и предыдущие ОПЦ-агенты. В отличие от рассмотренных выше систем уже на ранних конверсиях (~1%) мода 1, отвечающая исходному ПТБ, практически полностью исчезает, и хроматограммы оказываются унимодальными. По ходу процесса они последовательно сдвигаются в область высоких ММ. Таким образом, полимерный ОПЦ-агент ПТБ действительно гораздо более активен, чем низкомолекулярные ОПЦ-агенты, использованные в настоящей работе.

Активность ОПЦ-агента в полимеризации определяется величиной его константы передачи цепи $S_{tr} = k_{tr}/k_p$, где k_{tr} и k_p – константы скорости реакций передачи и роста цепи соответственно. Для реакции (I), являющейся сложным многоступенчатым процессом, константа скорости k_{tr} является эффективной величиной, зависящей от соответствующих элементарных констант, и определяется выражением

$$k_{tr} = k_{ad} \frac{k_{\beta}}{k_{-ad} + k_{\beta}}$$

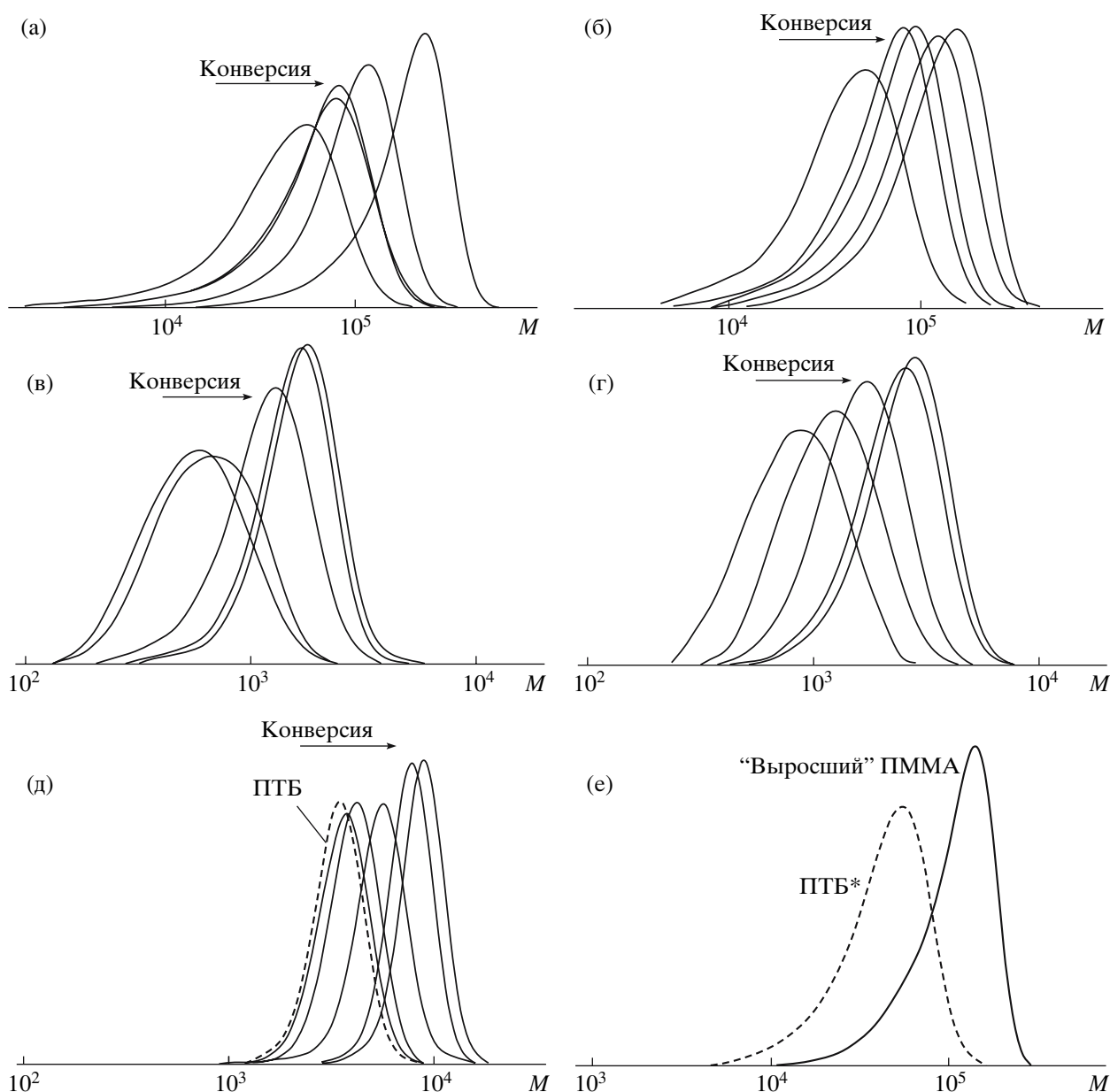


Рис. 2. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые «выросшего» ПММА, полученного при полимеризации ММА в массе при 80°C, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л), в присутствии ТБТБ (а), БТБ (б), ЦКТБ (в), ЦТБ (г) и ПТБ (д) ($[ОПЦ]_0 = 10^{-1}$ моль/л); ПТБ* ($M_n = 2.7 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.48$, $[ПТБ^*] = 10^{-2}$ моль/л) (е).

Здесь k_{ad} – константа скорости присоединения макрорадикала к ОПЦ-агенту, k_b и k_{-ad} – константы реакции распада интермедиата [16].

Для оценки C_{tr} используют различные подходы. В случае малоактивного ОПЦ-агента на начальных конверсиях, когда расходом ОПЦ-агента и мономера M можно пренебречь, применяют метод Майо [17]. Для активного ОПЦ-агента величину C_{tr} оценивают по методу Чонга [16].

В общем случае для активного ОПЦ-агента ($C_{tr} \gg 1$) зависимость M_n от конверсии определяется выражением [18]

$$M_n^{теор} = M_{ОПЦ} + \frac{q[M]_0}{[ОПЦ]_0 + [ДАК]_0(1 - e^{-k_i t})} M_M, \quad (1)$$

где q – конверсия мономера, $M_{ОПЦ}$, M_M – молекулярная масса ОПЦ-агента и мономера, $[M]_0$, $[ОПЦ]_0$ и $[ДАК]_0$ – начальные концентрации мо-

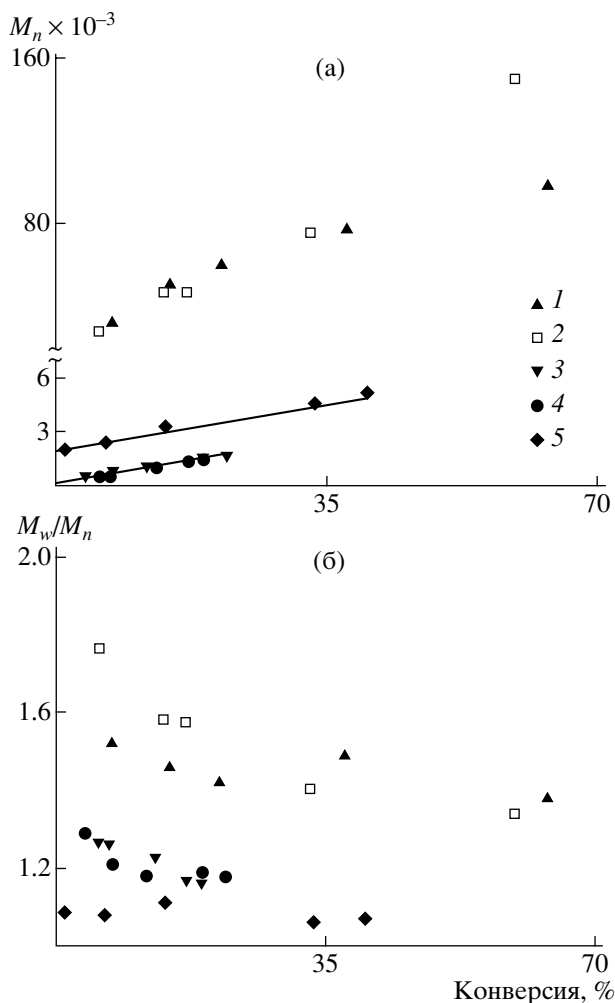


Рис. 3. Зависимость M_n (а) и M_w/M_n (б) от конверсии мономера при полимеризации ММА в массе при 80°C , инициируемой ДАК, в присутствии БТБ (1), ТБТБ (2), ЦКТБ (3), ЦТБ (4) и ПТБ (5). $[\text{ОПЦ}]_0 = 10^{-1}$, $[\text{ДАК}]_0 = 10^{-3}$ моль/л.

номера, ОПЦ-агента и инициатора соответственно, k_i – константа скорости распада ДАК, t – время полимеризации.

Если образованием цепей от распада ДАК можно пренебречь (при $[\text{ДАК}]_0 \ll [\text{ОПЦ}]_0$ или в

Таблица 1. Значения C_{tr} для дитиобензоатов с различными уходящими группами

ОПЦ-агент	Уходящая группа	C_{tr}
БТБ	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	0.2
ТБТБ	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.7
ЦКТБ	$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	40
ЦТБ	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	>50
ПТБ	$-\text{ПММА}$	>300

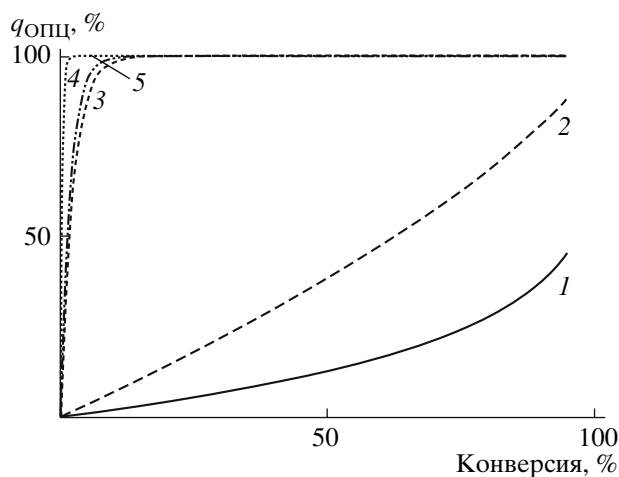


Рис. 4. Зависимость конверсии ОПЦ-агента от конверсии мономера для БТБ (1), ТБТБ (2), ЦКТБ (3), ЦТБ (4) и ПТБ (5).

условиях медленного распада инициатора, когда $\tau_{1/2, \text{ДАК}} \gg t$), это выражение упрощается:

$$M_n^{\text{теор}} = M_{\text{ОПЦ}} + \frac{q[\text{M}]_0}{[\text{ОПЦ}]_0} M_{\text{M}} \quad (2)$$

Экспериментальные значения M_n полимеров, полученных в присутствии ЦКТБ, ЦТБ и ПТБ, хорошо описываются теоретическими зависимостями, рассчитанными по уравнению (2) (рис. 3а, прямые линии), т.е. для них выполняется условие $C_{tr} \gg 1$. В то же время экспериментальные значения M_n полимеров, полученных в присутствии ТБТБ и БТБ, многократно превышают теоретические значения, рассчитанные по уравнению (2), т.е. для них характерны низкие значения C_{tr} ($C_{tr} < 1$).

На основании полученных экспериментальных данных, используя метод Майо [17] для систем, содержащих ТБТБ и БТБ, и метод Чонга [16], подробно описанный нами в работе [18], для систем, содержащих ЦКТБ, ЦТБ и ПТБ, мы оценили значения⁴ C_{tr} для каждого из указанных ОПЦ-агентов, которые представлены в табл. 1. Видно, что наиболее активным ОПЦ-агентом, как и ожидалось, является ПТБ. Используя полученные значения C_{tr} , мы построили зависимость

⁴ Полученные результаты коррелируют с литературными данными об активности изученных ОПЦ-агентов в полимеризации ММА [4, 5, 19], но не всегда совпадают с ними. Причины этих расхождений мы здесь не обсуждаем.

конверсии $q_{\text{ОПЦ}}$ ОПЦ-агента от конверсии мономера q [16]

$$q_{\text{ОПЦ}} = 1 - (1 - q)^{C_{\text{tr}}}$$

Как видно из рис. 4, в системах, содержащих ЦКТБ и ЦТБ, ОПЦ-агенты практически полностью расходуются к конверсии мономера ~15–20%, т.е. концентрация “живых” цепей относительно быстро становится практически равной исходной концентрации ОПЦ-агента. Напротив, в системах с БТБ и ТБТБ наблюдается медленный расход ОПЦ-агентов, а концентрация “живых” цепей даже на предельных конверсиях оказывается существенно меньшей по сравнению с концентрацией исходного ОПЦ-агента. Следствием этого являются высокие значения M_n и более резкий темп конверсионного роста ММ.

Очевидно, что значение коэффициента полидисперсности M_w/M_n и характер его изменения с конверсией также определяются активностью ОПЦ-агента: чем выше величина C_{tr} , тем ниже значение M_w/M_n [4]. На рис. 3б видно, что для полимеров, полученных в присутствии ТБТБ и БТБ, значения M_w/M_n достаточно высоки: в ходе процесса по мере перехода от стадии (I) к стадии (II) они снижаются от 1.6–1.8 до ~1.4; для более активных ОПЦ-агентов ЦКТБ и ЦТБ значения M_w/M_n заметно ниже, и они уменьшаются в ходе процесса от ~1.3 до ~1.2. При использовании полимерного ОПЦ-агента (ПТБ) значение M_w/M_n практически не изменяется в ходе полимеризации и составляет ~1.1, что подтверждает сделанный ранее вывод о наибольшей его активности в полимеризации ММА. Если синтез ПТБ проводить двустадийно в присутствии БТБ или ТБТБ, т.е. малоактивных ОПЦ-агентов, и далее вводить его вместе с ДАК в полимеризацию свежей порции мономера, то и в этом случае удастся получить относительно узкодисперсный ПММА (рис. 2е).

Кинетика полимеризации

Радикальные интермедиаты Int-1 и Int-2, образующиеся в ходе ОПЦ-полимеризации, существенно менее реакционноспособны, чем радикалы роста цепи. Поэтому во многих случаях стационарная концентрация интермедиатов оказывается гораздо выше, чем концентрация макрорадикалов, и их удается прямо наблюдать методом ЭПР. Дан-

ный факт очень существен, поскольку концентрация интермедиатов в значительной степени определяет особенности кинетики ОПЦ-полимеризации.

В начале процесса образование радикального интермедиата Int-1 происходит за счет связывания части олигомерных радикалов роста с ОПЦ-агентом: уменьшение их концентрации неизбежно приводит к уменьшению скорости полимеризации на начальном участке [20, 21]. По мере накопления Int-1 повышается и скорость его эффективного распада (реакция (1б)), что приводит к образованию полимерного ОПЦ-агента и высвобождению активных радикалов; скорость полимеризации при этом увеличивается. Чем более стабильным является образующийся интермедиат Int-1, тем выше его стационарная концентрация и тем ниже скорость полимеризации на начальном участке; кинетические кривые при этом носят отчетливый S-образный характер. Когда скорости захвата и высвобождения радикалов роста сравниваются, реакция переходит в стационарный режим, в котором скорость ОПЦ-полимеризации должна приближаться к скорости обычной радикальной полимеризации в тех же условиях.

Проведенные нами исследования в согласии с литературными данными [22] показали, что при ОПЦ-полимеризации ММА в присутствии дитиобензоатов стационарная концентрация Int-1 и Int-2 ниже порога чувствительности радиоспектрометра ЭПР, т.е. существенно ниже 10^{-7} моль/л. Те же ОПЦ-агенты с другими мономерами (акрилаты, стирол) образуют интермедиаты (особенно Int-2), четко фиксируемые методом ЭПР.

Кинетические закономерности ОПЦ-полимеризации ММА в литературе практически не описаны; можно предполагать, что вследствие низкой стационарной концентрации интермедиатов кинетика процесса, по крайней мере на начальных конверсиях, в соответствии со сказанным выше не должна отличаться от закономерностей классической радикальной полимеризации [23].

Кинетика полимеризации в присутствии низкомолекулярных ОПЦ-агентов. На рис. 5 приведены начальные участки кинетических кривых, полученных при полимеризации ММА, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л) в присутствии неактивного (ТБТБ) и активного (ЦКТБ) ОПЦ-аген-

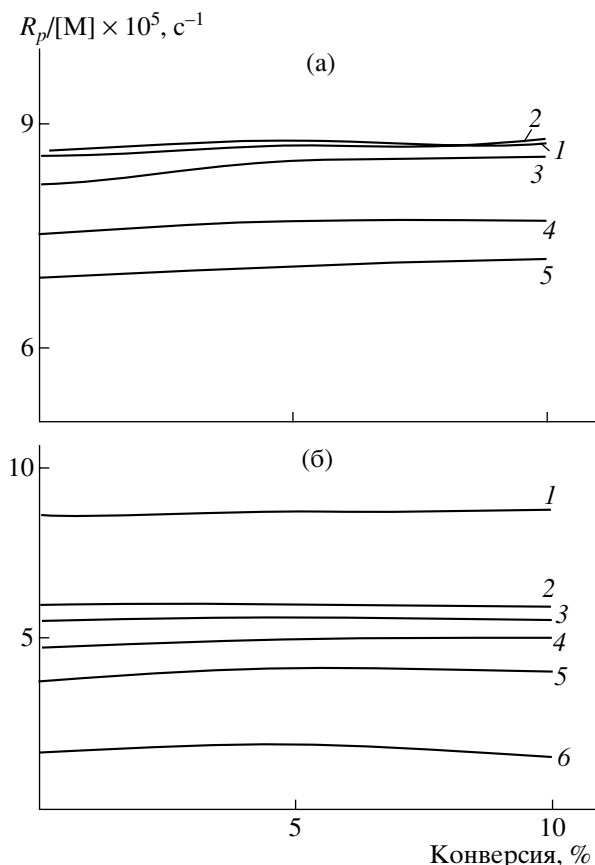


Рис. 5. Начальные участки зависимости приведенной скорости ($R_p/[M]$) от конверсии при полимеризации ММА при 80°C в присутствии ДАК (10^{-3} моль/л) и различной концентрации ТБТБ (а) и ЦКТБ (б). а: $[\text{ТБТБ}]_0 = 0$ (1), 3×10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-2} (4) и 1.2×10^{-1} моль/л (5); б: $[\text{ЦКТБ}]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 3×10^{-2} (5) и 10^{-1} моль/л (6).

тов. Для сравнения даны кинетические кривые классической радикальной полимеризации ММА в отсутствие ОПЦ-агента (рис. 5а, кривая 1; рис. 5б, кривая 1). Видно, что во всех системах

приведенная скорость ($R_p/[M]$) практически сразу достигает своего стационарного значения. При этом начальная скорость полимеризации слабо зависит от концентрации ОПЦ-агента: независимо от активности ОПЦ-агента при повышении его концентрации в 100 раз начальная приведенная скорость снижается не более чем в ~ 1.5 раза. Аналогичные закономерности были получены и для полимеризации ММА в присутствии БТБ и ЦТБ. Эти результаты естественно согласуются с отмеченной выше низкой концентрацией интермедиатов.

Поскольку введение ОПЦ-агента при полимеризации ММА практически не влияет на скорость процесса и, следовательно, на концентрацию макрорадикалов по сравнению с классической радикальной полимеризацией, можно ожидать, что при проведении полимеризации в массе при относительно низких концентрациях ОПЦ-агента (т.е. в условиях образования высокомолекулярного ПММА) на глубоких конверсиях будет наблюдаться гель-эффект. На рис. 6 представлены зависимости приведенной скорости полимеризации от конверсии для всех изученных систем. Как мы и ожидали, в области глубоких конверсий происходит заметное автоускорение реакции.

В случае малоактивных ОПЦ-агентов БТБ и ТБТБ для подавления гель-эффекта нужны их достаточно высокие концентрации – около 3×10^{-2} моль/л. Естественно, что наличие гель-эффекта приводит к существенному уширению ММР (табл. 2). Однако даже при самой низкой концентрации (1×10^{-3} моль/л) малоактивного ОПЦ-агента БТБ, т.е. в самых неблагоприятных условиях, значение M_w/M_n образующегося на предельных конверсиях ПММА остается заметно бо-

Таблица 2. Влияние природы ОПЦ-агента и его концентрации на величину гель-эффекта $(R_p/[M])_{\text{max}}/(R_p/[M])_0$ и ММ-характеристики образующегося ПММА

ОПЦ-агент	$[\text{ОПЦ}] \times 10^3$, моль/л	$(R_p/[M])_{\text{max}}/(R_p/[M])_0$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
БТБ	1	31	580	1.78
	10	17	550	1.56
	100	2	98	1.36
ПТБ	1	21	530	1.65
	10	4	112	1.33
	100	1	5	1.11

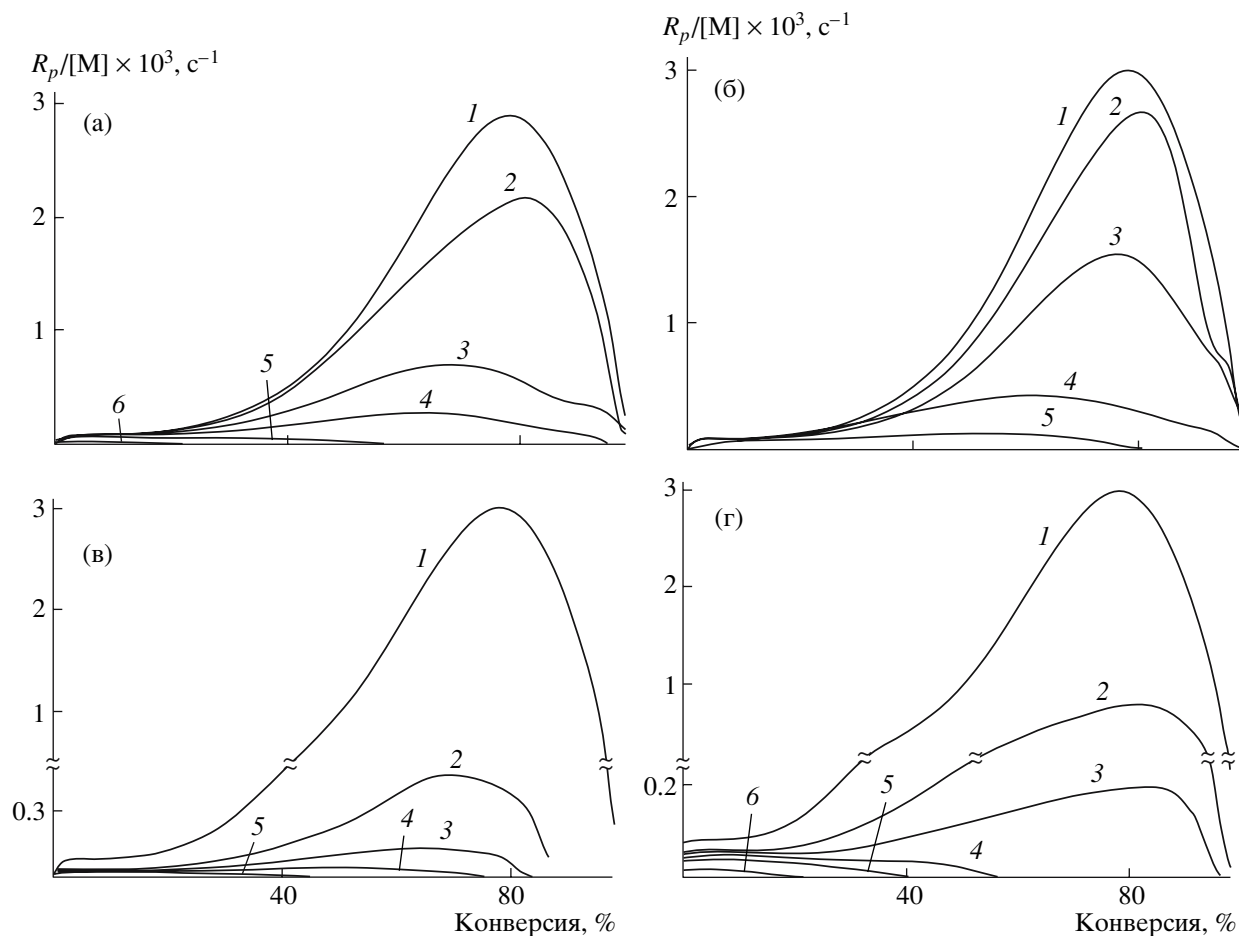


Рис. 6. Зависимость приведенной скорости ($R_p/[M]$) от конверсии при полимеризации ММА при 80°C в присутствии ДАК (10^{-3} моль/л) и разной концентрации БТБ (а), ТБТБ (б), ЦТБ (в) и ЦКТБ (г). а: $[\text{БТБ}]_0 = 0$ (1), 1×10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-2} (4), 1×10^{-1} (5) и 3×10^{-1} моль/л (6); б: $[\text{ТБТБ}]_0 = 0$ (1), 1×10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 3×10^{-2} (4) и 1×10^{-1} моль/л (5); в: $[\text{ЦТБ}]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 10^{-2} (4) и 3×10^{-2} моль/л (5); г: $[\text{ЦКТБ}]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 3×10^{-2} (5) и 10^{-1} моль/л (6).

лее низким ($M_w/M_n \sim 1.78$), чем при полимеризации ММА в отсутствие ОПЦ-агента ($M_w/M_n > 3-5$).

При использовании активных ОПЦ-агентов ЦТБ и ЦКТБ подавление автоускорения происходит при значительно более низких концентрациях передатчика ($\sim 3 \times 10^{-3}$ моль/л, рис. 6в, 6г). Эти ОПЦ-агенты в отличие от ТБТБ и БТБ относительно быстро расходуются по ходу процесса, и реально полимеризация происходит в присутствии полимерного ОПЦ-агента ПТБ (см. ниже).

Кинетика полимеризации в присутствии полимерного ОПЦ-агента. На рис. 7 представлены зависимости приведенной скорости от конверсии на начальном участке и во всем интервале конверсий при 60 и 80°C , полученные при полимеризации ММА, инициированной ДАК, в присутствии

ПТБ. Из рис. 8а и 8б следует, что независимо от температуры стационарная концентрация макро-радикалов в исследованных системах устанавливается так же быстро, как и в случае низкомолекулярных ОПЦ-агентов (рис. 6). В присутствии полиОПЦ, как и в случае активных низкомолекулярных ОПЦ-агентов, заметный гель-эффект проявляется только при низких концентрациях передатчика (табл. 2). Поэтому ММР полимера в данном случае существенно уже, чем в присутствии малоактивных ОПЦ-агентов. Причина различия во влиянии активных и неактивных ОПЦ-агентов, взятых в одинаковой концентрации, на величину гель-эффекта (отношение максимальной приведенной скорости полимеризации к начальной $(R_p/[M])_{\text{max}}/(R_p/[M])_0$) заключается в том, что в присутствии активных ОПЦ-агентов обра-

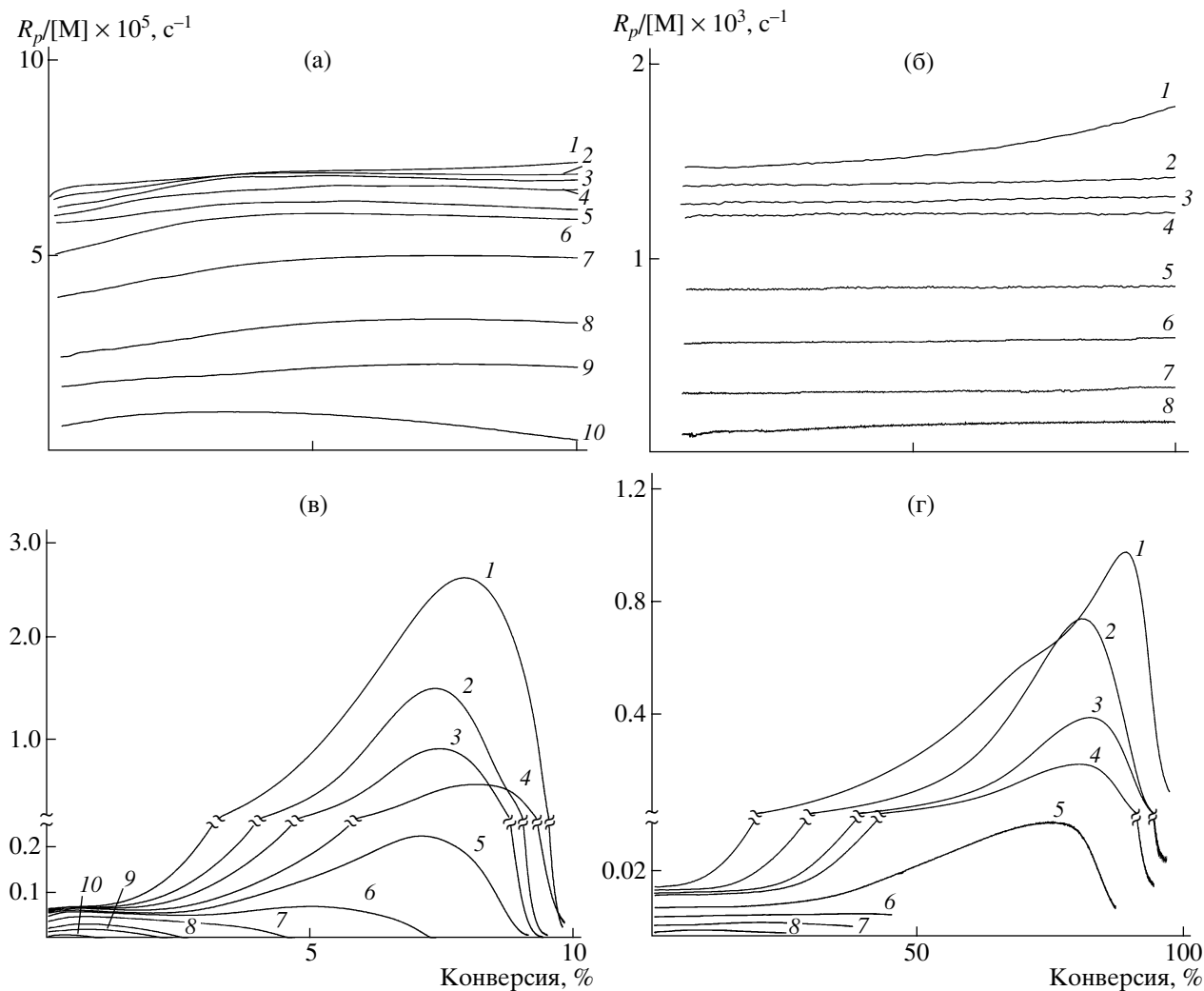


Рис. 7. Зависимость приведенной скорости ($R_p/[M]$) от конверсии на начальной стадии (а, б) и во всей области конверсий (в, г) при полимеризации ММА в присутствии ДАК (10^{-3} моль/л) и разной концентрации ПТБ. а, в: при 80°C $[\text{ПТБ}]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 3×10^{-3} (3), 6×10^{-3} (4), 10^{-2} (5), 2×10^{-2} (6), 4×10^{-2} (7), 6×10^{-2} (8), 8×10^{-2} (9) и 10^{-1} моль/л (10); б, г: при 60°C $[\text{ПТБ}]_0 = 0$ (1), 10^{-3} (2), 6×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 4×10^{-2} (5), 6×10^{-2} (6), 8×10^{-2} (7) и 10^{-1} моль/л (8).

зуется полимер с более низкой ММ (табл. 2), соответственно вязкость полимеризата в таком случае существенно меньше.

Ранее мы показали [18, 20, 23], что образование радикальных интермедиатов может влиять на скорость полимеризации не только на начальных этапах процесса, но и на заключительных стадиях. Это связано с появлением в системе дополнительных реакций обрыва с участием радикальных интермедиатов, вклад которых в кинетику процесса тем больше, чем выше их стационарная концентрация. Хотя, как было отмечено выше, стационарная концентрация интермедиатов не-

лика, понижение начальной⁵ скорости полимеризации, более заметное при высоких концентрациях ПТБ, позволяет предположить, что подобные реакции обрыва все же могут иметь место.

Для проверки этого предположения мы обработали полученные экспериментальные данные,

⁵ Напомним, что начальный период полимеризации в присутствии полимерного ОПЦ-агента соответствует второй стадии полимеризации в присутствии низкомолекулярного передатчика, когда он уже полностью превратился в полиОПЦ. Поэтому все сказанное ниже о кинетике процесса в присутствии ПТБ полностью относится (во всяком случае качественно) и к полимеризации в присутствии активных ОПЦ-агентов при высоких конверсиях.

используя кинетическую модель Фукуды, учитывая протекание перекрестного обрыва макрорадикалов с интермедиатами и квадратичного обрыва интермедиатов [24]. Согласно модели, скорость ОПЦ-полимеризации описывается уравнением

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 2\frac{k_t'}{k_t}K[\text{ОПЦ}]_0 + \frac{k_t''}{k_t}K^2[\text{ОПЦ}]_0^2, \quad (3)$$

где $R_{p,0}$ и R_p – скорость полимеризации в отсутствие и в присутствии ОПЦ-агента, k_t , k_t' , k_t'' – константы скорости реакции обрыва между макрорадикалами, макрорадикалом и интермедиатом, двумя интермедиатами соответственно, K – константа равновесия реакции (II), $[\text{ОПЦ}]_0$ – начальная концентрация ОПЦ-агента. На рис. 8 приведена зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от $[\text{ПТБ}]_0$.

Оказалось, что при $[\text{ПТБ}]_0$ ниже 0.04–0.06 моль/л полученные результаты хорошо описываются в рамках модели Фукуды; с учетом найденных значений коэффициентов уравнение (3) запишется в виде

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 104 [\text{ОПЦ}]_0 + 1200 [\text{ОПЦ}]_0^2$$

(при 60°C)

$$\left(\frac{R_{p,0}}{R_p}\right)^2 = 1 + 27 [\text{ОПЦ}]_0 + 100 [\text{ОПЦ}]_0^2$$

(при 80°C)

При более высоких концентрациях ОПЦ-агента резко возрастают значения $(R_{p,0}/R_p)^2$. На наш взгляд, может существовать несколько причин для объяснения данной аномалии в этой области концентраций ОПЦ-агента (0.06–0.1 моль/л). Как показали квантово-химические расчеты для стирола, акрилатов и ММА [25], значение константы равновесия K на ранних стадиях процесса в условиях, когда образуется олигомерный продукт со степенями полимеризации 1–5 (что в условиях нашего эксперимента отвечает использованию высоких концентраций ОПЦ-агента), может уменьшаться на несколько порядков. Кроме того, недавно было установлено, что для полимеризации ММА константа скорости квадратичного обрыва

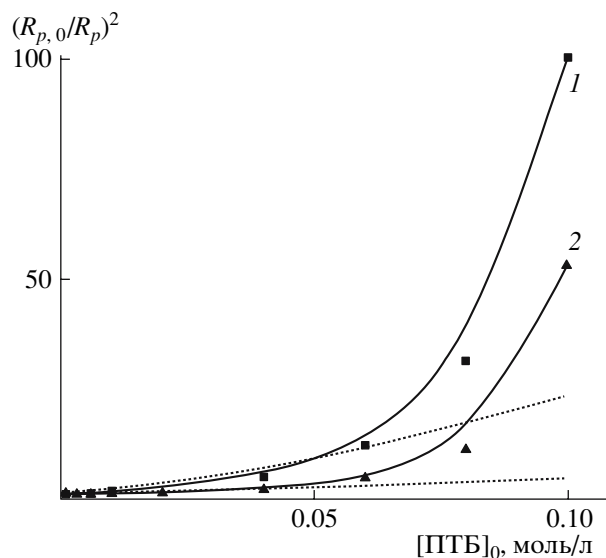


Рис. 8. Зависимость $(R_{p,0}/R_p)^2$ от начальной концентрации ПТБ в координатах уравнения (3) для системы ММА–ДАК–ПТБ при 60 (1) и 80°C (2).

макрорадикалов сильно зависит от длины цепи: при степени полимеризации $i < 100$ она снижается пропорционально $i^{-0.65}$, а при более высоких значениях i – пропорционально $i^{-0.23}$ [26]. Таким образом, в уравнении (3) мы получаем дополнительно две переменные величины, которые заметным образом изменяются при высоких концентрациях ОПЦ-агента, – k_t и K . При этом характер зависимости k_t' и k_t'' от длины цепи неизвестен, но можно предполагать, что для стерически затрудненных радикальных интермедиатов характер зависимости более слабый, чем при обрыве линейных макрорадикалов. В общем случае мы получаем четыре переменные в уравнении (3); следствием разного характера изменения приведенных величин от длины цепи и может явиться рост значений $(R_{p,0}/R_p)^2$ при увеличении $[\text{ОПЦ}]_0$.

Нетрудно оценить, что в области концентраций $[\text{ПТБ}]_0 < 0.01$ моль/л свой вклад в уменьшение скорости полимеризации вносят оба механизма гибели интермедиатов. При понижении температуры стабильность интермедиатов, как показали многочисленные исследования, повышается [27]. В результате роль данных реакций обрыва возрастает, что приводит к дополнительному снижению скорости полимеризации.

Чтобы подтвердить возможность протекания реакций обрыва с участием интермедиатов при

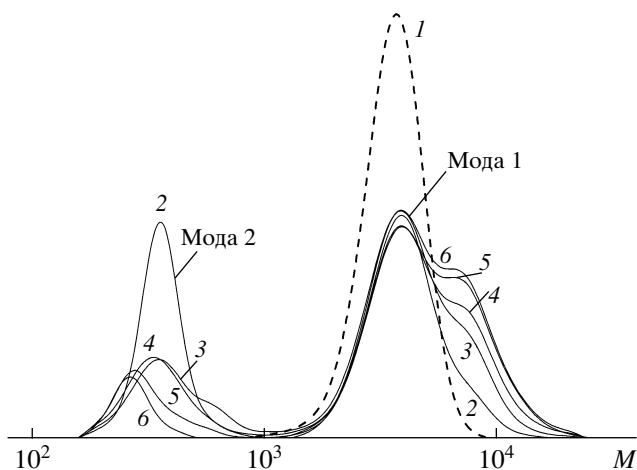
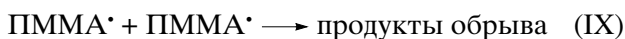
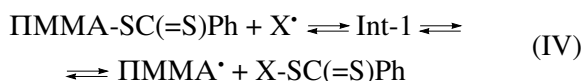


Рис. 9. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые ПММА, полученного после нагревания ПТБ с ДАК (10^{-1} моль/л) в бензоле при 80°C . Для сравнения приведена ГПХ-кривая исходного ПТБ (1). $[\text{ПТБ}]_0 = 10^{-3}$ (2), 5×10^{-3} (3), 10^{-2} (4), 5×10^{-2} (5) и 10^{-1} моль/л (6).

полимеризации ММА, мы провели модельный эксперимент. ПТБ нагревали в бензоле в присутствии инициатора ДАК (10^{-1} моль/л) при 80°C в течение 2 ч, при этом варьировали начальную концентрацию ПТБ (10^{-3} – 10^{-1} моль/л). На рис. 9 приведены хроматограммы исходного ПТБ и продуктов реакции. Видно, что в ходе нагревания образуются продукты, хроматограммы которых бимодальны. При повышении концентрации ПТБ на исходной моде 1 появляется и увеличивается по площади высокомолекулярное плечо, в то время как площадь моды 2 уменьшается.

Рассмотрим возможные реакции, протекающие в отсутствие мономера в данной системе:



Очевидно, что при нагревании исходного ПТБ с инициатором в бензоле в результате реакций обрыва с участием макрорадикалов и интермедиатов (VI), (VIII), (IX) (если они имеют место) в реакционной системе должны появиться продукты с более высокой ММ, чем в исходном ПТБ. Естественно ожидать, что ММ этих продуктов в отсутствие полимеризации должна в 2–3 раза (в зависимости от того, какие реакции гибели преобладают) превышать ММ исходного ПТБ и не должна зависеть от его концентрации. Скорость реакций обрыва с участием интермедиатов с повышением концентрации ПТБ должна расти, и следовательно, должно увеличиваться количество продуктов таких реакций. Действительно, основной моде 1 отвечают непрореагировавший за 2 ч исходный ПТБ и ПММА, содержащий на конце цепи циан-*изо*-пропильную группу (реакция (V)). Плечо в высокомолекулярной области может относиться только к продуктам искомым реакций обрыва, поскольку никакие другие реакции в отсутствие мономера не могут привести к появлению макромолекул с ММ, большей, чем у исходного ПТБ. Низкомолекулярной моде 2 может соответствовать циан-*изо*-пропидитиобензоат, образующийся по реакции (IV).

На хроматограммах, полученных с использованием УФ-детектора при фиксированной длине волны $\lambda = 254$ нм, где поглощают ароматические фрагменты молекул, наблюдаются моды 1 и 2, полностью аналогичные представленным на рис. 9. Это подтверждает предположение о природе продуктов, отвечающих каждой из мод, так как все они в отличие от ПММА, образовавшегося путем квадратичной гибели макрорадикалов (реакция (VIII)) или обрыва на радикале инициатора (реакция (V)), содержат фенильную группу. Данный эксперимент доказал принципиальную возможность протекания реакций обрыва с участием интермедиатов при ОПЦ-полимеризации ММА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОПЦ-полимеризация ММА в присутствии дитиобензоатов обладает рядом особенностей. В отличие от ОПЦ-полимеризации стирола и акрилатов в исследуемых системах ни при каких условиях методом ЭПР не удается наблюдать образования радикальных интермедиатов, т.е. их стационарная концентрация ниже 10^{-7} моль/л.

Следствием низкой концентрации интермедиатов является быстрое установление постоянной скорости полимеризации ММА. Однако некоторое замедление процесса (характерная черта ОПЦ-полимеризации), особенно при высоких концентрациях ОПЦ-агентов, все же наблюдается. На примере модельной реакции и на основании результатов анализа кинетических данных мы показали, что причина данного явления заключается в заметном влиянии на кинетику процесса реакций обрыва с участием интермедиатов.

Существенно, что в исследуемых системах при относительно невысокой концентрации ОПЦ-агента удается заметно ослабить, а при использовании активных ОПЦ-агентов подавить автоускорение полимеризации на глубоких конверсиях.

Исследование влияния природы уходящей группы в дитиобензоате на активность ОПЦ-агента позволило нам предложить эффективный способ синтеза узкодисперсного ПММА ($M_w/M_n < 1.2$) с контролируемой ММ. Для этой цели наиболее удобно использовать двустадийный синтез. На первом этапе – провести полимеризацию ММА в присутствии относительно активного ОПЦ-агента, такого как ЦТБ или ЦКТБ, до средних конверсий (~20–25%) и выделить образовавшийся ПММА, содержащий концевую дитиобензоатную группу. На втором этапе – ввести его в полимеризацию свежей порции мономера в присутствии инициатора. Регулируя концентрацию ПТБ и конверсию мономера, можно получать с высоким выходом узкодисперсный ПММА с контролируемой ММ (от олигомеров до $\sim 10^5$).

На первом этапе можно использовать и малоактивный ОПЦ-агент, такой как БТБ или ТБТБ. Однако в этом случае с целью синтеза низкомолекулярного полимерного ОПЦ-агента необходимо использовать его в очень высоких начальных концентрациях (~1 моль/л).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Polym. Int.* 2000. V. 49. P. 993.
- Perrier S., Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Vana P., Davis T.P. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 22. P. 8300.
- Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Chong J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 21. P. 6977.
- Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., Thang S.H. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 7. P. 2273.
- Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Nguyen T.L.U., Heuts J.P.A., Davis T.P. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 22. P. 7849.
- Perrier S., Takolpuckdee P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. P. 5347.
- Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
- Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 2. С. 208.
- Черникова Е.В. // *Пластмассы со специальными свойствами.* Межвуз. сб. науч. тр. СПб, 2006. Ч. 1. С. 7.
- Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 2. P. 402.
- Chernikova E.V., Terpugova P.S., Bui C., Charleux B. // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 4101.
- Голубев В.Б., Черникова Е.В., Леонова Е.А., Морозов А.В. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 7. С. 1115.
- Mitsukami Y., Donovan M.S., Lowe A.B., McCormick C.L. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 7. P. 2248.
- Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. New York: Wiley, 1999.
- Mori S. // *J. Liq. Chromatogr.* 1991. V. 13. P. 1719.
- Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
- Gregg R., Mayo F. // *Disc. Faraday Soc.* 1947. V. 2. P. 328.
- Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
- Hall G.J., Theis A., Monteiro M., Davis T.P., Stenzel M.H., Barner-Kowollik C. // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. V. 206. P. 2042.
- Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Bui Ch., Charleux B. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 19. P. 6329.

21. Feldermann A., Coote M.L., Stenzel M.H., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 15915.
22. Hawthorne D.G., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 16. P. 5457.
23. Vana P., Quinn J.F., Davis T.P., Barner-Kowollik C. // *Aust. J. Chem.* 2002. V. 55. P. 425.
24. Kwak Y., Goto A., Fukuda T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 4. P. 1219.
25. Coote M.L., Krenske E.H., Izgorodina E.I., Busch M., Barner-Kowollik C. // *Abstrs. 29 Australasian Polymer Symp.* Hobart, Tasmania, 2007. P. 68.
26. Buback M., Heuts J.P.A., Muller E., Russel G.T., Smith G.B. // *Abstrs. 29 Australasian Polymer Symp.* Hobart, Tasmania, 2007. P. 79.
27. Barner-Kowollik C., Buback M., Charleux B., Coote M.L., Drache M., Fukuda T., Goto A., Klumperman B., Lowe A.B., McLeary J.B., Moad G., Monteiro M.J., Sanderson R.D., Tonge M.P., Vana P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. P. 5809.

Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Dithiobenzoates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Agents

E. V. Chernikova, A. V. Tarasenko, E. S. Garina, and V. B. Golubev

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: chernikova_elen@mail.ru

Abstract—The pseudoliving radical polymerization of methyl methacrylate in bulk mediated by dithiobenzoates with various leaving groups as reversible addition-fragmentation chain-transfer agents has been studied. It has been shown that polymerization proceeds under conditions of the low steady-state concentration of radical intermediates; as a result, the constant rate of the process is rapidly achieved even at initial conversions. Retardation of polymerization observed at high concentrations of reversible addition-fragmentation chain-transfer agents is apparently associated with the occurrence of chain termination reactions involving intermediates, as evidenced by the model reaction. The auto-acceleration of polymerization is suppressed with an increase in the concentration of reversible addition-fragmentation chain-transfer agents. The efficient approach to the synthesis of a narrow-dispersed PMMA with the controlled molecular mass has been suggested.

УДК 541(515+64):547(39+538.141)

МЕХАНИЗМ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И МЕТАКРИЛОНИТРИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА¹

© 2008 г. М. Ю. Заремский, Е. С. Гарина, А. В. Плуталова, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 13.03.2007 г.

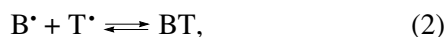
Принята в печать 17.05.2007 г.

На примере двух близких по химической природе систем стирол–акрилонитрил и стирол–метакрилонитрил теоретически предсказаны и экспериментально подтверждены принципиально разные механизмы сополимеризации в присутствии ТЕМПО. В первой системе образуются преимущественно “живые” аддукты сополимер–ТЕМПО, способные к термораспаду и реиницированию полимеризации по псевдоживому механизму. Реакция происходит в стационарном режиме и характеризуется “живым” ростом M_n сополимера с конверсией. Во второй системе вероятности образования “живых” и “неживых” макромолекул близки. Вследствие этого “живой” рост M_n сополимера прекращается, и реакция переходит в режим обычной сополимеризации.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Механизм радикальной сополимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксидом определяется двумя основными факторами [1]: способностью мономеров полимеризоваться по псевдоживому механизму и относительной активностью сомономеров.

Если оба мономера полимеризуются в присутствии нитроксидов по псевдоживому механизму, то и их сополимеризация также должна протекать по этому механизму [2–4]. В данном случае оба радикала роста реагируют с нитроксидом Т* обратимо и образуют лабильные аддукты:



где A^{\bullet} и B^{\bullet} – радикалы роста с концевым звеном мономеров А и В. При их распаде радикалы роста “оживают” и продолжают цепь до следующего акта обратимого обрыва.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33069) и гранта “Государственной поддержки ведущих научных школ” (НШ 5899.2006.3).

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).

Однако для успешной реализации “живого” роста цепи совсем не обязательно, чтобы оба радикала образовывали лабильные аддукты. Псевдоживая сополимеризация в присутствии нитроксидов возможна и тогда, когда один из сомономеров, например В, не способен полимеризоваться по псевдоживому механизму из-за формирования прочной концевой связи в аддукте В–Т (как это происходит, например, в случае акрилатов [1]) или вследствие диспропорционирования между радикалами В* и Т* (если, например, В – метакриловый мономер [5]). Согласно общей концепции, сформулированной нами ранее [1], в таких системах возможен “живой” рост цепи, если на ее конце находится преимущественно радикал мономера А, который может обратимо реагировать с нитроксидом Т*, т.е. образует достаточно лабильный аддукт. В данном случае на протяжении всего процесса сополимеризации существуют “живые” аддукты АТ, способные к периодическому распаду, т.е. к реиницированию полимеризации по псевдоживому механизму. Основные молекулярно-массовые характеристики сополимера (линейный рост M_n с конверсией, узкое ММР) оказываются такими же, как и у гомополимера А, полученного в тех же условиях. Кроме того, кинетические закономерности сополимеризации А и В в присутствии нитроксидов близки к законо-

мерностям гомополимеризации мономера А, поскольку скорость сополимеризации определяется главным образом активностью концевой радикала. Иными словами, сополимеризация двух мономеров по всем внешним признакам подобна псевдоживой гомополимеризации мономера А. Это обстоятельство значительно расширяет синтетические возможности контролируемой радикальной полимеризации с использованием обратимого ингибирования нитроксилами².

Чем чаще на конце сополимерных макромолекул будут возникать “мертвые” аддукты ВТ, тем больше будет отклоняться процесс от псевдоживого механизма. Если вероятность образования аддуктов ВТ станет сопоставимой с вероятностью образования АТ, то по ходу реакции будут постоянно возникать “мертвые” цепи сополимера, и весь нитроксил постепенно израсходуется на формирование “мертвых” аддуктов. Сополимеризация, начавшись как псевдоживая, закончится как обычный “неживой” процесс.

Путь, по которому пойдет сополимеризация, определяется относительной вероятностью образования “живых” и “мертвых” аддуктов:

$$\frac{(АТ)}{(ВТ)} = \frac{r_1 k_{22} k_{1Т} [А]}{r_2 k_{11} k_{2Т} [В]}, \quad (3)$$

где r_1 и r_2 – константы сополимеризации мономеров А и В, k_{11} и k_{22} – константы скорости их роста, $k_{1Т}$ и $k_{2Т}$ – константы скорости рекомбинации радикалов А· и В· с нитроксидом Т·.

В настоящей работе на примере двух систем, близких по химической природе: стирол–акрилонитрил (АН)–ТЕМПО и стирол–метакрилонитрил (МАН)–ТЕМПО, мы показали, как разница в относительной активности сомономеров может принципиально изменить механизм сополимеризации.

В обеих системах мономером, образующим “живые” аддукты с ТЕМПО, служит стирол, а оба нитрила не способны к псевдоживой гомополимеризации. Относительная вероятность образования “живых” аддуктов (стирол–Т) в первой систе-

ме в каждый момент времени в соответствии с формулой (3) в предположении, что $k_{1Т} \approx k_{2Т}$ [7], определяется как³

$$\frac{(\text{стирол-Т})}{(\text{АН-Т})} \approx \frac{0.39}{0.06} \times 30 \frac{62}{38} \approx 300, \quad (4)$$

т.е. на 2.5 порядка выше, чем “неживых” аддуктов (АН–Т). Очевидно, что реакция должна протекать по псевдоживому механизму.

При замене АН на МАН значение дроби (3)

$$\frac{(\text{стирол-Т})}{(\text{МАН-Т})} \approx \frac{0.3}{0.24} \frac{260}{2000} \frac{53}{47} \approx 0.2 \quad (5)$$

меньше единицы, т.е. образование “живых” аддуктов менее вероятно, чем “мертвых”. Следовательно, после нескольких актов реиницирования “живой” механизм роста должен прекратиться.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол (“Fluka”), АН и МАН (“Aldrich”) очищали от ингибитора перегонкой в вакууме. ТЕМПО (“Sigma”) дополнительной очистке не подвергали. Пероксид бензоила перекристаллизовывали из спирта.

Образцы для полимеризации (раствор пероксида бензоила и ТЕМПО в мономере или смеси мономеров) дегазировали в ампулах путем трехкратного замораживания–размораживания в вакууме до остаточного давления 3×10^{-3} мм рт. ст.; затем ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 120°C.

Для исследования кинетики полимеризации использовали дифференциальный автоматический микрокалориметр ДАК-1-1А в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. В кинетических расчетах принимали значения теплоты сополимеризации стирола с АН: $\Delta H_{11} = -69$, $\Delta H_{22} = -77$ и $\Delta H_{12} = -74$ кДж/моль [7]; азеотроп-

³ В обеих системах расчет проведен для азеотропного соотношения мономеров на основе имеющихся в литературе [8] констант. Поскольку значения k_{22} для радикальной полимеризации АН сильно различаются (даже в рекомендованном ИУРАС справочнике [8] более, чем на порядок), то мы использовали усредненное отношение $k_{22}/k_{11} = 30$, полученное из данных работ [9–12] по радикальной сополимеризации стирола с АН.

² На самом деле таких систем достаточно много; к ним относятся большинство сополимеризационных систем на основе стирола и ТЕМПО [6].

ную сополимеризацию стирола с МАН рассматривали как гомополимеризацию “эффективного” мономера с $\Delta H = -67$ кДж/моль. Контроль конверсии осуществляли гравиметрически после лиофильного высушивания полимера в вакууме.

Концентрацию ТЕМПО в полимеризационной смеси измеряли методом ЭПР в термостатируемой ячейке радиоспектрометра РЭ-1307, используя в качестве эталона ион Mn^{2+} в кристалле MgO . Количество радикалов рассчитывали путем двойного интегрирования спектров по программе ESR-2.

Молекулярно-массовые характеристики лиофильно высушенных сополимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при $35^\circ C$ на хроматографе “Waters” с рефрактометрическим детектором, линейной колонкой и колонками, наполненными ультрастирогелем с размерами пор 10^3 и 10^5 Å. ММ сополимеров стирола с АН рассчитывали на основе калибровки по ПС-стандартам с использованием универсальной калибровочной кривой со значениями констант уравнения Марка–Куна–Хаувинка: $k = 1.6 \times 10^{-5}$ дл/г, $\alpha = 0.706$ (ПС) и $k = 2.15 \times 10^{-5}$ дл/г, $\alpha = 0.68$ (сополимер). ММ сополимеров стирола с МАН определяли по ПС-стандартам без пересчета.

ИК-спектры сополимеров записывали на спектрофотометре “Spсord M-80”. Образцы готовили в виде тонких пленок на поверхности флюоритового стекла. Состав сополимеров рассчитывали по интенсивности полос поглощения 1600 (Ph) и 1440 (CN) cm^{-1} , используя в качестве калибровки смесь гомополимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гомополимеризация АН и МАН в присутствии ТЕМПО

Кинетический анализ гомополимеризации АН в присутствии ТЕМПО показал (рис. 1), что режим обратимого ингибирования возможен лишь в узком интервале соотношений ТЕМПО : I^4 , равном $1 : (1-1.2)$. При меньших соотношениях после

⁴ Здесь и далее символом I обозначается инициатор – пероксид бензоила.

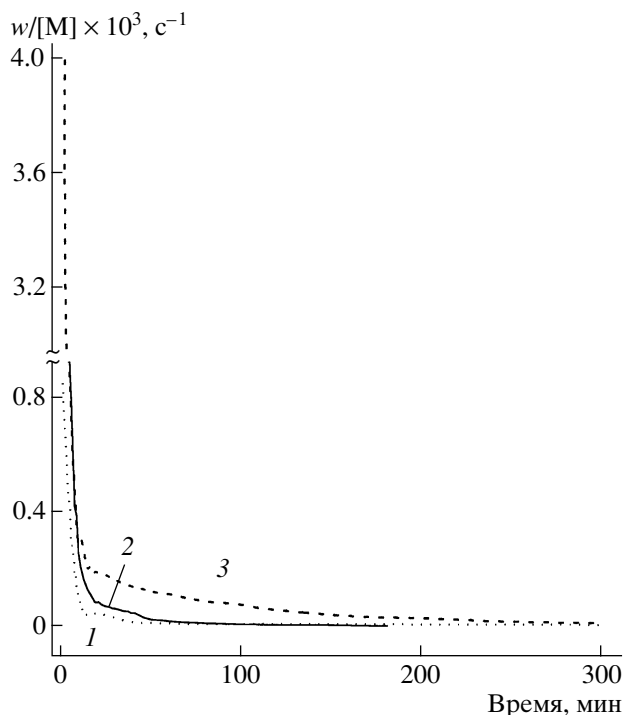


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации АН при соотношении $[TEMPO] : [I] = 1 : 1$ (1), $1 : 1.1$ (2) и $1 : 1.2$ (3). $[TEMPO]_0 = 6$ ммоль/л, $120^\circ C$.

короткого индукционного периода происходит обычная полимеризация, при больших – ТЕМПО необратимо ингибирует процесс.

При соблюдении указанных соотношений полимеризация протекает с быстро уменьшающейся скоростью, и процесс тормозится уже на начальных конверсиях, не превышающих 10–15%. В данных условиях вначале резко падает концентрация нитроксила (рис. 2), что естественно связать с его расходом на образование аддуктов по реакции захвата первичных радикалов, затем наблюдается выделение свободного ТЕМПО (рис. 2, кривые 2, 3). Поскольку это происходит после полного распада инициатора, появление ТЕМПО в системе возможно только при наличии процесса реиницирования полимеризации аддуктами АН–Т.

Однако равновесие (2) при полимеризации АН сдвинуто практически полностью в сторону “спящих” недиссоциированных аддуктов. Об этом свидетельствует низкое значение константы

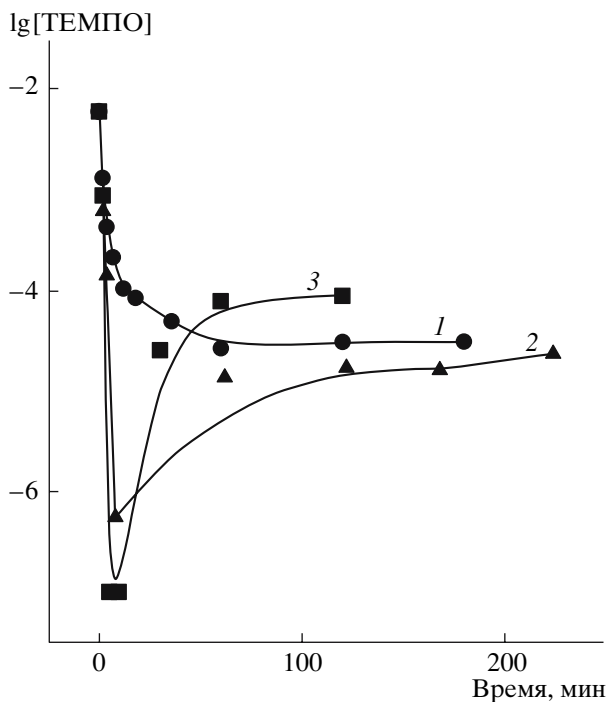


Рис. 2. Зависимость концентрации ТЕМПО от продолжительности полимеризации АН при соотношении $[\text{ТЕМПО}]:[\text{I}] = 1:1$ (1), $1:1.1$ (2) и $1:1.2$ (3). $[\text{ТЕМПО}]_0 = 6$ ммоль/л, 120°C .

псевдоживого равновесия, найденное по закону действующих масс:

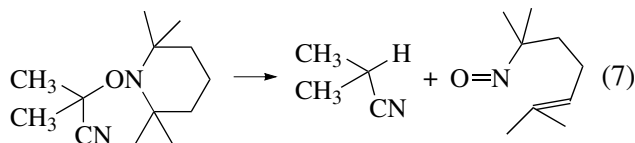
$$K = \frac{[\text{АН}\cdot][\text{T}\cdot]}{[\text{АН-T}]} \quad (6)$$

Равновесную концентрацию радикалов роста $[\text{АН}\cdot]$ находили из величины приведенной скорости полимеризации: $w/[\text{АН}] = k_p[\text{АН}\cdot]$, концентрацию аддуктов полагали равной исходной концентрации ТЕМПО. Среднее значение $K(\text{АН})$ для нескольких систем с разным соотношением ТЕМПО:I и их абсолютной концентрацией составляет $(5 \pm 3) \times 10^{-13}$ моль/л. Эта величина на два порядка меньше константы равновесия при псевдоживой полимеризации стирола ($K(\text{стирол}) = 2 \times 10^{-11}$ моль/л [6]).

По сравнению с акрилонитрилом, МАН оказался еще менее способным к псевдоживой полимеризации в присутствии ТЕМПО. Даже при соотношении ТЕМПО : I = 1 : 1.2 максимальный выход полимера (точнее олигомера с $M_n < 1.3 \times 10^3$) не превышает 3%. Весь полимер образуется в начальный

короткий промежуток времени, пока в системе еще существует инициатор. В дальнейшем никакого реинициирования не наблюдается.

Причина, по которой не происходит гомополимеризации МАН в присутствии ТЕМПО, не связана с диспропорционированием радикала роста с ТЕМПО, что свойственно полимеризации ММА в тех же условиях [12], поскольку качественные реакции (с O_2 или AgO [13]) на образующийся при этом гидросиламин дают отрицательный результат. Маловероятно, чтобы концевая связь в аддукте МАН-ТЕМПО была прочнее, чем в аддукте АН-ТЕМПО, так как метильная группа должна создавать дополнительные стерические затруднения в структуре аддукта и, следовательно, облегчать его диссоциацию. Более вероятной нам представляется возможность протекания в данном случае реакции деструкции аддукта, известной для его низкомолекулярного аналога – цианизопропильного аддукта с ТЕМПО [14]:



Условно можно сказать, что в отличие от стирольных радикалов, которые образуют с ТЕМПО “живые” аддукты, радикалы роста АН дают “спящие” аддукты, а МАН – “мертвые” молекулы.

Сополимеризация стирола с МАН в присутствии ТЕМПО⁵

Относительная активность этих сомономеров такова, что в сополимеризационной системе существуют соизмеримые количества макрорадикалов со стирольными концевыми звеньями, образующих “живые” аддукты с ТЕМПО, и макрорадикалов с концевыми звеньями МАН, дающих “мертвых” молекулы. Это должно приводить к постоянному выведению ТЕМПО из полимеризующейся системы по реакции образования “мертвых” цепей.

⁵ Исследования проводили при азеотропном составе мономерной смеси ($f_{\text{стирол}} = 53\%$).

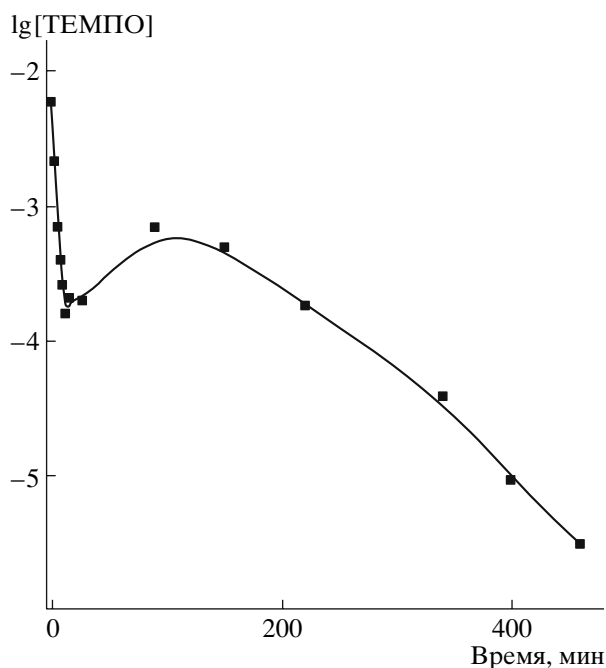


Рис. 3. Изменение концентрации ТЕМПО по ходу азеотропной сополимеризации стирола с МАН. $[\text{ТЕМПО}] : [\text{I}] = 1.2 : 1$, $[\text{ТЕМПО}]_0 = 6$ ммоль/л, 120°C .

Действительно, как видно из рис. 3, концентрация ТЕМПО быстро снижается по ходу сополимеризации. Следовательно, уменьшается скорость реакции обрыва радикалов роста с нитроксилами, и соответственно должна увеличиваться скорость сополимеризации уже на самых ранних конверсиях, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4).

ММ сополимера растет по ходу сополимеризации лишь на начальных конверсиях. Постоянное накопление “мертвых” цепей приводит к прекращению “живого” роста. Данный факт, равно как и нестационарность процесса, являются причинами формирования широкого ММР сополимера (таблица).

Таким образом, сополимеризация стирола с МАН под действием ТЕМПО протекает в нестационарных условиях с преобладанием необратимого ингибирования.

*Сополимеризация стирола с АН
в условиях обратимого ингибирования ТЕМПО
в азеотропной смеси*

В отличие от предыдущей системы относительная активность стирола и АН такова, что по

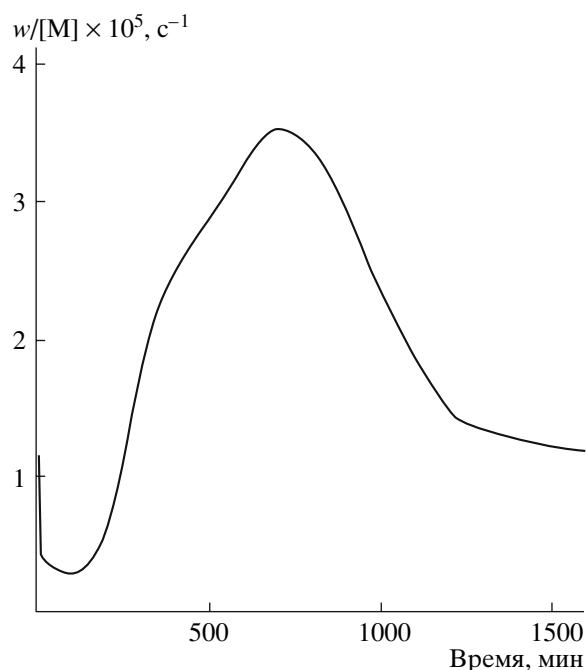


Рис. 4. Дифференциальная кинетическая кривая азеотропной сополимеризации стирола с МАН. $[\text{ТЕМПО}] : [\text{I}] = 1.2 : 1$, $[\text{ТЕМПО}]_0 = 6$ ммоль/л, 120°C .

ходу сополимеризации на конце растущих цепей находятся преимущественно стирольные радикалы, образующие “живые” аддукты. Этот факт делает возможным реализацию псевдоживого механизма.

Естественно, что такое предположение удобнее всего проверить в азеотропных условиях, когда состав сополимера совпадает с составом мономерной смеси. Рассчитанное согласно конечной модели роста ($r_1 = 0.39$, $r_2 = 0.06$ [8], где индекс 1 отвечает стиролу, а 2 – АН) азеотропное соотношение $f_1 = 0.62$, $f_2 = 0.38$ подтвердилось в эксперименте и при полимеризации в условиях

Молекулярно-массовые характеристики сополимера стирола с МАН, полученного в присутствии ТЕМПО

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1.5	2.8	2.3
5.6	16	5.5
29	151	7.6
69	197	2.0
93	197	2.3

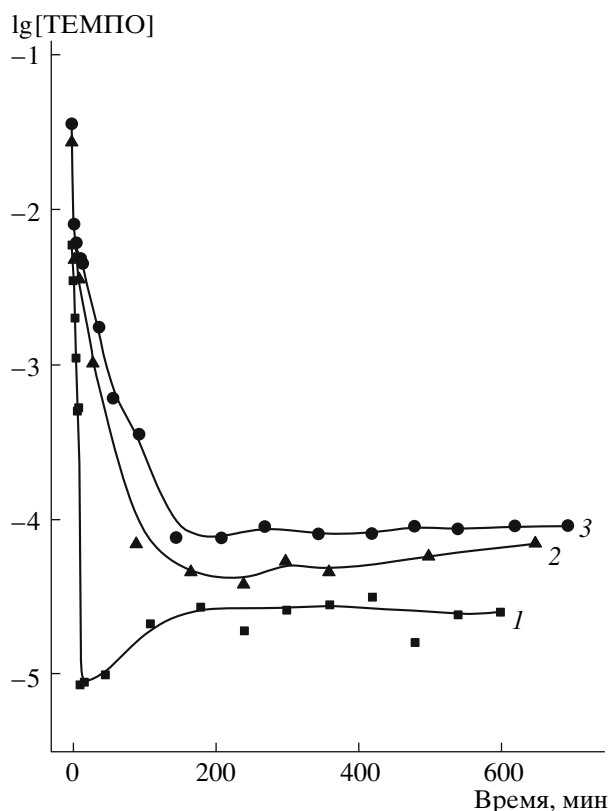


Рис. 5. Изменение концентрации ТЕМПО по ходу азеотропной сополимеризации стирола с АН. $[\text{ТЕМПО}] : [\text{I}] = 1.2 : 1$, $[\text{ТЕМПО}]_0 = 6$ (1), 27 (2) и 36 ммоль/л (3), 120°C .

обратимого ингибирования нитроксилами⁶. При указанном соотношении мономеров состав сополимера стирола с АН, образующегося в присутствии ТЕМПО, не меняется во всей области конверсий. Ниже приведен состав сополимеров стирола с АН, полученных в присутствии ТЕМПО при азеотропном соотношении мономеров в смеси $f_1 = 0.62$, $f_2 = 0.38$.

Конверсия, %	8.7	23	44	79	94
F_2 (эксп.)	0.378	0.385	0.380	0.370	0.376

Это обстоятельство значительно облегчает анализ кинетики сополимеризации и молекулярно-массовых характеристик сополимера, поскольку не требует введения дополнительных поправок

⁶ Заметим, что совпадение экспериментальных значений с рассчитанными для “классической” сополимеризации означает, что и в условиях псевдоживого процесса относительная активность сомономеров сохраняется. Так и должно быть, поскольку сохраняется радикальный механизм роста цепи.

на изменение состава мономерной смеси и сополимера по ходу процесса.

Впервые азеотропная псевдоживая сополимеризация стирола с АН под действием ТЕМПО была описана Fukuda с сотрудниками в 1996 г. [15]. Авторы связывали возможность реализации псевдоживого механизма с облегчающим влиянием предконцевого звена стирола на распад аддукта АН–Т, поэтому, чтобы исключить образование первичных “мертвых” аддуктов АН–Т при иницировании, использовали в качестве инициатора ПС с концевой ТЕМПО-группой. Согласно нашим представлениям, азеотропная сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО должна протекать по псевдоживому механизму независимо от влияния предконцевого звена и способа иницирования в силу существенного преобладания “живых” аддуктов стирол–Т над “спящими” АН–Т.

Действительно, сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО, иницированная обычным инициатором (пероксидом бензоила), протекает по всем законам псевдоживого механизма.

Реакция происходит на фоне относительно высокой концентрации свободного ТЕМПО (10^{-5} – 10^{-4} моль/л) (рис. 5). Начиная с определенного момента времени (150–200 мин), концентрация нитроксила перестает изменяться, т.е. система переходит в равновесное состояние (1), когда скорость распада аддуктов и скорость обратимого обрыва сравниваются. Путь системы к стационарному состоянию, так называемый “эффект самонаводки”, может быть различным. Он определяется начальными условиями и подробно рассмотрен в работе [16] для гомополимеризации стирола. Чем выше исходная концентрация ТЕМПО, тем больше его концентрация на стационарном участке.

После достижения системой равновесного состояния приведенная скорость сополимеризации почти не меняется (рис. 6). Видно, что в стационарной области, как мы и ожидали, приведенная скорость псевдоживой сополимеризации практически совпадает со скоростью гомополимеризации стирола в тех же условиях.

При одном и том же соотношении ТЕМПО : I приведенная скорость сополимеризации, как оказалось, практически не зависит от исходной кон-

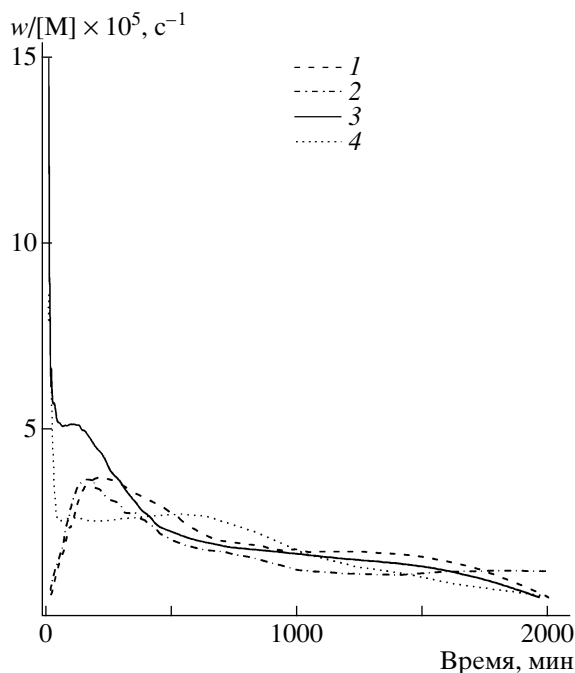


Рис. 6. Дифференциальные кинетические кривые азеотропной сополимеризации стирола с АН (1–3), а также гомополимеризации стирола (4). $[TEMPO]_0 = 36$ (1), 27 (2) и 6 ммоль/л (3, 4), $[TEMPO] : [I] = 1.2 : 1$, 120°C .

центрации ТЕМПО. Это представляется естественным. С повышением начальной концентрации пероксида бензоила увеличивается число растущих цепей, т.е. скорость роста, а увеличение концентрации нитроксила приводит к возрастанию скорости обратимого обрыва. В результате общая скорость процесса изменяется незначительно. Таким образом, сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО является реакцией нулевого порядка по числу растущих цепей, что хорошо известно для гомополимеризации стирола с нитроксилами [6].

Отвечающая кинетическим кривым (рис. 6) стационарная концентрация радикалов роста P^* , рассчитанная по формуле $w/[M] = k_p[P^*]$ (в соответствии с концевой моделью $k_p^{эф} = 5300$ л/моль), составляет по порядку величины 10^{-8} моль/л. Это на три–четыре порядка меньше концентрации свободного нитроксила. Такой избыток нитроксила при незначительном различии в константах скорости квадратичного и обратимого обрыва [7] делает вероятность необратимой гибели радикалов роста крайне малой по сравнению с их обратимым обрывом на нитроксилах.

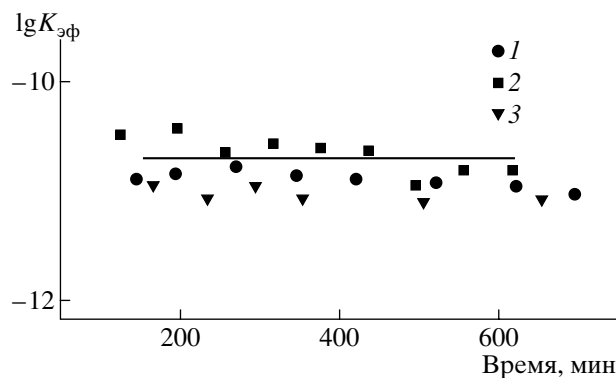


Рис. 7. Зависимость значения константы $K_{эф}$ псевдоживого равновесия от продолжительности азеотропной сополимеризации стирола с АН, $[TEMPO]_0 = 36$ (1), 27 (2) и 6 ммоль/л (3), 120°C . Прямая – среднее значение K для гомополимеризации стирола с участием ТЕМПО при 120°C [6].

Знание равновесных концентраций макрорадикалов P^* и ТЕМПО дает возможность определить константу псевдоживого равновесия (6). Ее значение $(2.8 \pm 1.5) \times 10^{-11}$ моль/л типично для псевдоживых процессов и совпадает со средним значением K в псевдоживой полимеризации стирола (рис. 7).

Как и должно быть при полимеризации по псевдоживому механизму, M_n сополимера растет практически линейно до 70% конверсии (рис. 8). Коэффициент полидисперсности остается невысоким вплоть до предельных степеней превращения.

Чтобы найти значение константы скорости реакции ТЕМПО с радикалами роста (константы обратимого обрыва), мы воспользовались предложенным нами ранее [7] методом линеаризации кривых распределения макромолекул по длине цепи (рис. 9) в координатах уравнения

$$\ln P(M) = A - (k_T[T^{\bullet}]/k_p[M])(M/m_{зв}) = A - (1/L)(M/m_{зв}) \quad (8)$$

Здесь $[M]$ – суммарная концентрация мономеров, M – молекулярная масса продукта, $m_{зв}$ – эффективная молекулярная масса звена, L – величина ступеньки, на которую прирастает цепь сополимера за время ее “оживания”. Найденное значение $k_T = (0.7 \pm 0.4) \times 10^7$ л/моль с по порядку величины близко к $k_T = 1.6 \times 10^7$ для взаимодействия

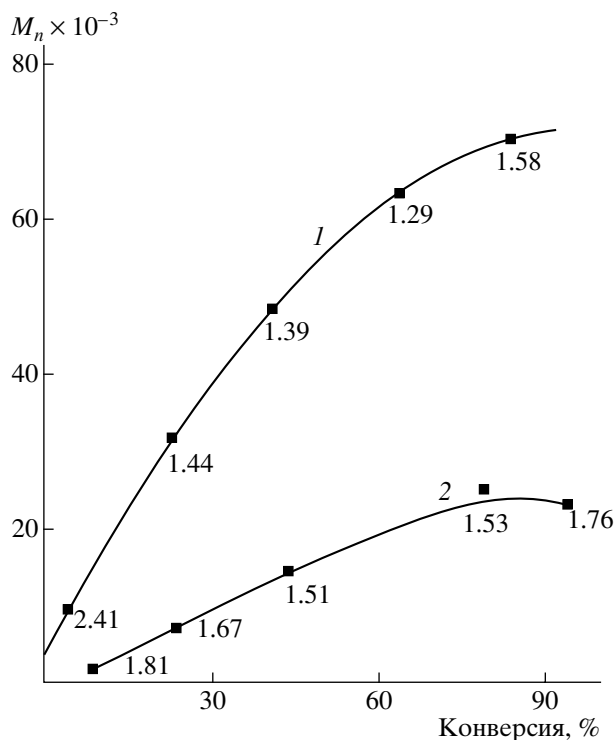


Рис. 8. Зависимость M_n сополимера стирола с АН азеотропного состава от конверсии. $[TEMPO]_0 = 6$ (1) и 36 ммоль/л (2), 120°C. Цифры у точек – значения M_w/M_n .

радикала стирола с ТЕМПО [7], что естественно, поскольку на конце растущих сополимерных радикалов находится преимущественно звено стирола. Зная константу равновесия и константу скорости обратимого обрыва, легко оценить константу скорости реинициирования $k_d = Kk_T$, которая равна $2 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

Совокупность найденных констант позволяет понять характер ступенчатого псевдоживого роста цепи в системе стирол–АН–ТЕМПО. Макромолекулы “оживают” в среднем каждые 2 ч; за время “жизни” они присоединяют в зависимости от условий от нескольких десятков до двухсот звеньев; с увеличением $[T]_0$ и конверсии длина ступеньки L уменьшается. К конверсии 60–70% макромолекулы успевают “ожить” до 5 раз.

Таким образом, все экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сополимеризация в азеотропной системе стирол–АН–ТЕМПО подчиняется законам псевдоживых процессов обратимого ингибирования. Вместе с тем низкая реакционная способность аддуктов АН–Т приводит

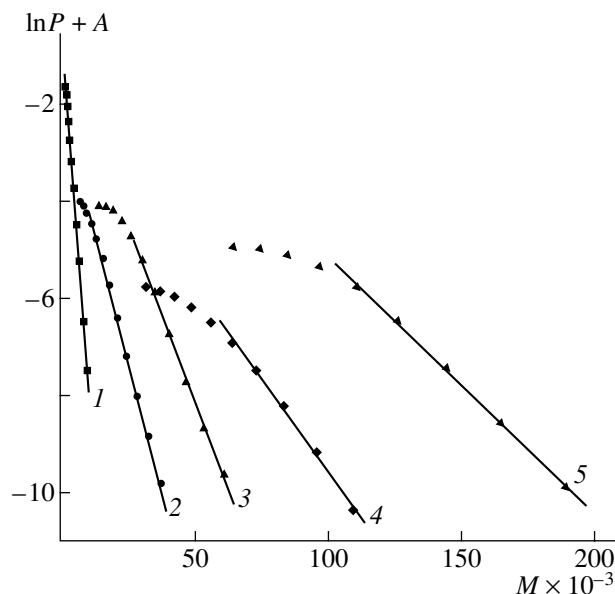


Рис. 9. Кривые распределения макромолекул по длине цепи в координатах уравнения (8). Соплимер получен азеотропной сополимеризацией стирола с АН, 120°C $[TEMPO]_0 = 36$ (1–3) и 6 ммоль/л (4, 5); конверсия 9 (1), 24 (2), 44 (3), 23 (4) и 65% (5).

к их постепенному накоплению к концу сополимеризации. Этот факт, а также наличие побочных реакций [6] вызывают некоторое снижение скорости сополимеризации (рис. 6) и уширение ММР сополимера на конверсиях, близких к предельным (рис. 8). Тем не менее, в основной области степеней превращения (до 70%) псевдоживой механизм позволяет осуществить контролируемый синтез азеотропных сополимеров стирола с АН.

Сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО в широком интервале составов

Возможность псевдоживой сополимеризации с участием ТЕМПО определяется вероятностью образования “живых” аддуктов стирол–Т. Как следует из соотношения (3), эта вероятность будет достаточно велика даже в том случае, если уменьшить содержание стирола в смеси до 10–20%.

Оказалось, что сополимеризация стирола с АН в присутствии ТЕМПО протекает до глубоких конверсий в широком интервале составов (рис. 10), хотя ее скорость закономерно понижается с уменьшением доли стирола в исходной сме-

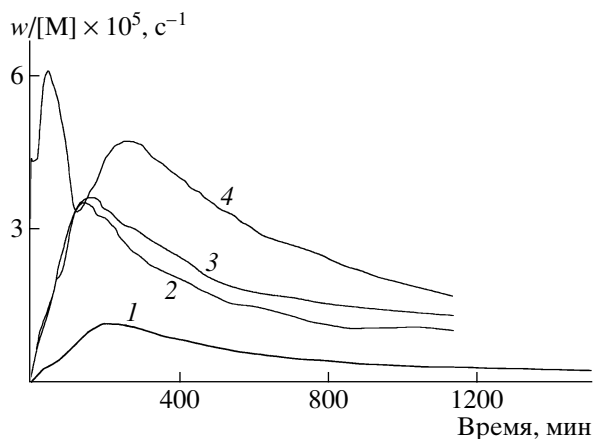


Рис. 10. Дифференциальные кинетические кривые сополимеризации стирола с АН, $[\text{ТЕМПО}]_0 = 18$ ммоль/л, $[\text{ТЕМПО}] : [\text{I}] = 1.2 : 1$, 120°C ; $f_{\text{стирол}} = 0.2$ (1), 0.37 (2), 0.62 (азеотроп) (3) и 0.79 (4).

си. Как и в случае азеотропного состава, во всех системах на кинетических кривых наблюдается стационарная область. В указанной области концентрация свободного ТЕМПО практически не зависит от состава мономерной смеси (рис. 11).

В качестве экспериментального критерия псевдоживого механизма сополимеризации на рис. 12 приведена зависимость константы псевдоживого равновесия от содержания стирола в мономерной смеси. Видно, что при $f_{\text{стирол}} > 30\%$ константа равновесия практически не зависит от состава мономерной смеси и совпадает с величиной для гомополимеризации стирола, т.е. механизм сополимеризации является псевдоживым. Этого и следовало ожидать, так как основной вклад в процесс вносят “живые” аддукты стирол–Т. Вклад “спящих” аддуктов становится заметным лишь при содержании стирола в смеси $f_{\text{стирол}} \leq 20\%$.

Полученные нами результаты представляют важными по двум причинам. Во-первых, совпадение экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями еще раз подтвердило справедливость основных положений общей теории псевдоживой сополимеризации, сформулированной нами ранее [1, 6, 7]. Во-вторых, псевдоживой механизм сополимеризации стирола с АН в области составов, обогащенных АН, определяет возможность ее интересного синтетического применения. Расчет показывает, что в таких системах в начале реакции формируются короткие аддукты состава, близкого к 1 : 1. Далее по ходу реакции

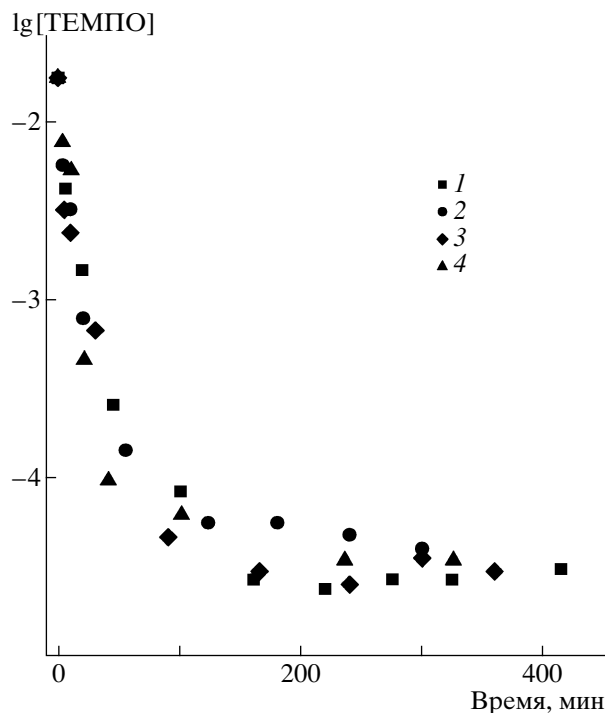


Рис. 11. Изменение концентрации ТЕМПО по ходу сополимеризации стирола с АН. $[\text{ТЕМПО}] : [\text{I}] = 1.2 : 1$, $[\text{ТЕМПО}]_0 = 18$ ммоль/л, 120°C ; $f_{\text{стирол}} = 0.2$ (1), 0.37 (2), 0.62 (азеотроп) (3) и 0.79 (4).

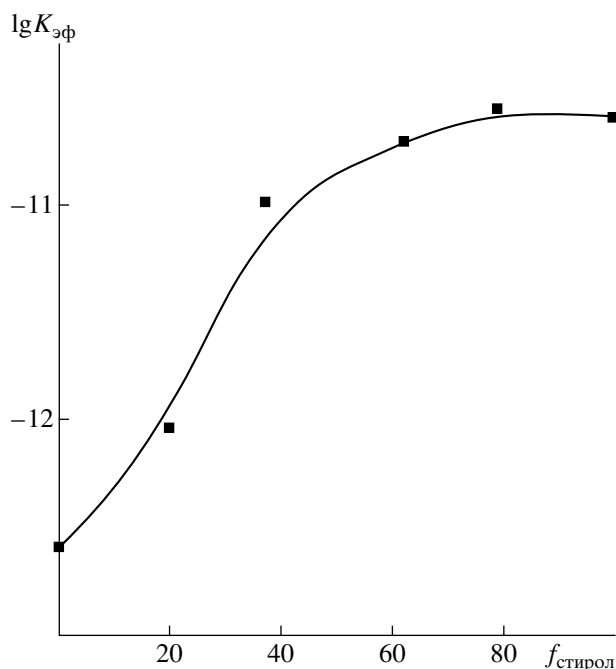


Рис. 12. Зависимость эффективной константы псевдоживого равновесия от содержания стирола в мономерной смеси при его сополимеризации с АН в присутствии ТЕМПО, 120°C .

происходит обеднение системы стиролом, и цепь присоединяет все большее количество звеньев АН. В конце цепи доля звеньев АН близка к 100%. Таким образом, к концу сополимеризации формируется градиентный сополимер, макромолекулы которого имеют плавное изменение состава от одного конца (с близким к чередующемуся распределением звеньев) к другому (обогащенному АН). Исследование подобного рода сополимеров, имеющих нетрадиционное строение, в настоящее время только начинается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 12. P. 4365.
- Yoshida E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1996. V. 34. № 14. P. 2937.
- Kazmaier P.M., Daimon K., Georges M.K., Hamer G.K., Veregin R.P.N. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 8. P. 2228.
- Hawker C.J., Else E., Dao J., Volksen W., Russel T.P., Barklay G.G. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 7. P. 2686.
- Заремский М.Ю., Жаксылыков А.Б., Орлова А.П., Гарина Е.С., Бадун Г.А., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 6. С. 886.
- Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. С*. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
- Заремский М.Ю. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 3. С. 404.
- Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut. New York: Wiley, 1989.
- Cavalcanti M.J., Pinto J.C. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 65. P. 1683.
- Lin C.C., Chiu W.Y., Wang C.T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. V. 23. P. 1203.
- Zaitseva V.V., Zaitsev S.Yu., Zaitsev Yu.S. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 9. P. 2551.
- Burke A.L., Duever T.A., Penlidis A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. № 4. P. 1006.
- Розанцев Е.Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Наука, 1970. С. 57.
- Georges M.K., Listgovers N.A., Odell P.G., Hamer G.K., Quinlan M., Veregin R.P.N. // *J. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1997. V. 38. № 1. P. 454.
- Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsyjii Y., Miyamoto T., Shimizu Y. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 8. P. 3050.
- Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 1999. Т. 41. № 3. С. 389.

Mechanism of Free-Radical Copolymerization of Styrene with Acrylonitrile and Methacrylonitrile Mediated by 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy

M. Yu. Zaremski, E. S. Garina, A. V. Plutalova, and V. B. Golubev

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia
e-mail: zaremski@mail.ru*

Abstract—By the example of styrene–acrylonitrile and styrene–methacrylonitrile systems having similar chemical natures, substantially different mechanisms of TEMPO-mediated copolymerization have been theoretically predicted and experimentally verified. Living adducts copolymer–TEMPO capable of thermal decomposition and polymerization reinitiation via the pseudoliving mechanism predominantly form in the first system. The reaction proceeds under the steady-state regime and is characterized by the living growth of M_n of the copolymer with conversion. In the second system, the probabilities of formation of living and dead macromolecules are similar. Therefore, the living growth of M_n of the copolymer ceases and the reaction passes to the conventional copolymerization regime.

УДК 541.64:547.466

ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЙ ПОЛИЛИЗИН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПО КОНЦЕВЫМ АМИНОГРУППАМ ЛИЗИНА ОСТАТКАМИ ГИСТИДИНА: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА¹

© 2008 г. Г. П. Власов*, А. П. Филиппов*, И. И. Тарасенко*, Е. Б. Тарабукина*,
Г. А. Панкова*, И. Е. Ильина*, А. А. Шпырков*, Е. В. Скворцова**,
А. И. Скворцов**, В. И. Воробьев**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Институт цитологии Российской академии наук
194064 Санкт-Петербург, Тихорецкий пр., 4

Поступила в редакцию 26.02.2007 г.

Принята в печать 27.11.2007 г.

С целью регулирования молекулярной массы и размера гиперразветвленного полилизина, а также возможности модификации аминокрупп его N-концевых лизиновых остатков разработан метод синтеза полимера полимеризацией N-карбоксиянгидрида N^ε-карбобензоксизина в условиях восстановительного удаления N^ε-карбобензоксигруппы действием водорода над активированным палладием в присутствии обрывателя полимеризации – активированного эфира N^α-*трет*-бутилоксикарбонилгистидина. Структура полученных полимеров изучена методами капиллярного электрофореза, кругового дихроизма и молекулярной гидродинамики.

Создание полимерных носителей биологически активных веществ – одно из приоритетных направлений развития химии высокомолекулярных соединений. Последние десять лет отмечены, в частности, значительным интересом к созданию полимерных носителей, способных обеспечить целевую доставку ДНК в ядро клетки [1] для решения задач генной терапии. В ходе исследований был определен круг наиболее перспективных носителей ДНК, отличительной особенностью которых является то, что все они являются поликатионами и их структура близка сферической. Среди таких носителей оказались лизиновые и полиамидоаминные дендримеры [2–9], разветвленный полиэтиленимин [10, 11] и катионные липосомы [12, 13]. Линейный полилизин также мо-

жет быть использован для связывания и компактизации ДНК при ее доставке в ядро клетки [14], но уровень трансфекционной активности ДНК в комплексе с линейным полилизином низкий. Было найдено, что усиление трансфекционной ДНК-активности комплекса линейного полилизина с ДНК может быть достигнуто при модификации его боковых N^ε-аминогрупп остатками гистидина [15]. В настоящее время принято, что носители ДНК должны быть биосовместимыми, биodeградирующими и неиммуногенными [16]. Среди перечисленных выше носителей ДНК этим требованиям полностью отвечают только лизиновые дендримеры, в то время как биосовместимость и биodeградируемость полиамидоаминных дендримеров, тем более разветвленного полиэтиленимина и катионных липосом, не только весьма сомнительна, но и в принципе невозможна, что проявляется, в частности, в токсичности указанных носителей [17, 18]. Однако возможность практического использования лизиновых дендримеров ограничивается проблемами их син-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-33032, 05-03-33152) и Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-1823.2003.3), Программы фундаментальных исследований Отделения химии наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: gpvlasov@hq.macro.ru (Власов Геннадий Петрович).

Таблица 1. Условия синтеза гиперразветвленных полилизин, модифицированных гистидином, и их строение по данным аминокислотного анализа

Полимер	Соотношение N-карбоксихидрида-лизина : активированный эфир гистидина		Мольное соотношение лизин : гистидин*	Мольное соотношение N-концевых аминокислот (лизин : гистидин)**
	массовое	мольное		
1	1 : 1	1.8	5.6	1 : 34
2	10 : 1	17.5	75.3	1 : 14

* По данным аминокислотного анализа и ** капиллярного электрофореза.

теза [19] – обычно дендримеры получают с использованием достаточно трудоемких и длительных методик пептидного синтеза, классического синтеза [4], при синтезе в растворе, твердофазного синтеза [6, 8], при синтезе на полимерном носителе.

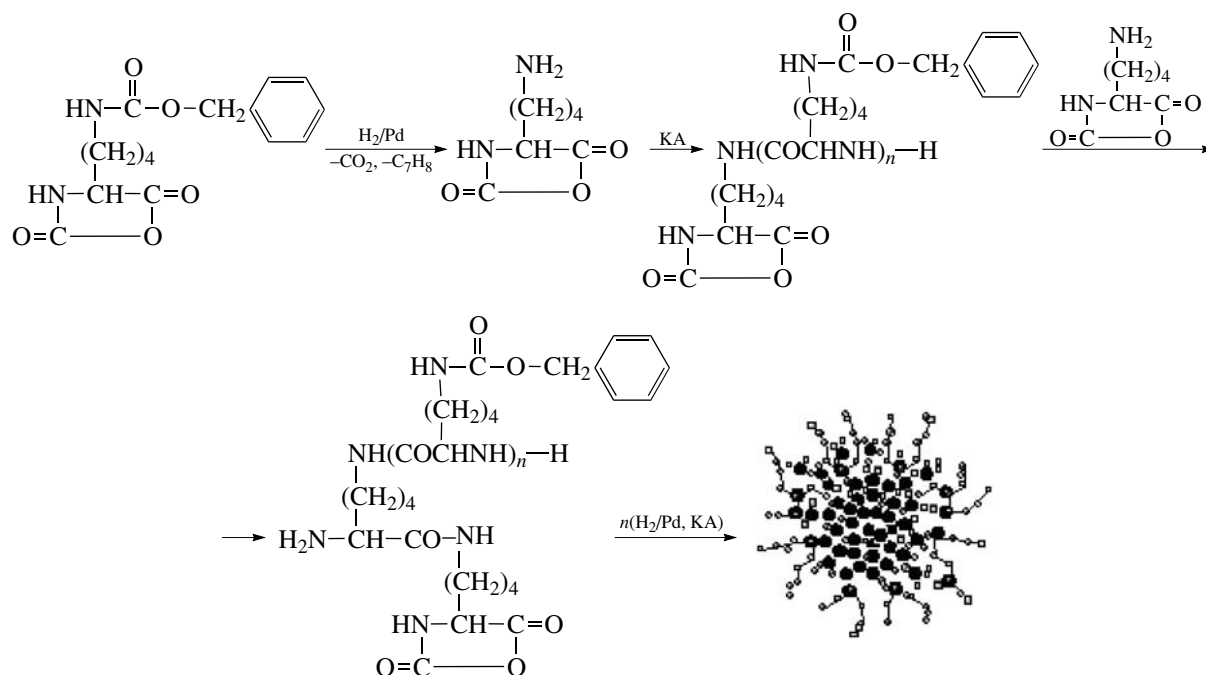
Недавно нами был предложен практически одностадийный метод получения гиперразветвленных полиаминокислот на основе лизина полимеризацией N-карбоксихидрида N^ε-карбобензоксизина в условиях восстановительного удаления защитной N^ε-карбобензоксигруппы при действии водорода в присутствии активированного палладия [20]. Изучение полученных соединений показало, что их структура близка к структуре лизинных дендримеров [19]. Сравнение трансфекционной активности ряда сферических носителей [9] (звездообразные конъюгаты белков, лизинные дендримеры и их полимерные звездообразные конъюгаты, гиперразветвленный полилизин и гиперразветвленный полилизин, модифицированный по концевым аминокислотным группам гистидином) показало, что среди исследованных носителей трансфекционная активность комплекса ДНК с модифицированным гистидином гиперразветвленным полимером является максимальной и приближается к активности такого хорошо изученного носителя ДНК, как полиэтиленмин, выгодно отличаясь от него биосовместимостью, неиммуногенностью и нетоксичностью. В настоящей работе

изложены сведения о синтезе гиперразветвленного полилизина, модифицированного по концевым аминокислотным группам остатками гистидина, и об его структуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез гиперразветвленного полилизина, модифицированного по N-концевым аминокислотным группам гистидином

Для получения указанного соединения на стадии синтеза мы использовали специально полученный регулятор полимеризации N-карбоксихидрида N^ε-карбобензоксизина, а именно, пентафторфениловый эфир N^α-трет-бутилоксикарбонил(N^{Im}-бензилоксиметил)гистидина (BOC-His(N^{Im}-Bom)-OPFP), N^α-защитная группа которого устойчива в условиях каталитического гидрирования. Синтез гиперразветвленного полилизина с одновременным регулированием его ММ и модификацией концевых аминокислотных групп проводили по аналогии с работой [20] в условиях каталитического восстановительного удаления N^ε-карбобензоксизинной группы с N-карбоксихидрида N^ε-карбобензоксизина при действии газообразного водорода в присутствии активированного палладия и обрыванием процесса полимеризации N-карбоксихидрида:



(КА – N-карбоксиангидрид).

Как следует из схемы, аминогруппа N-карбоксиангидрида *L*-лизина, освободившаяся в ходе каталитического удаления N^ε-карбобензоксизащитной группы, сразу же выступает в роли инициатора полимеризации N-карбоксиангидрида, что вызывает рост олигомерной (полимерной) цепочки. В процессе дальнейшего каталитического гидрирования продолжается удаление карбобензоксизащитных групп как с N^ε-аминогрупп N-карбоксиангидрида лизина (это ведет к появлению новых иницирующих центров полимеризации N-карбоксиангидрида), так и с N^ε-аминогрупп образовавшихся олигомерных (полимерных) цепочек (при полимеризации на них новых порций N-карбоксиангидрида происходит ветвление полимера). Возможна также реакция дополнительного “ветвления” растущего полимера за счет полимеризации N-карбоксиангидридного цикла, находящегося на карбоксильном конце растущей олиго-*L*-лизиновой (полилизиновой) цепи. Присутствующий в реакционной среде активированный пентафторфениловый эфир N^α-*трет*-бутилоксикарбонил-(N^l^m-бензилоксиметил)гистидина по достижении определенной длины полимер-

ных цепочек и с учетом изменившегося начального соотношения N-карбоксиангидрида лизина и активированного эфира гистидина начинает конкурировать с N-карбоксиангидридом N^ε-карбобензоксизина и модифицирует аминогруппы N-концевых остатков лизина растущих полимерных цепей, прекращая рост полимерных цепей.

Чтобы определить возможность регулирования молекулярных масс и размеров гиперразветвленных полилизинов, мы проводили синтез гиперразветвленных полилизинов при массовом соотношении N-карбоксиангидрид N^ε-карбобензоксизина и пентафторфениловый эфир N^α-*трет*-бутилоксикарбонил-(N^l^m-Вом)гистидина, равном 1 : 1 и 10:1 соответственно (табл. 1, полимеры 1 и 2). Это отвечает мольному соотношению N-карбоксиангидрид лизин : активированный эфир гистидина 1.8 : 1 для первого полимера и 17 : 1 для второго. По данным аминокислотного анализа образовавшихся полимеров, реальное соотношение лизина и гистидина составило 5.6 : 1 и 75.3 : 1 соответственно (табл. 1).

Количественное определение N-концевых аминокислотных остатков в полученных гипер-

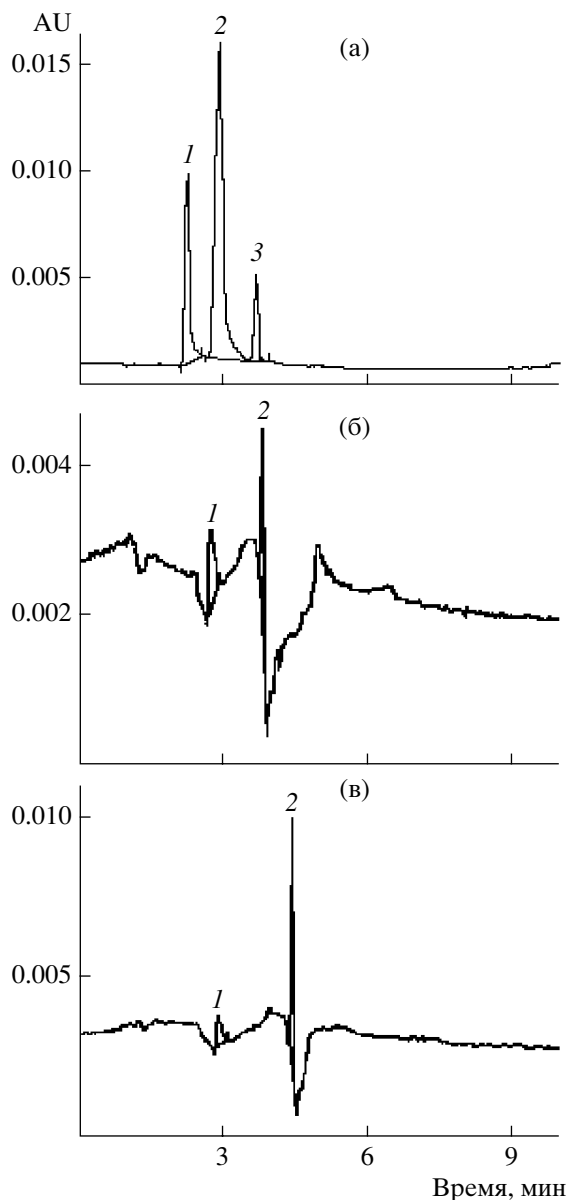


Рис. 1. Электрофореграммы: а – стандартная смесь N^{α} - и N^{ϵ} -моно-DNP-лизина (1), N^{α} -, N^{ϵ} -ди-DNP-лизина (2), N^{α} -, N^{Im} -ди-DNP-гистидина (3); б – гидролизат DNP-производного полимера 1 (табл. 1): 1 – N^{α} -, N^{ϵ} -ди-DNP-лизин (4.75×10^{-9} моль/мл), 2 – N^{α} -, N^{Im} -ди-DNP-гистидин (1.62×10^{-7} моль/мл), мольное соотношение концевых аминокислот лизин : гистидин равно 1 : 34; в – гидролизат DNP-производного полимера 2 (табл. 1): 1 – N^{α} -, N^{ϵ} -ди-DNP-лизин (5.35×10^{-9} моль/мл), 2 – N^{α} -, N^{Im} -ди-DNP-гистидин (7.66×10^{-8} моль/мл): мольное соотношение концевых аминокислот лизин : гистидин составило 1 : 14. Экспериментальные условия: кварцевый капилляр с общей длиной 45 см (длина до детектора 38 см) и внутренним диаметром 75 мкм, 5 мМ фосфатный буфер (pH 7.1), напряженность поля 330 В/см, детектирование при 360 нм. AU – absorbance units.

разветвленных полилизинах, выполненное с использованием метода капиллярного электрофореза [21, 22], позволило оценить долю гистидина, связанного с концевыми аминогруппами лизина гиперразветвленного полилизина, и проследить, как изменение их соотношения влияет на строение полимеров (рис. 1). Оказалось, что при переходе от соотношения реагентов N-карбоксиангидрид лизина : активированный эфир гистидина, равного 10 : 1, к соотношению 1 : 1 (табл. 1, полимеры 2 и 1) мольное соотношение N-концевых гистидиновых остатков, введенных в гиперразветвленный полилизин, по отношению к оставшимся N-концевым остаткам лизина возрастает с 14 : 1 до 34 : 1, т.е. действительно происходит увеличение содержания доли гистидина, связанного с аминогруппами лизина внешней сферы гиперразветвленного полилизина. Вопрос о влиянии изменения соотношения мономер : инициатор на строение образующихся разветвленных полимеров рассмотрен ниже при анализе их вторичной структуры.

Вторичная структура гиперразветвленного полилизина, модифицированного гистидином

Вторичную структуру полученных полимеров, а именно, способность олиголизинных или полилизинных цепей, находящихся вне точек “ветвления” (диацилированных остатков лизина), давать упорядоченную вторичную α -спиральную структуру определяли с помощью метода кругового дихроизма [20]. Согласно данным табл. 2, в воде (pH 6.4) и в разбавленной соляной кислоте (pH 2.0) во всех образцах полимеров преобладает структура беспорядочного клубка со значительной примесью β -структуры. α -Спиральность в полимерах в этих условиях практически отсутствует, что связано с наличием катионных зарядов на N^{ϵ} -аминогруппах остатков лизина, находящихся вне точек “ветвления” и приводящих в свою очередь к беспорядочному клубку. В щелочном растворе (pH 10), когда N^{ϵ} -аминогруппы лизина депротонированы и полилизин способен существовать в виде α -спирали, доля α -спиральности для полимера 1 составляет 13%, в то время как для полимера 2 α -спиральность возрастает более чем в 3 раза и составляет уже 41%. В хорошем раство-

Таблица 2. Элементы вторичной структуры гиперразветвленного полилизина, модифицированного по N-концевым аминокетильными группами гистидином

Полимер	Элементы вторичной структуры, %			
	α -спираль	β -структура*	β -поворот	клубок
Вода (pH 6.4)				
1	4.9	39.6/4.1	22.3	35.6
2	4.4	37.3/3.5	25.1	36.4
HCl (pH 2.0)				
1	6.8	45.2/5.2	18.9	31.3
2	6.9	43.6/5.1	19.8	31.5
NaOH (pH 10.0)				
hbp(K)	9.9	28.0/4.8	21.1	–
1	13.8	19.5/4.8	21.2	40.3
2	40.7	6.8/5	17.3	28.2
80%-ный трифторэтанол				
hbp(K)	14.6	24.7/28.0	21.1	–
1	21	18.3/6.1	17.9	35.3
2	47.6	6.1/5.4	14.4	25.8

Примечание. hbp(K) – hyper branched polylysine (K – lysine в однобуквенном коде) – гиперразветвленный полилизин, полученный без обрывателя [20].

* В числителе – антипараллельная, в знаменателе – параллельная.

Таблица 3. Гидродинамические и молекулярные характеристики гиперразветвленного полилизина в 0.2 М водном растворе NaCl

Полимер	$[\eta]$, см ³ /г (при 21°C)	k'	\bar{v} , см ³ /г	S_0 , ед. Сведберга	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$
1	24	0.30	0.669	1.2	7.5	12	110
2	52	0.29	0.617	1.4	3.1	30	600

рителе (трифторэтаноле) доля α -спиральности для тех же полимеров также увеличивается: для полимера 2 она – 49% и для полимера 1 – 21%. Сопоставление этих данных с результатами N-концевого анализа, полученными с помощью капиллярного электрофореза, позволяет предположить, что увеличение в реакционной среде доли обрывателя полимеризации приводит к формированию полимера, в котором вне точек “ветвления” имеются только короткие олиголизинные фрагменты, не способные образовывать устойчивые α -спиральные структуры. В то же время уменьшение доли обрывателя полимеризации приводит к образованию полимера с более длин-

ными полимерными цепями вне точек ветвления; эти цепи способны давать устойчивую α -спираль.

*Молекулярные характеристики
гиперразветвленного полилизина,
модифицированного
по концевым аминокетильными группами гистидином*

Молекулярно-конформационные свойства гиперразветвленных полилизинных, модифицированных по N-концевыми лизинными остатками гистидином, были исследованы в водно-солевых растворах методами молекулярной гидродинамики и оптики. Как следует из табл. 3, для исследованных образцов полимеров получены относи-

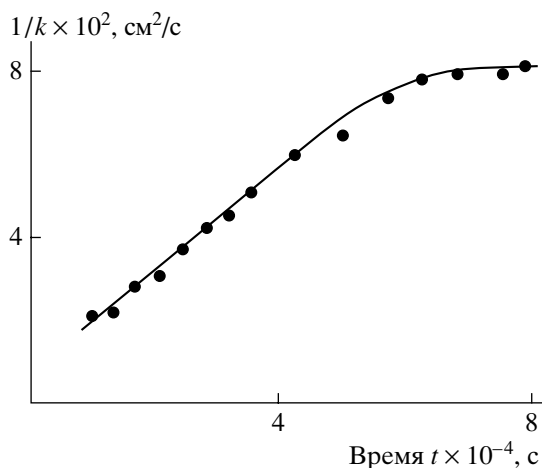


Рис. 2. Зависимость дисперсии диффузионной границы от времени для раствора полимера 2 (табл. 1).

тельно невысокие гидродинамические молекулярные массы M_{SD} . Однако при этом значения характеристической вязкости $[\eta]$ намного превосходят величины, которые можно было бы ожидать для твердых сферических частиц. Действительно, в соответствии с формулой Эйнштейна для непроницаемых сфер $[\eta]_{\text{сф}} = 2.5 \bar{v}$, для исследованных образцов полимеров $[\eta]_{\text{сф}} = 1.6\text{--}1.8 \text{ см}^3/\text{г}$. В то же время метод светорассеяния дает величину M_w , на порядки превосходящую значения M_{SD} . Применение метода динамического рассеяния света позволило зарегистрировать в растворе одного из исследуемых образцов (табл. 3, полимер 2) две моды: быструю и медленную. Размеры частиц, соответствующих медленной моде, составляют порядка 300 нм. Вероятно, именно такие частицы и дают основной вклад при определении M_w методом светорассеяния. Следует отметить, что медленные частицы были зафиксированы и в диффузионном эксперименте. Это проявилось в сильном изменении наклона диффузионного графика с течением времени (рис. 2). Частицы, соответствующие быстрой моде, имеют размеры менее 10 нм, что достаточно хорошо согласуется со значением M_{SD} . По-видимому, частицы, ответственные за быструю моду и коэффициент поступательной диффузии, определенный по начальному наклону диффузионной кривой, являются изолированными макромолекулами гиперразветвленного полимера. В пользу этого предположения свидетельствует и оценка гидродинамических размеров макромолекул ис-

следованных образцов по величине коэффициента поступательного трения f .

Величину гидродинамического радиуса R_h растворенных частиц, точнее радиуса гидродинамически эквивалентной сферы, достаточно просто оценить, используя значения коэффициента диффузии D и константы седиментации S_0 , по соотношениям

$$f = k_B T / D = 6\pi\eta_0 R_h \quad (1)$$

и

$$S_0 = \frac{M_{SD} (1 - \bar{v}\rho_0)}{f N_A} = \frac{M_{SD} (1 - \bar{v}\rho_0)}{6\pi\eta_0 R_h N_A} \quad (2)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана и N_A – число Авогадро. Вычисления по формулам (1), (2) приводят к значениям $R_h = 3$ нм для полимера 1 и 7 нм для полимера 2 (табл. 3).

Вопрос о природе медленной моды более сложен, и на сегодняшний день он остается открытым. Это могут быть как высокомолекулярные молекулы полимера, напоминающие звездообразные полилизинные конъюгаты лизинных дендримеров [6], в которых к сильно разветвленному “ядру” одноточечно привиты длинные полилизинные цепи, так и лабильные ассоциативные структуры, формирующиеся в статическом состоянии раствора. Последнее заключение представляется также вероятным, поскольку в седиментационном эксперименте никаких аномалий не наблюдалось, а способность к ассоциации лизинных дендримеров, соединений, структурно весьма близких гиперразветвленному полилизину [20], была недавно обнаружена нами с использованием метода поляризованной люминесценции [23, 24].

Таким образом, в результате исследования гиперразветвленных полилизинных, аминокислотных N-концевых остатков которых модифицированы гистидином, показано, что наличие в реакционной среде в момент получения гиперразветвленных полиаминокислот при восстановительном каталитическом удалении N^ϵ -карбобензоксигруппы с N-карбоксиянгидрида N^ϵ -карбобензоксизина регулятора-обрывателя полимеризации – активированного эфира N^α -трет-бутилоксикарбонилгистидина позволяет контролировать как ММ полимера, так и одновременно модифициро-

вать его N-концевые аминогруппы гистидином. Это обуславливает достаточно высокую ДНК-связывающую и ДНК-трансфекционную активность образующегося гиперразветвленного полилизина [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

В работе использовали N^ε-карбобензоксид-*L*-лизин, *L*-аланин, N^α-трет-бутилоксикарбонил(N^{lm}-бензилоксиметил)-*L*-гистидин, трифосген, палладий на угле, трифторуксусную кислоту, трифторметансульфо кислоту, тиоанизол, этандитиол, N^ε-карбобензоксид-*L*-лизин, динитрофенил-(DNP)-производные аминокислот: N^α-DNP-лизина, N^ε-DNP-лизина, N^α-,N^ε-ди-DNP-лизина и N^α-DNP-глутаминовой кислоты производства "Fluka" (Германия). Растворители, полученные из Открытого акционерного общества "Вектон" (Санкт-Петербург), очищали и сушили перед использованием.

Оборудование

При очистке полимеров с помощью гель-хроматографии использовали колонки, заполненные BioGel P2 (BIORAD Laboratories, США), детекцию проводили на спектрометре 2138 Uvicord-S (Прага). Аминокислотный анализ выполняли на анализаторе ААА Т339 М ("Microtechna", Прага, Чехословакия). Вторичную структуру полимеров определяли методом кругового дихроизма на дихрографе "Mark V" ("Jobin Ivon", Франция). Элементы вторичной структуры рассчитывали, используя программу CDNN V2.1 (Gerald Böhm/Institute für Biotechnologie Martin – Luther – Universität Hall – Wittenberg, Germany. http://bioinformatik.biochemtech.unihall.de/cd_spec/references.htm).

Капиллярный электрофорез осуществляли на приборе «Анализатор капиллярный ионный "Нанофор-01"» производства Института аналитического приборостроения РАН (Санкт-Петербург, Россия).

Методы молекулярной гидродинамики и оптики

Образцы гиперразветвленных полилизинов, полученных при разном соотношении N-карбок-

сиангидрид лизина : активированный эфир гистидина исследовали методами молекулярной гидродинамики и оптики. Все опыты проводили при температуре 21.0°C. Растворителями служили водно-солевые растворы (0.2 М NaCl) с плотностью $\rho = 1.004 \text{ г/см}^3$ и динамической вязкостью $\eta_0 = 1.00 \text{ сП}$.

Для определения ММ методом статического светорассеяния использовали фотогониодиффузометр "Sofica". Измерения проводили по стандартной методике [25] при длине волны света $\lambda_0 = 546 \text{ нм}$, калибровка прибора по бензолу $R_V = 2.32 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Значения M_w полимера рассчитывали по формуле

$$\frac{cH}{I_{90}} = \frac{1}{P(90^\circ)M_w} + 2A_2c, \quad (3)$$

где H – оптическая постоянная.

Методом динамического рассеяния света находили средний гидродинамический радиус R_H макромолекул полимера. Оптическая часть установки для этих экспериментов укомплектована гониометром Fotocor (источник света He-Ne-лазер с длиной волны $\lambda_0 = 632.8 \text{ нм}$ и мощностью $\sim 10 \text{ мВ}$). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photocor-FC с числом каналов 288 (Закрытое акционерное общество "Антекс", Россия). Данные обрабатывали методом кумулянтов и методом регуляризации Тихонова.

Скоростную седиментацию изучали в ультрацентрифуге MOM-3180 (Венгрия) при скорости вращения ротора 45000 об/мин. Седиментационную границу формировали искусственно методом наслаивания растворителя на раствор и регистрировали с помощью рефрактометрической оптической системы Филпота–Свенссона. Седиментационные диаграммы имели унимодальный характер.

Поступательную диффузию исследовали, используя диффузометр Цветкова, оснащенный поляризационным интерферометром [25, 26]. Коэффициент диффузии D раствора с концентраций c рассчитывали по методу площадей и максимальных ординат. Зависимости дисперсии диффузионной границы от времени имели линейный характер; по их наклону определяли значения D . Учитывая, что в области сильного разбавления D

обычно не зависит от c , в качестве константы поступательной диффузии D_0 макромолекул сверхразветвленных полилизиннов принимали значения коэффициента D , полученные при конечных концентрациях $c \leq 0.10$ г/дл.

Седиментационно-диффузионные ММ полимера рассчитывали по уравнению Сведберга.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в водно-солевом растворе (0.2 М NaCl) при 21°C в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения $t_0 = 88.2$ с. Значения $[\eta]$ находили, экстраполируя приведенную вязкость $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации в соответствии с уравнением Хаггинса

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c, \quad (4)$$

где k' – константа Хаггинса, характеризующая молекулярные взаимодействия в растворе [26].

Синтез реагентов

Синтез N-карбоксиянгидрида N^ε-карбобензоксид-*L*-лизина проводили из N^ε-карбобензоксид-*L*-лизина и трифосгена согласно методике [27]. Пентафторфениловый эфир N^α-ВОС-(N^{Im}-Вом)гистидина синтезировали из N^α-ВОС-(N^{Im}-Вом)гистидина и пентафторфенола согласно работе [28].

Синтез гиперразветвленного поли-*L*-лизина, модифицированного по концевым аминок группам лизина гистидином (табл. 1, полимер 2)

Раствор 1.5 г N-карбоксиянгидрида N^ε-карбобензоксид-*L*-лизина и 0.15 г пентафторфенилового эфира N-*трет*-бутилоксикарбонил-(N^{Im}-бензилоксиметил)гистидина в 50 мл диоксана помещали в круглодонную трехгорлую колбу с магнитной мешалкой и к нему прибавляли 0.15 г палладия на угле и 2 капли ледяной уксусной кислоты. Гидрирование проводили при пропускании равномерно тока водорода и перемешивании раствора в течение 4 ч при 40–45°C. Через 4 ч палладий на угле отфильтровывали, промывали 10 мл диоксана и раствор оставляли на 3 суток при 40°C. Затем диоксан отгоняли в вакууме до объема 5 мл и продукт высаждали в петролейный эфир. Выпавший полимер отфильтровывали и сушили в эксикаторе. Получили 1.8 г полимера.

Снятие защитных групп с полимера. В круглодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 1.8 г полимера, растворенного в 18 мл трифторуксусной кислоты. К раствору прибавляли при перемешивании 1.8 мл трифторметансульфоокислоты и 1.8 мл тиоанизола. Смесь перемешивали 0.5 ч при 0°C и затем 1 ч при комнатной температуре. После окончания перемешивания к раствору деблокированного полимера в трифторуксусной кислоте добавляли 100 мл сухого серного эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 3 раза порциями серного эфира по 20 мл и сразу подвергали очистке с использованием гель-хроматографии.

Очистка полимера с использованием гель-хроматографии. Полимер растворяли в 4 мл 6%-ной уксусной кислоты и наносили на колонку (60 × 2.5 см), заполненную Сефадексом G-10. В качестве подвижной фазы использовали 6%-ную уксусную кислоту. Соответствующую фракцию лиофилизировали. Получили 0.3 г полимера (табл. 1, полимер 2).

Аналогично из 1.4 г N-карбоксиянгидрида N^α-карбобензоксид-*L*-лизина и 1.4 г пентафторфенилового эфира N-*трет*-бутилоксикарбонил-(N^{Im}-бензилоксиметил)гистидина (соотношение N-карбоксиянгидрид лизина : активированный эфир гистидина равно 1 : 1) получили 0.3 г полимера 1 (табл. 1).

Аминокислотный анализ полимеров. Мольное соотношение лизина и гистидина для полученных образцов гиперразветвленного поли-*L*-лизина, модифицированного гистидином, как и содержание основного вещества (полимера) в навеске, определяли с помощью аминокислотного анализа после гидролиза образцов действием 6 N соляной кислоты в течение 24 ч в ампуле при 110°C после отгонки водного раствора соляной кислоты на вакуумном испарителе.

Определение N-концевых аминок групп с помощью капиллярного электрофореза

Модификация гиперразветвленных поли-*L*-лизиннов 2,4-динитрофторбензолом. 1.2 мг полимера растворяли в 3 мл бикарбонатного буфера (рН 8.6) и обрабатывали при комнатной температуре в течение 12 ч раствором 5 мг динитрофторбензола в 3 мл диоксана. Выпавший модифициро-

ванный полимер отфильтровывали, промывали водой, спиртом и эфиром. После сушки в эксикаторе полимер гидролизовали в 6 N соляной кислоте в ампуле при 110°C в течение 24 ч. После отгонки водного раствора соляной кислоты на вакуумном испарителе остаток использовали для определения количества динитрофенилпроизводных аминокислот (DNP-аминокислот) с помощью капиллярного электрофореза.

Капиллярный электрофорез гидролизатов полимеров. Капиллярный электрофорез DNP-производных концевых аминокислот проводили в 5 мМ фосфатном буфере (рН 7.1) в кварцевом капилляре с общей длиной 45 см (длина до детектора 38 см) и внутренним диаметром 75 мкм при напряженности поля 330 В/см. Детектирование осуществляли при 360 нм. Найденные значения концентраций N-концевых аминокислот для гиперразветвленного полилизина (соотношение N-карбоксиангидрид : активированный эфир гистидина равно 1 : 1, полимер 1 в табл. 1) составили: ди-DNP-лизин – 4.75×10^{-9} моль/мл и ди-DNP-гистидин – 1.62×10^{-7} моль/мл, т.е. мольное соотношение концевых аминокислот гистидин : лизин для данного образца было 34 : 1 (рис. 1б). Значения концентраций N-концевых аминокислот для гиперразветвленного полилизина (соотношение N-карбоксиангидрид : активированный эфир гистидина равно 10 : 1, табл. 1, полимер 2) составили: ди-DNP-лизин – 5.35×10^{-9} моль/мл и ди-DNP-гистидин – 7.66×10^{-7} моль/мл, т.е. мольное соотношение концевых аминокислот гистидин : лизин для данного равно образца равно 14 : 1 (рис. 1в).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Methods in Molecular Medicine* / Ed. by M.A. Findeis Totowa. New York: Humane Press Inc., 2001. V. 65.
2. *Kukowska-Latallo J.F., Bielinska A.U., Johnson J., Spindler R., Tomalia D.A., Baker J.R., jr.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1996. V. 93. № 10. P. 4897.
3. *Tansey W., Ke S., Cao X.-Y., Marites P., Wallace S., Li C.* // *J. Controlled Release*. 2004. V. 94. № 1. P. 39.
4. *Ohsaki M., Okuda T., Wada A., Hirayama T., Niidome T., Aoyagi H.* // *Bioconjug. Chem*. 2002. V. 13. № 3. P. 510.
5. *Okuda T., Kidoaki S., Ohsaki M., Koyama Y., Yoshikawa, Niidome T., Aoyagi H.* // *Organic Biomol. Chem*. 2003. V. 1. № 10. P. 1270.
6. *Власов Г.П., Корольков В.И., Панкова Г.А., Тарасенко И.И., Баранов А.Н., Глазков П.В., Киселев А.В., Остапенко О.В., Лесина Е.А., Баранов В.С.* // *Биоорган. химия*. 2004. Т. 30. № 1. С. 1.
7. *Okuda T., Sugiyama A., Niidome T., Aoyagi H.* // *Biomaterials*. 2004. V. 25. № 3. P. 537.
8. *Власов Г.П., Корольков В.И., Гурьянов И.А., Баянова Н.В., Баранов А.Н., Киселев А.В., Лесина Е.А., Баранов В.С.* // *Биоорган. химия*. 2005. Т. 31. № 2. С. 167.
9. *Власов Г.П.* // *Биоорган. химия*. 2006. Т. 32. № 3. С. 227.
10. *Polland H., Remy J.-S., Loussouarn G., Demolombe S.* // *Biol. Chem*. 1998. V. 273. № 13. P. 7507.
11. *Boletta A., Benigni A., Lutz J., Remuzzi G., Soria M.S., Monaco L.* // *Human Gene Ther*. 1997. V. 8. № 10. P. 1243.
12. *Faneca H., Simoes S., Pedroso de Lima M.C.* // *Biochim. Biophys. Acta*. 2002. V. 1567. № 1. P. 23.
13. *Behr J.P., Deminea B., Loeffler J.P., Perez-Mutul J.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1989. V. 86. № 18. P. 6982.
14. *Pouton C.W., Lucas P., Thomas B.J., Uduehi A.N., Milroy D.A., Moss S.H.* // *J. Controlled Release*. 1998. V. 53. № 1–3. P. 289.
15. *Midoux P., Monsigny M.* // *Bioconjug. Chem*. 1999. V. 10. № 3. P. 406.
16. *Morris M.C., Chaloin L., Heitz F., Davita G.* // *Current Opinion in Biotechnology*. 2000. V. 11. № 5. P. 461.
17. *Malik N., Wiwattanapatapee R., Klopsch R., Lorenz K., Frey H., Weener J.W., Meijer E.W., Paulus W., Duncan R.* // *J. Controlled Release*. 2000. V. 65. № 1–2. P. 133.
18. *Remy J.S., Abdallah B., Zanta M.A., Boussif O., Behr J.P., Demeneix B.* // *Adv. Drug Deliv. Rev*. 1998. V. 30. № 1–3. P. 85.
19. *Власов Г.П., Павлов Г.М., Баянова Н.В., Корнеева Е.В., Эбель С., Ходорковский М. А., Артамонова Т.О.* // *Докл. РАН*. 2004. Т. 399. № 3. С. 366.
20. *Власов Г.П., Тарасенко И.И., Валуева С.В., Кунпер А.И., Тарабукина Е.Б., Филиппов А. П., Авдеева Е. В., Воробьев В.И.* // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 5. С. 731.
21. *David Arráez Román, Antonio Segura Carretero, Carmen Cruces Blanco, Alberto Fernández Gutiérrez* // *Biomed. Chromatogr*. 2004. V. 18. № 7. P. 422.
22. *Cortacero-Ramureza, Segura-Carreterob A., Cruces-Blancob C., Hernáinz-Bermudez de Castrob M.,*

- Fernandez-Gutierrez A.* // Food Chemistry. 2004. V. 87. № 3. P. 471.
23. *Anufrieva E., Ananieva T., Bayanova N., Vlasov G., Kravouyak M., Nazarova O., Nekrasova T., Panarin E., Smyslov R.* // Macromol. Symp. 2006. V. 237. № 1. P. 1.
24. *Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Власов Г.П., Баянова Н.В., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1013.
25. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
26. *Цветков В.Н.* // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
27. *Daly W.H., Poche D.* // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 46. P. 5859.
28. *Kisfaludy L., Löw M., Nieky O.* // Liebigs Ann. Chem. 1973. № 9. P. 1421.

Hyperbranched Poly(L-lysine) Modified with Histidine Residues via Lysine Terminal Amino Groups: Synthesis and Structure

**G. P. Vlasov^a, A. P. Filippov^a, I. I. Tarasenko^a, E. B. Tarabukina^a,
G. A. Pankova^a, I. E. Il'ina^a, A. A. Shpyrkov^a, E. V. Skvortsova^b,
A. I. Skvortsov^a, and V. I. Vorob'ev^b**

^a *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

^b *Institute of Cytology, Russian Academy of Sciences,
Tikhoretsii pr. 4, St. Petersburg, 194064 Russia*

e-mail: gpvlasov@hq.macro.ru

Abstract—A method of preparing hyperbranched poly(L-lysine) via the polymerization of N^ε-carbobenzyloxy-L-lysine-N-carboxyhydride has been developed in order to regulate the molecular mass and size of this polymer and to modify amino groups of its N-terminal lysine residues. This method includes the reductive removal of a N^ε-carbobenzyloxy group by hydrogen over activated palladium in the presence of a chain termination agent—activated ether of N^α-tert-butyloxycarbonylhistidine. The structure of the polymers has been studied by capillary electrophoresis, circular dichroism, and molecular hydrodynamics.

режимах, максимально приближенных к условиям промышленного синтеза полимеров (25–60°C) [4, 5]. Однако практическое применение регуляторов этого типа в ряде случаев существенно ограничено интенсивной окраской, которую придают полимерам ионы некоторых переходных металлов, образующиеся на промежуточных стадиях синтеза макромолекул.

Одним из немногих исключений являются регулирующие добавки на основе соединений титана. Известно, что ионы титана в наивысшей степени окисления (IV) наиболее устойчивы и при этом бесцветны. Следовательно, полимеры, синтезированные с их участием, не будут иметь окраски и не потребуют дополнительной очистки от регулятора.

Недавно нами обнаружено регулирующее действие дициклопентадиенилтитан дихлорида (Cp_2TiCl_2) на кинетику радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола, а также молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров [6, 7]. Установлено, что в присутствии каталитических количеств указанной добавки значительно уменьшается гель-эффект и наблюдается линейное повышение ММ полимеров с конверсией [7]. Цель настоящего исследования – выяснение механизма регулирующего действия циклопентадиенильных производных титана при полимеризации метилметакрилата и стирола в условиях радикального инициирования. Экспериментальные возможности непосредственного изучения промежуточных стадий и элементарных актов контролируемого синтеза полимеров ограничены спектроскопией электронного парамагнитного резонанса. В этой связи для исследования реакционных интермедиатов наряду с ЭПР нами было применено квантово-химическое моделирование.

Следует также отметить, что ранее циклопентадиенильные комплексы титана, железа и циркония в совокупности с пероксидом бензоила успешно применяли для синтеза ПММА и ПС [8–10]. Авторами указанных работ высказано предположение о координационно-радикальном характере полимеризации виниловых мономеров в присутствии исследуемых металлокомплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В работе использовали коммерческие продукты Cp_2TiCl_2 (“Aldrich”), TiCl_3 , металлический натрий и циклопентадиен, а также очищенные по известным методикам мономеры [11]; ДАК как инициатор [12] и органические растворители очищали по стандартным методикам [13]. Дициклопентадиентитан хлорид Cp_2TiCl синтезировали по методике [14] взаимодействием TiCl_3 с циклопентадиенилнатрием $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$. Температура плавления полученного соединения 278–279°C соответствовала литературным данным (279–281°C, димер [Cp_2TiCl]₂) [14]. Все работы с Cp_2TiCl проводили в инертной атмосфере.

Синтез полимеров и анализ ММР образцов

Расчитанное количество металлоорганического соединения и инициатора растворяли в соответствующих мономерах, помещали в ампулы, дегазировали и проводили синтез полимера в массе при остаточном давлении 1.3 Па. Кинетику полимеризации ММА и стирола изучали гравиметрическим методом.

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение ПММА и ПС определяли вискозиметрически [15–17] и методом гель-проникающей хроматографии [18] на установке “Knauer” с линейной колонкой (Phenomenex, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр RI – Detektor K-2301. Элюентом служил хлороформ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола. Пересчет средних ММ (для ПММА) от калибровки по ПС-образцам к исследуемым полимерам проводили по стандартным формулам для ПММА [15, 16, 18].

Исследования методом ЭПР

Расчетное количество металлоорганического соединения и инициатора растворяли в мономере или в смеси мономер + ТГФ, взятых в соотношении 1 : 1, помещали в специальные ампулы и дегазировали до остаточного давления 1.3 Па путем трехкратного замораживания–размораживания в жидком азоте. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре АЭ-4700: эталоном для ка-

либровки магнитного поля служили ионы Mn^{2+} в кристаллической решетке MgO [19].

Методика квантово-химических расчетов

Расчеты выполняли в программном пакете Gaussian 98 (Revision A.3) [20] в рамках теории функционала плотности с использованием нелокального обменного функционала Becke 1988 [21] совместно с корреляционным функционалом Perdew (BP86) [22]. При оптимизации геометрии всех структур применяли базисный набор 6-31G(d). В ряде случаев для предварительного поиска стационарных точек использовали нестандартный базисный набор, состоящий из 6-31G для атомов углерода, 3-21G для атомов водорода и 6-31G(d) для атомов хлора. В этих случаях для атома титана брали эффективный остоновый потенциал Нау-Вадт VDZ [23] с соответствующим базисным набором VDZ. Проводили полную оптимизацию геометрии всех моделей и молекулярных структур. Все переходные структуры характеризовали расчетом колебательных частот. Радикальные системы изучали в рамках формализма неограниченной волновой функции.

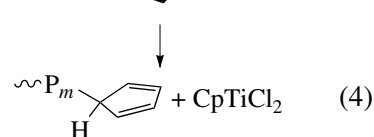
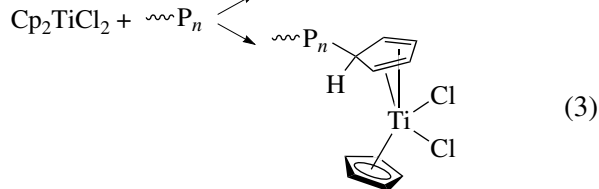
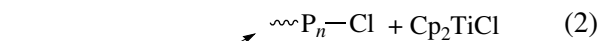
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как указано выше, металлоорганические соединения, в том числе циклопентадиенильные комплексы титана, способны оказывать существенное влияние на радикальную полимеризацию виниловых мономеров. При этом логично предположить, что применение металлоорганических соединений даст возможность регулировать рост полимерной цепи как по механизму обратимого ингибирования, так и путем полимеризации с переносом атома (ATRP) [24]. Реализация конкретного механизма в процессе синтеза полимеров определяется строением центрального атома и его лигандным окружением.

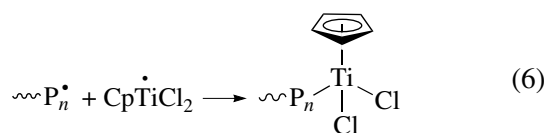
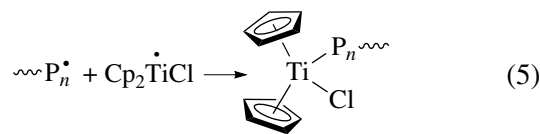
Для изучения элементарных стадий контролируемого синтеза макромолекул в присутствии дициклопентадиенилтитан дихлорида нами проведено квантово-химическое моделирование полимеризации стирола и метилметакрилата с участием Cr_2TiCl_2 .

Взаимодействие растущего макрорадикала с Cr_2TiCl_2 с учетом его строения и реакционной способности может протекать по двум направле-

ниям: атакой на атом металла с последующим восстановлением металлоорганического соединения путем отрыва атома галогена (реакция (2)) либо присоединением растущего радикала по циклопентадиенильному кольцу (реакция (3)) с последующим его отрывом (реакция (4)):



Образующиеся при этом соединения трехвалентного металла могут взаимодействовать со вторым радикалом роста с образованием лабильной σ -связи титан–углерод:



Для определения вероятности протекания реакций по указанным выше направлениям были проведены квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности.

С целью верификации использованного нами метода расчета предварительно была определена энергия связи Ti–Cl в Cr_2TiCl_2 (реакция (7), табл. 1). В таблице также приведены экспериментальные данные для этой связи. Видно, что выбранный метод расчета достаточно точно описывает энергетику связи Ti(IV)–Cl:



Как можно заключить из анализа данных табл. 1, протекание реакций, соответствующих образованию соединений трехвалентного титана, весьма вероятно, несмотря на их незначительную эндотермичность (29–36 кДж/моль). Однако

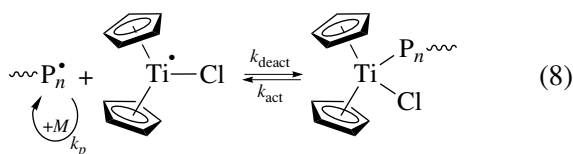
Таблица 1. Изменение энергии $\Delta_r E$ в реакциях взаимодействия радикалов с молекулой Cr_2TiCl_2 (метод расчета BP86/6-31G(d))

Реакция	$\Delta_r E$ (кДж/моль) для различных R^\bullet	
	$\bullet\text{C H(Me)Ph}$	$\bullet\text{C (Me)}_2\text{COOMe}$
2	29	36
3	-4.2	-2.9
4	35.2	37.9
5	-16.7	-69
6	-139	-128
7	337 (343 ± 6)*	

* Экспериментальная величина $\Delta H^0(0)$ для реакции $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiCl}_3^\bullet + \text{Cl}^\bullet$ [25].

именно благодаря указанной эндотермичности равновесие в данных реакциях должно быть смещено в обратную сторону. Маловероятно, чтобы это направление реакции было ответственно за контроль роста полимерной цепи по “классическому” механизму ATRP.

Таким образом, сам по себе Cr_2TiCl_2 не способен регулировать рост полимерной цепи по механизму “живых” цепей. Однако образующиеся по реакциям (2) и (4) производные Ti(III) являются координационно ненасыщенными соединениями и могут временно связывать растущие макро-радикалы в результате протекания реакций (5) и (6). Реакция (5) по своим энергетическим параметрам (табл. 1) вполне может быть ответственна за контроль роста полимерной цепи в условиях радикального инициирования:



Нами оценены активационные барьеры для реакций (2) и (3). Полученные величины E_a достаточно близки между собой и составили 43 и 48 кДж/моль соответственно. Вероятно, реакция (2), т.е. восстановление Cr_2TiCl_2 до $\text{Cr}_2\text{Ti}^\bullet\text{Cl}$, протекает несколько быстрее реакции (3). Можно предположить, что именно она будет ответственна за управление ростом полимерной цепи в присутствии металлокомплекса.

С целью экспериментального доказательства образования соединений трехвалентного титана при взаимодействии Cr_2TiCl_2 с радикалом роста ($\sim\text{P}_n^\bullet$) была изучена полимеризация стирола в присутствии Cr_2TiCl_2 и ДАК в блоке и в растворе ТГФ при 70°C методом ЭПР. В исследуемой системе был зафиксирован сигнал ЭПР – синглет с g -фактором 1.974, который в соответствии с имеющимися литературными данными [26] может быть отнесен к парамагнитному соединению $\text{Cr}_2\text{Ti}^\bullet\text{Cl}$.

Таким образом, результаты квантово-химического моделирования и исследования методом ЭПР в совокупности с экспериментальными данными по кинетике полимеризации ММА и стирола в присутствии Cr_2TiCl_2 и ММР образующихся макромолекул свидетельствуют о том, что регулирующее действие циклопентаденильных комплексов титана может быть связано с восстановлением Cr_2TiCl_2 в $\text{Cr}_2\text{Ti}^\bullet\text{Cl}$. Образовавшееся непосредственно в полимеризационной системе соединение титана(III) – металлоцентрированный радикал $\text{Cr}_2\text{Ti}^\bullet\text{Cl}$, в дальнейшем способен осуществлять контроль роста полимерной цепи.

С целью экспериментального доказательства реализации данного механизма нами была изучена полимеризация ММА в присутствии Cr_2TiCl и ДАК при 70°C методом ЭПР. Установлено, что в мономерной среде наблюдается ЭПР-спектр, представленный на рис. 1 с $g = 1.974$, причем данная величина совпадает с приведенным выше аналогичным параметром спектра ЭПР, наблюдаемого в процессе синтеза полимеров в присутствии Cr_2TiCl_2 .

Кинетические исследования полимеризации ММА и стирола в присутствии Cr_2TiCl проводили гравиметрическим методом.

Как видно из рис. 2, введение в систему титаноорганического соединения приводит к значительному уменьшению явления автоускорения при полимеризации ММА и стирола, при этом время достижения предельной конверсии увеличивается несущественно.

Как известно, отсутствие гелевого эффекта при радикальной полимеризации в массе при образовании высокомолекулярного продукта может быть обусловлено подавлением реакции взаимно-

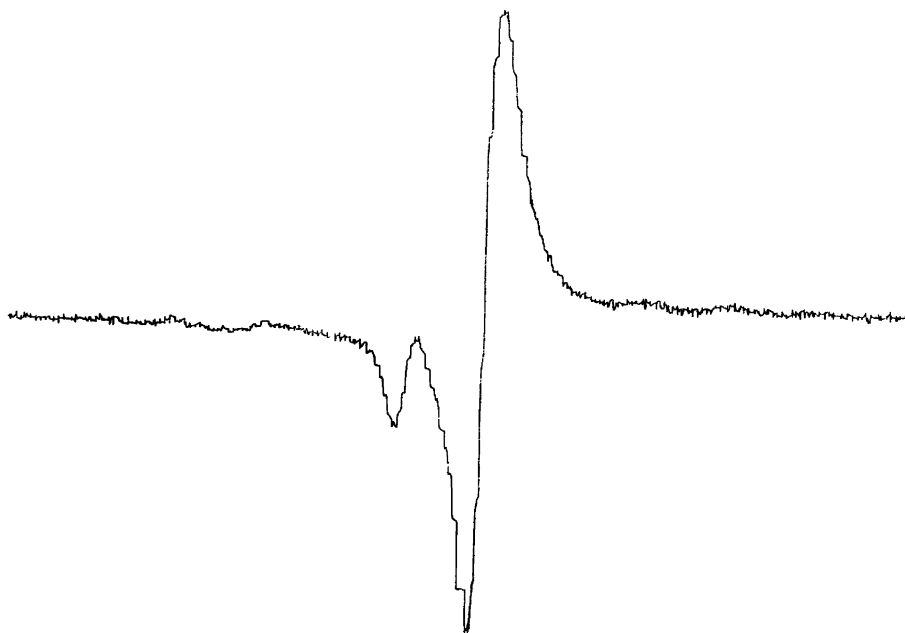


Рис. 1. Спектр ЭПР, зарегистрированный в системе Cr_2TiCl (0.2 мол. %) + ДАК (0.1 мол. %) в среде ММА при 70°C .

го бимолекулярного обрыва растущих цепей реакцией их обрыва на стабильных радикалах [1–5]. В данном случае в качестве стабильного радикала – регулятора роста цепи выступает парамагнитный комплекс Ti(III) , т.е. регулирование кинетических параметров полимеризации осуществляется по схеме (8).

Один из главных признаков псевдоживого процесса полимеризации – фрагментарный рост цепи, следствием чего является непрерывное увеличение ММ полимера в процессе синтеза, причем M_n линейно зависит от конверсии [1, 2].

Исследование молекулярно-массовых характеристик ПММА показало, что для полимера, синтезированного в присутствии Cr_2TiCl , не наблюдается резкого скачка средневязкостной ММ (рис. 3а, кривая 2), как для ПММА, полученного без добавки (рис. 3а, кривая 1), и происходит линейный рост ММ с конверсией.

Зависимость M_n полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии 0.2 мол. % Cr_2TiCl , от конверсии также носит линейный характер (рис. 3б). Однако коэффициенты полидисперсности полученных образцов (табл. 2) имеют значения, сопоставимые с полидисперсностью образцов ПММА, синтезированных без добавки метал-

лоорганического соединения, а на глубоких конверсиях превышают последние.

Необходимо также отметить, что зависимость M_n от конверсии идет не из нуля, как в случае классической контролируемой радикальной полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Эти факты можно объяснить протеканием в системе наряду с контролируемым процессом параллельно и неконтролируемого – обычной радикальной полимеризации, обусловленной распадом радикального инициатора (ДАК) во время всего процесса.

Косвенным подтверждением изложенного выше предположения служат результаты исследования молекулярно-массовых характеристик ПС,

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезируемого в присутствии Cr_2TiCl при 70°C (инициатор 0.1 мол. % ДАК)

$[\text{Cr}_2\text{TiCl}]$, мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	91	204	600	2.9
0.2	9	99	211	2.1
	15	110	241	2.2
	37	136	304	2.2
	63	184	761	4.2

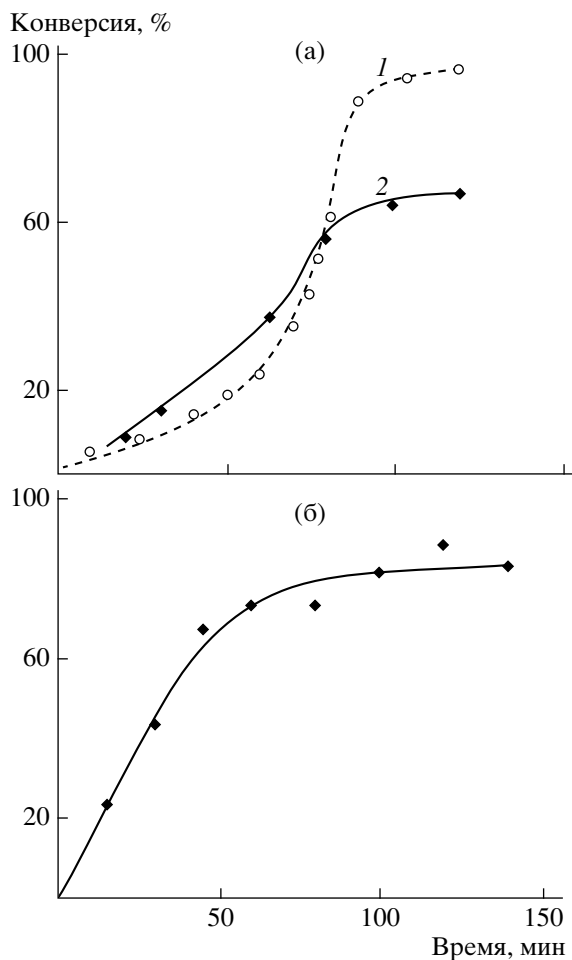


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые полимеризации ММА (а) и стирола (б) в присутствии Cr_2TiCl при 70 (а) и 90°C (б). $[\text{ДАК}] = 0.1$ (а) и 0.8 мол. % (б); $[\text{Cr}_2\text{TiCl}] = 0$ (1), 0.2 мол. % (2) (а) и 0.2 мол. % (б).

синтезированного в присутствии Cr_2TiCl , непосредственно введенного в полимеризационную систему в процессе синтеза макромолекул.

Установлено, что в данном случае также наблюдается линейное повышение M_n ПС с увеличением степени превращения мономера (рис. 4). Полидисперсность образцов ПС, полученных в присутствии металлоорганического соединения сравнительно невысока и при конверсии 67% не превышает значения 1.5. Некоторый рост коэффициентов полидисперсности полимеров, синтезируемых в присутствии Cr_2TiCl , по сравнению с классической “живой” полимеризацией ($M_w/M_n \sim 1.1-1.4$) может быть связан с тем, что в системе наряду с контролируемым механизмом протекает обычная (неконтролируемая) ради-

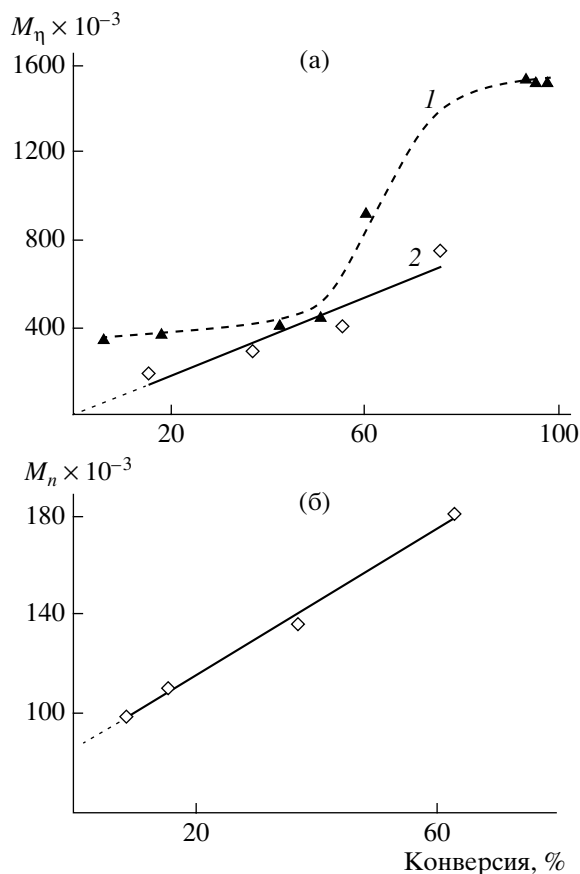


Рис. 3. Зависимость M_n (а) и M_w (б) ПММА от конверсии. Инициатор – 0.1 мол. % ДАК. $[\text{Cr}_2\text{TiCl}] = 0$ (1), 0.2 мол. % (2) (а) и 0.2 мол. % (б); $T = 70^\circ\text{C}$.

кальная полимеризация с участием ДАК, приводящая к образованию “мертвого” полимера.

Полученные нами данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами А. Asandei с сотрудниками [27, 28], которые использовали Cr_2TiCl для синтеза ряда функциональных полимеров. Парамагнитный комплекс $\text{Ti(III)-Cr}_2\text{TiCl}$ был получен ими *in situ* восстановлением Cr_2TiCl_2 цинковой пылью и использован для полимеризации стирола по механизму обратимого ингибирования. В качестве инициаторов полимеризации авторы указанных работ применили целый ряд моно- и полифункциональных эпоксидов [27] и альдегидов [28]. Полимеризацию проводили при 70–90°C, во всех случаях M_n линейно увеличивалась с конверсией, а значения коэффициентов полидисперсности были на уровне 1.4.

Таким образом, Cr_2TiCl в присутствии ДАК как инициатора позволяет регулировать и кинетическую полимеризацию с участием ДАК, приводящую к образованию “мертвого” полимера.

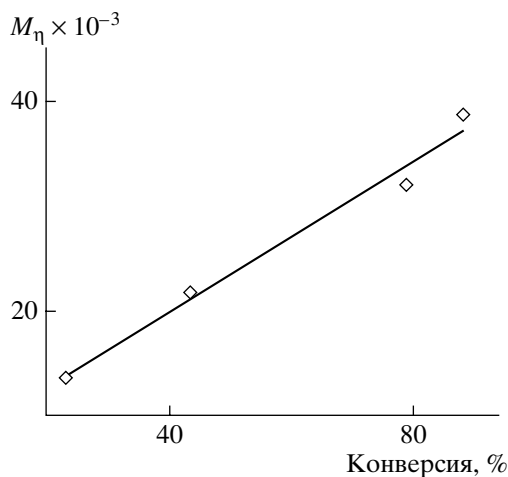


Рис. 4. Зависимость M_n ПС от конверсии. Инициатор – 0.8 мол. % ДАК. $[Cr_2TiCl] = 0.2$ мол. %; $T = 90^\circ C$.

тические параметры полимеризации ММА и стирола, и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. При этом регулирующее влияние металлоорганического соединения на синтез макромолекул, вероятно, происходит по механизму обратимого ингибирования, что подтверждается результатами квантово-химического моделирования и исследования полимеризации методом ЭПР, а также экспериментально полученными кинетическими данными по полимеризации виниловых мономеров в присутствии соответствующей добавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski. Oxford: Univ. Press, 2005.
- Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
- Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3661.
- Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2921.
- Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3689.
- Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 482.
- Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Телегина Е.В., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Семеньчева Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 943.
- Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Муслухов Р.Р., Колесов С.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 1. С. 69.
- Колесов С.В., Юмагулова Р.Х., Прокудина Е.М., Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Ионова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 324.
- Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Абдулгалимова А.У., Гарифуллина Р.Н., Прокудина Е.М., Спивак С.И., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1305.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
- Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. 4.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1974.
- Шатеништейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаового распределения полимеров. М.; Л.: Химия, 1964.
- Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
- Maron S.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1961. V. 5. № 15. P. 282.
- Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
- Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
- Gaussian 98. Revision A.3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-

- Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Pittsburgh, PA, 1998.
21. *Becke A.D.* // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
22. *Perdew J.P.* // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. № 12. P. 8822.
23. *Hay P.J., Wadt W.R.* // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. № 1. P. 299.
24. *Poli R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 5058.
25. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
26. *Разуваев Г.А., Латяева В.Н., Вышинская Л.И.* // *Журн. общ. химии.* 1965. Т. 35. № 1. С. 169.
27. *Asandei A.D., Moran I.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 49. P. 15932.
28. *Asandei A.D., Chen Y.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 22. P. 7549.

Dicyclopentadienyltitanium Chlorides as Regulators of Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers

A. A. Shchepalov and D. F. Grishin

*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: grishin@ichem.unn.ru*

Abstract—The free-radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of dicyclopentadienyltitanium chloride and dicyclopentadienyltitanium dichloride has been studied. It has been shown that the process proceeds without auto-acceleration up to high conversions and is characterized by a linear increase in molecular mass with conversion. On the basis of quantum-chemical calculations and ESR spectroscopy data, a scheme describing the growth of polymer chains with participation of organotitanium compounds.

УДК 541.64:542.9

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА С КОНЦЕВЫМИ ТИОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ К АКРИЛАТАМ

© 2008 г. С. Ю. Кочев, Ю. А. Кабачий

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 07.02.2007 г.

Принята в печать 03.07.2007 г.

Полистирол с концевыми тиольными группами был получен в результате реакций аминолита или алкоголиза тритиоэфира полимера в условиях, найденных ранее для модельной реакции гидролиза бис-(1-фенилэтил)тритиокарбоната. Аминолиз ПС с $M_n = 8.2 \times 10^3$ *n*-гексиламином при 100°C в толуоле привел к образованию полимера, имеющего $M_n = 4 \times 10^3$ и коэффициент полидисперсности 1.13. Мономодальный характер ММР полимера, а также узкая и почти равная исходной полидисперсность свидетельствуют о том, что все тритиокарбонатные группы исходного ПС подверглись гидролизу. Исследовано присоединение 1-фенилэтилтиола и ПС с концевыми тиольными группами к метилакрилату и ММА по реакции Михаэля и установлено, что присоединение протекает количественно при комнатной температуре. Найдено, что для присоединения можно использовать непосредственно дитиоэфиры в присутствии каталитического количества основания, минуя стадию получения тиола. Тем не менее для количественного присоединения к акрилатам предпочтительнее предварительный гидролиз полимера.

Радикальную полимеризацию с использованием дитиоэфиров в качестве регуляторов роста полимерной цепи широко применяют для синтеза полимеров требуемой ММ [1–3]. Синтезируемые таким образом полимерные дитиоэфиры в свою очередь могут служить источником полимеров с концевыми тиольными группами [4, 5]. В представленной работе продолжены начатые ранее исследования [6], посвященные получению и использованию ПС с концевыми тиольными группами. Были изучены варианты его синтеза путем аминолита и алкоголиза макромолекулярного тритиоэфира, а также способность присоединяться к α, β -ненасыщенным сопряженным карбонильным соединениям. Основное внимание уделялось количественным аспектам химических превращений.

бутирата определяли с помощью газовой хроматографии на хроматографе “Цвет 800”, используя внутренний стандарт – дифенил, детектор пламенно-ионизационный, газ-носитель гелий (30 мл/мин) и колонку из нержавеющей стали ($l = 2$ м), заполненную 5% SE-30 на Inerton N-Super. ММ и ММР находили методом ГПХ на хроматографе, оснащенном насосом фирмы “Knauer” HPLC 64, спектрофотометрическим детектором фирмы “Milton Roy” и тремя колонками PL-GEL с пределами измерения до 10^2 , 10^3 и 10^5 . А растворителем служил ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин. Калибровку хроматографической системы проводили по эталонным образцам ПС. Относительная погрешность определения ММ составляла 10%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Спектры ЯМР записывали на спектрометре “Bruker” с рабочей частотой 400.13 МГц по ядрам ^1H и 100.1 МГц по ядрам ^{13}C . В качестве растворителя брали CDCl_3 . Выход метил-3-(1-фенилэтилтио)пропионата и метил-3-(1-фенилэтилтио)изо-

Материалы

1,4-Диоксан и толуол перегоняли над CaH_2 , ТГФ – над LiAlH_4 , 1-гексиламин (98%, “Aldrich”), тетраакрилат пентаэритрита (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Метилакрилат (МА, 99%, “Aldrich”), метилметакрилат (ММА, 99%, “Aldrich”) и стирол (99%, “Aldrich”) перегоняли над CaH_2 под вакуумом и хранили в аргоне при -15°C . Уксусную кислоту (99.0%, “Aldrich”) дегазировали тремя циклами замора-

E-mail: kochew@ineos.ac.ru (Кочев Сергей Юрьевич).

живание–вакуумирование–оттаивание и хранили в пробирке Шленка под аргоном. 1.025 М раствор гидроксида тетрабутиламмония ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$) получали, смешивая в метаноле эквимольные количества тетрабутиламмония бромидом с NaOH и отделяли фильтрованием. Фильтрат дегазировали тремя циклами замораживание–вакуумирование–оттаивание и хранили в пробирке Шленка под аргоном. Бис-(1-фенилэтил)третиокарбонат (**ФТК**), фенилэтилдитиобензоат (**ФТБ**), (S)-1-фенилэтил-(O)-этилксантата (**ФК**) и 1-фенилэтилтиол (**ФЭТ**) синтезировали как было описано в работе [6].

Синтез других соединений описан ниже.

Синтез полистирола. ПС получали, как приведено в патенте [7] с использованием термического иницирования при мольном соотношении стирол : ФТК, равном 100 : 1. После 50 ч при 110°C конверсия стирола и выход ПС составляли около 81%, что соответствовало величине $M_n = 8.6 \times 10^3$. В соответствии с данными ГПХ, $M_n = 8.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.12$.

Синтез метил-3-(1-фенилэтилтио)пропионата. В пробирку Шленка, снабженную магнитной мешалкой, с помощью шприца загружали в аргоне 10 мл ТГФ, 2.35 г (17.0 ммоль) 1-фенилэтилтиола, 1.54 г (17.9 ммоль) МА и добавляли 3.3 мл (3.4 ммоль) 1.025 М раствора $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$ при охлаждении (лед/вода) и интенсивном перемешивании. Выдерживали при комнатной температуре 48 ч и нагревали при 40°C в течение 1 ч. Упаривали ТГФ под уменьшенным давлением, остаток растворяли в 70 мл хлористого метилена. Раствор промывали один раз водой, подкисленной соляной кислотой до слабо кислой реакции, затем дважды водой и сушили Na_2SO_4 . Упаривали метиленхлорид под уменьшенным давлением и перегоняли остаток в вакууме. Получили 2.0 г (51%) метил-3-(1-фенилэтилтио)пропионата в виде бесцветной жидкости с температурой кипения 113–115°C/1 мм рт. ст. и содержанием основного продукта более 99% (по данным газовой хроматографии).

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 1.57 (д, 3H, CH_3), 2.47 (т, 2H, CH_2), 2.56 (т, 2H, CH_2), 3.66 (с, 3H, CH_3O), 3.99 (к, 1H, CH), 7.23–7.36 (м, 5H, C_6H_5).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м.д.: 22.30 (CH_2), 25.96 (CH_3), 34.13 (CH_2), 44.02 (CH_3O), 51.49 (CH), 126.9, 127.0, 128.3, 143.5 (C_6H_5), 172.1 (C=O).

Синтез метил-3-(1-фенилэтилтио)изобутирата. В пробирку Шленка, снабженную магнитной мешалкой, с помощью шприца загружали в аргоне 10 мл ТГФ, 2.35 г (17.0 ммоль) 1-фенилэтилтиола, 1.79 г (17.9 ммоль) ММА и добавляли 0.83 мл (0.85 ммоль) 1.025 М раствора $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$ при охлаждении (лед/вода) и интенсивном перемешивании. Синтез проводили аналогично вышеописанному и получили 2.84 г (70%) метил-3-(1-фенилэтилтио)изобутирата в виде бесцветной жидкости с температурой кипения 104–110°C/1 мм рт. ст. и содержанием основного продукта более 99% (по данным газовой хроматографии).

ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_{H} , м.д.: 1.13–1.18 (м, 3 H, CH_3), 1.56 (д, 3H, CH_3), 2.33–2.39 (м, 1 H, CHCH_2), 2.50–2.90 (м, 2H, CH_2CH), 3.66 (д, 3H, CH_3O), 3.92–4.00 (м, 1H, CH), 7.24–7.33 (м, 5H, C_6H_5).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м.д.: 16.47, 16.61 (CH_3), 22.21, 22.30 (CH_3), 34.09, 34.20 (CH_2), 39.53, 39.58 (CH), 44.01, 44.30 (CH_3O), 51.41 (CH), 126.83, 126.94, 126.99, 128.16, 128.20, 143.40, 143.47 (C_6H_5).

ИК, cm^{-1} : 2990, 1750, 1470, 1225, 1180, 720–780.

Присоединение 1-фенилэтилтиола к МА и ММА. Для этих процедур газовой хроматограф был откалиброван заранее с использованием метил-3-(1-фенилэтилтио)пропионата и метил-3-(1-фенилэтилтио)изобутирата вместе с дифенилом в качестве внутреннего стандарта. Все операции проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре. В типичном опыте в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой, в токе аргона загружали 20 мг дифенила, 3 мл ТГФ и 30 мг (0.300 ммоль) ММА или 25.8 мг (0.300 ммоль) МА, а также 20.7 мг (0.150 ммоль) 1-фенилэтилтиола или 38.7 мг (33.9 мг, 0.150 ммоль) соответственно ФТБ или ФК. Затем, используя продукт аргоном шприц, добавляли 50 мкл MeOH и обезгаживали в вакууме тремя циклами замораживания–оттаивания. К содержимому колбы добавляли 15 мкл (0.015 ммоль) 1.025 М раствора $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$ в метаноле, через определенное время отбирали из раствора пробы по 0.4 мкл и с помощью газовой хроматографии определяли содержание в них метил-3-(1-фенилэтилтио)пропионата или метил-3-(1-фенилэтилтио)изобутирата.

Аминолиз и алкоголиз полистирола. Все операции проводили в атмосфере аргона. В типичном эксперименте в колбу Шленка, снабженную магнитной мешалкой и заполненную аргоном, загружали 0.5 г (6.1×10^{-2} ммоль) ПС и растворитель (0.3 мл толуола для аминолиза или 0.5 мл диоксана для алкоголиза). Колбу закрывали и дегазировали тремя циклами замораживание–вакуумирование–оттаивание. Затем добавляли продутым аргоном шприцем 2.3 эквивалента 1-гексиламина или 4 эквивалента 2.408 М раствора NaOH в метаноле и помещали колбу в масляную или водяную баню с температурой 100 или 60°C, после чего выдерживали при этой температуре 5 ч или 50 мин соответственно. Далее охлаждали раствор полимера до комнатной температуры, подкисляли 1.5-кратным избытком дегазированной уксусной кислоты, растворяли в хлористом метиле и высаждали в метанол. Полимер фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 40–50°C. Для ПС с $M_n = 8.2 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.12$ при аминолизе получили ПС с концевыми тиольными группами (ПСТ) с $M_n = 4.0 \times 10^3$ (расчетная $M_n = 4.1 \times 10^3$) и $M_w/M_n = 1.13$. Для алкоголиза этого полимера получен полимер с $M_n = 4.18 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.19$.

Присоединение ПС с концевыми тиольными группами к МА и ММА. Все операции проводили в атмосфере аргона. В типичном эксперименте в колбу Шленка с магнитной мешалкой, продутую аргоном, загружали 0.5 г ПС и 0.5 мл диоксана или ТГФ. Колбу закрывали и дегазировали тремя циклами замораживание–вакуумирование–оттаивание. Затем добавляли 2.0 эквивалента МА или ММА и 0.1 эквивалента дегазированного 1.025 М раствора $[Bu_4N]OH$ в метаноле, используя продутый аргоном шприц; смесь выдерживали при комнатной температуре 3 ч. Далее раствор полимера подкисляли избытком дегазированной уксусной кислоты, растворяли в хлористом метиле и высаждали в метанол. Полимер фильтровали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 40–50°C. Спектры ЯМР аддуктов с МА и ММА приведены на рис. 1.

Присоединение ПС с концевыми тиольными группами к пентаэритритолу тетраакрилату. В реакции с пентаэритритолом тетраакрилатом раствор 0.4 эквивалента пентаэритритола тетраакрилата, 1.0 г ПС и 1.0 мл диоксана дегазировали тремя циклами замораживание–вакуумирование–

оттаивание. Затем добавляли 0.1 эквивалент дегазированного 1.025 М раствора $[Bu_4N]OH$ в метаноле, используя промытый аргоном шприц; смесь выдерживали при комнатной температуре в течение ночи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение полистирола с концевыми тиольными группами

Проведенные нами ранее исследования [6] показали, что использование ФТК для контролируемой радикальной полимеризации стирола является наиболее предпочтительным для последующего количественного гидролиза тиоэфирных групп и синтеза полимера с концевыми тиольными группами. ПС с $M_n = 8.2 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.12$ был получен в соответствии с методикой [7] термическим иницированием полимеризации в присутствии ФТК. Аминолиз и алкоголиз полимера был выполнен в условиях, найденных ранее в ходе модельного гидролиза ФТК [6]. Чтобы избежать окисления тиольных групп, все операции осуществлены в инертной атмосфере, а реакционная смесь перед высаждением была подкислена небольшим избытком дегазированной уксусной кислоты.

Аминолиз полистирола 1-гексиламином при 100°C в толуоле привел к образованию полимера, имеющего, по данным ГПХ, $M_n = 4.0 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.13$, что соответствует ожидаемому значению $M_n = 4.10 \times 10^3$. Мономодальный характер молекулярно-массового распределения полимера (рис. 2а) и узкая и почти равная исходной величина полидисперсности свидетельствуют о том, что все тритиокарбонатные группы подверглись гидролизу. Мы не смогли использовать данные ЯМР 1H для анализа содержания тиольных групп в полимере из-за маскирующего эффекта третичных СН-протонов ПС на область тиольных групп (около 2.02 м.д. [6]). Но, как будет показано ниже, оценить их количество можно будет на основе данных ЯМР 1H аддуктов с МА или ММА. Максимальное ожидаемое значение степени превращения на основе данных, полученных в ходе модельного аминолиза ФТК, около 79% [6].

Алкоголиз, катализируемый NaOH в 1,4-диоксане при 60°C за вдвое большее время, необходимое для гидролиза низкомолекулярного аналога ФТК, привел к получению полимера с $M_n = 4.2 \times 10^3$,

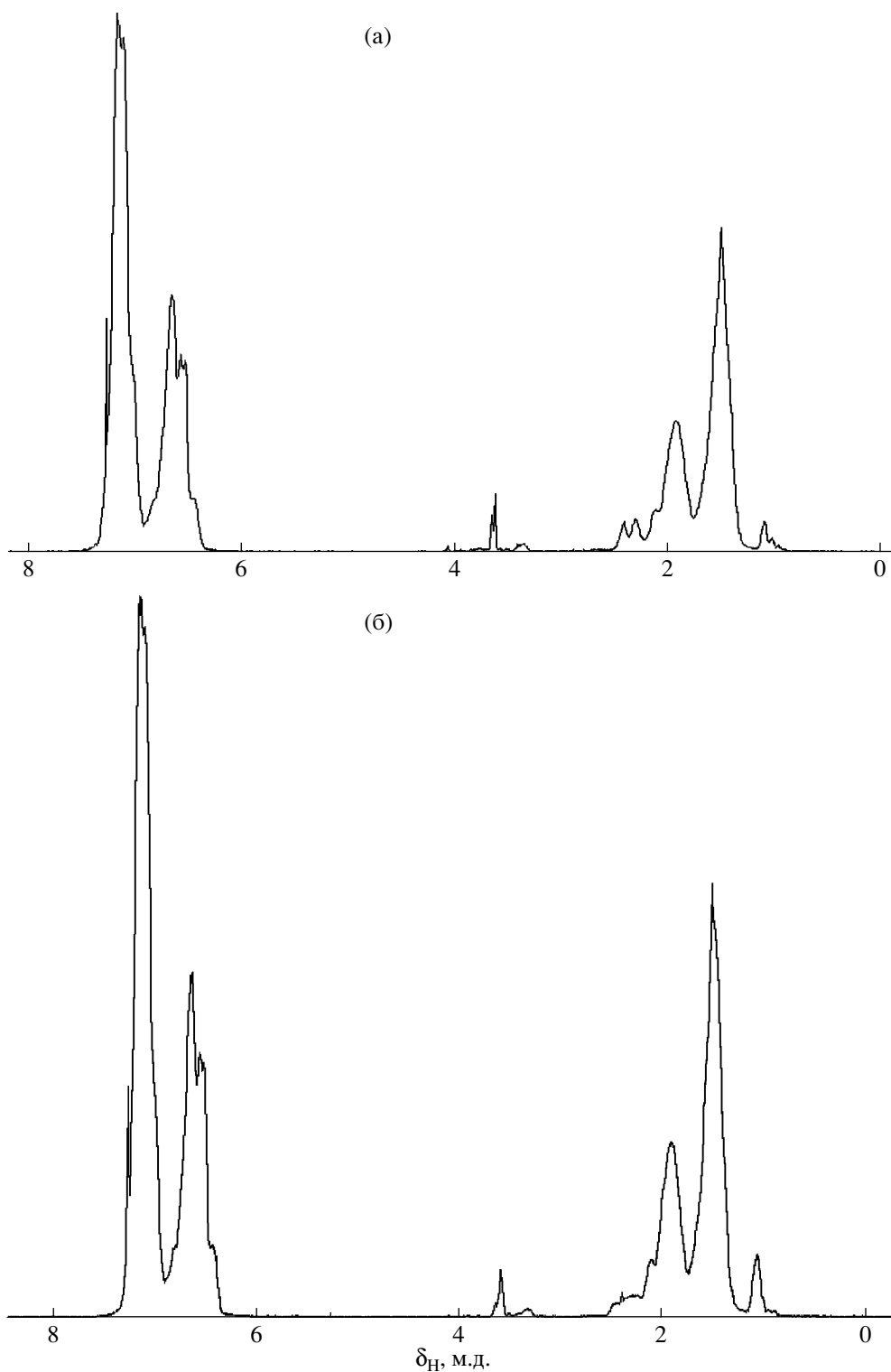


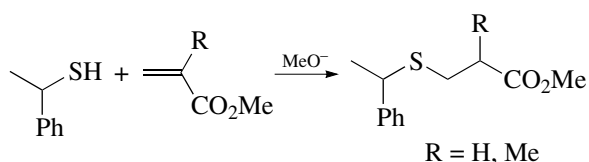
Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H аддукта ПС с концевыми тиольными группами и МА (а), ММА (б) в CDCl₃.

бимодальным молекулярно-массовым распределением (рис. 2б) и $M_w/M_n = 1.19$, по-видимому, из-за неполного гидролиза тритиокарбонатных групп. Хотя реакционный раствор выглядел про-

зрачным и гомогенным, можно предположить, что неполный гидролиз, скорее всего, вызван трудностями проникновения гидрофильного реагента в гидрофобную полимерную среду.

Присоединение 1-фенилэтилтиола и ПС с концевыми тиольными группами к акрилатам

Реакция катализировалась основаниями, поскольку механизм реакции присоединения тиолов к α , β -ненасыщенным сопряженным карбонильным соединениям МА и ММА такой же, как и механизм присоединения карбоксилот в реакции Михаэля [8]. Перед проведением присоединения ПСТ нами была проведена оценка реакционной способности низкомолекулярного вторичного 1-фенилэтилтиола, как соединения, моделирующего концевую группу ПСТ. Реакцию осуществляли по следующей схеме:



Реакцию проводили в разбавленном (0.05 М в ТГФ) растворе, соответствующем низкой концентрации концевых тиольных групп в растворе полимера. Кроме того, поскольку основание (в нашем случае $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{OH}$), исполняющее роль катализатора реакции и также являющееся катализатором алкоголиза тиоэфиров, теоретически не должно расходоваться в процессе алкоголиза, была исследована возможность получения аддуктов с МА непосредственно из дитиоэфиров, минуя стадию алкоголиза. В качестве дитиоэфиров были использованы широко применяемые в качестве переносчика цепи ФТБ и ФК. Выходы аддуктов и условия получения представлены в таблице. Как видно, несмотря на разбавление, вторичный тиол присоединялся к обоим акрилатам быстро и количественно. Непосредственное использование в реакции дитиоэфира ФТБ было интересно исследовать прежде всего тем, что из-за побочных реакций во время его гидролиза не удастся получить 1-фенилэтилтиол с выходом более 50% [6]. Использование этого дитиоэфира непосредственно в процессе присоединения привело к получению аддукта с выходом 56–61%. Невысокий выход в обоих случаях связан, по-видимому, с побочным процессом, препятствующим количественному получению тиола из этого дитиоэфира и происходящим одновременно с гидролизом на стадии атаки эфира нуклеофилом.

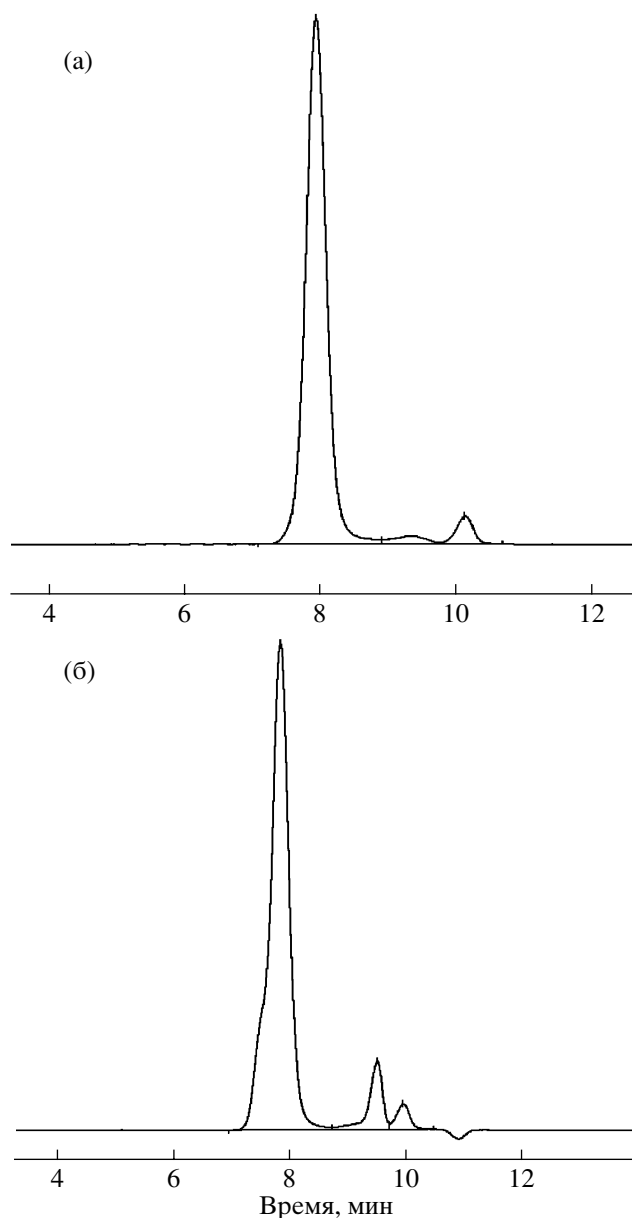


Рис. 2. Хроматограмма ПСТ, полученного аминолизом (а) и алкоголизом (б) ФТК.

Щелочной алкоголиз ФК до тиоэфира протекает с близким к количественному выходом (94% [6]). Непосредственно из дитиоэфира также получается аддукт с МА с достаточно высоким выходом, но меньшим, чем выход тиола в ходе его алкоголиза. Интересно, что наибольший выход аддукта наблюдается при использовании каталитического количества основания, как и в случае ФТБ. Причиной этого, вероятно, является обратимость реакции присоединения тиолят-иона при высоких концентрациях основания. Тем не менее полученные данные свидетельствуют, что

Результаты присоединения 1-фенилэтилтиола к МА и ММА

Реагент	[Bu ₄ N]OH эквивалент.	Время, мин	Выход, %	
			ФЭТ-МА	ФЭТ-ММА
ФЭТ	0.1	15	99	97
	0.1	75	100	100
ФТБ	0.6	140	61	–
	1.0	180	56	–
ФК	0.3	120	84	–
	1.0	90	45	–

Примечание. ТГФ, 25°C; [МА]₀ = [ММА]₀ = 0.10 моль/л; [ФЭТ]₀ = [ФТБ]₀ = [ФК]₀ = 0.05 моль/л.

предварительный гидролиз ПС предпочтительнее для количественного присоединения к акрилатам.

Присоединением ПС с концевыми тиольными группами к МА и ММА был получен полистирол с 2-метоксикарбонилэтил- и 2-метоксикарбонилпропильными концевыми группами соответственно. Полноту превращения контролировали с помощью ЯМР ¹H по интенсивности сигнала метоксильной группы в области 3.6 м.д. (рис. 1). Среднечисленная степень полимеризации, рассчитанная таким образом, составила 50.6 в обоих случаях, в то время как расчетное значение составляло 39.4 для ПСТ с $M_n \sim 4.1 \times 10^3$. Из этих

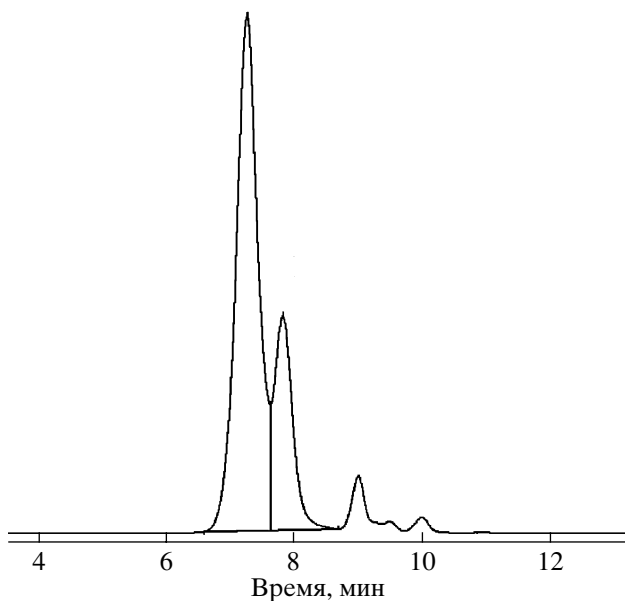
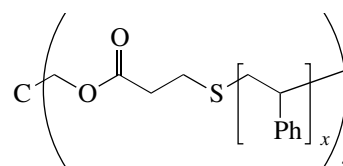


Рис. 3. Хроматограмма продукта присоединения ПСТ к пентаэритритолу тетраакрилату.

данных следует, что 78% концевых тиольных групп ПСТ превратились в 2-метоксикарбонилэтильные или 2-метоксикарбонилпропильные группы, что близко к ожидаемой величине (79%). Как видно, и в случае ПСТ присоединение к акрилатам происходит количественно, а эффективность получения аддуктов ПСТ с акрилатами определяется только эффективностью гидролиза тиоэфирных групп при получении ПСТ.

Присоединением ПСТ к полифункциональному субстрату – пентаэритритолу тетраакрилату в присутствии основания был получен звездообразный полимер строения:



По данным ГПХ (рис. 3) для этого полимера $M_n = 14.4 \times 10^3$ (ожидаемая расчетная величина около 16.4×10^3), коэффициент полидисперсности равный 1.1 и площадь пика 1460. На хроматограмме также присутствует пик от непрореагировавшего ПСТ площадью 507, соответствующей конверсии ПСТ ~72%.

Таким образом, амиолизом ПС, синтезированного контролируемой радикальной полимеризацией в присутствии бис-(1-фенилэтил)тритиокарбоната, получен ПС с концевой тиольной группой. Исследовано присоединение 1-фенилэтилтиола и ПС с концевой тиольной группой к МА и ММА по реакции Михаэля и установлено, что присоединение протекает количественно уже при комнатной температуре. Установлено, что в целом для присоединения можно брать непосредственно дитиоэфиры и каталитическое количество основания, минуя стадию получения тиола. Показано, что присоединение ПС с концевыми тиольными группами к полифункциональным α, β -ненасыщенным сопряженным карбонильным соединениям может быть использовано для синтеза полимеров сложной архитектуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L.,

1. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 16. P. 5559.
2. Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Polym. Int.* 2000. V. 49. № 9. P. 993.
3. Liu J., Hong C.-Y., Pan C.-Y. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 13. P. 4413.
4. Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S.H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 2. P. 243.
5. Roper T.M., Hoyle C.E., Guymon C.A. // *Polym. Prepr.* 2003. V. 44. № 1. P. 111.
6. Кабачий Ю.А., Кочев С.Ю. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1108.
7. Le T.P., Moad G., Rizzardo E., Tang S.H. // *PST Int. Appl/Number PST/US/97/12540 / Int. Publ. Number WO 98/01478 A1*. 15 January 1998.
8. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. // *Именные реакции в органической химии* / Под ред. Пастушенко М.Н., Гостевой Г.Н. М.: Химия, 1976. С. 283.

Addition of Thiol-Ended Polystyrene to Acrylates

S. Yu. Kochev and Yu. A. Kabachii

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: kochew@ineos.ac.ru

Abstract—Polystyrene containing end thiol groups has been prepared via the aminolysis or alcoholysis of its trithioester under conditions established previously for the model reaction of bis(1-phenylethyl) trithiocarbonate. The aminolysis of polystyrene with $M_n = 8.2 \times 10^3$ by *n*-hexylamine at 100°C in toluene led to formation of a polymer with $M_n = 4 \times 10^3$ and a polydispersity coefficient of 1.13. The unimodal molecular-mass distribution of the polymer and its narrow polydispersity that is nearly equal to the initial polydispersity suggest that all trithiocarbonate groups of the starting polystyrene are involved in hydrolysis. The addition of 1-phenylethylthiol and thiol-ended polystyrene to methyl acrylate and methyl methacrylate via the Michael hydrolysis has been studied, and it has been demonstrated that the addition proceeds quantitatively at room temperature. The addition may be directly implemented with the use of dithioesters in the presence of the catalytic amount of a base; therefore, the stage of thiol synthesis may be eliminated. For the quantitative addition to acrylates, the preliminary hydrolysis of the polymer is however more preferable.

УДК 541.64:542.943:547.1'128

СТРОЕНИЕ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

© 2008 г. В. В. Киреев, Б. И. Дьяченко, В. П. Рыбалко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 30.08.2007 г.

Принята в печать 20.11.2007 г.

Проведено сопоставление строения высокосетчатых полиметилсилсесквиоксанов и их термоокислительной устойчивости в интервале 400–700°C. С использованием нелинейного многофакторного регрессионного анализа получены статистически эффективные уравнения для сравнительной оценки строения основных структурных фрагментов полиметилсилсесквиоксанов, определения состава твердых продуктов термоокисления этих полимеров, а также прогнозирования их термоокислительной устойчивости. Установлено, что такие характеристики, как степень деструкции по углероду и потери массы, а также содержание групп ОН в продуктах термоокисления полиметилсилсесквиоксанов, определяются размером межцепных пространств и энтропией сетчатой структуры полимеров. Показано, что стойкость к окислению метильных заместителей и степень превращения групп ОН при термоокислительных превращениях полиметилсилсесквиоксанов коррелируют с положением и интенсивностью полос деформационных колебаний групп CH_3 и асимметричных валентных колебаний силоксановой связи.

Полиорганосилсесквиоксаны (ПОССО) общей формулы $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ (R – органический заместитель) находят все возрастающее применение в различных областях техники (при получении термостойких и дугостойких пластмасс [1], керамических материалов [1–5], диэлектрических покрытий [6–8], гибридных органо-неорганических композиций [9, 10] и т.п.), дорожного и промышленного строительства [11, 12], а также в медицине [13–16].

Высокая энергия связи Si–O, полицикличность полиорганосилсесквиоксанов и особый характер термодеструкции (при которой не затрагивается силоксановый скелет макромолекулы и происходит преимущественно разрушение связей Si–C, сопровождающееся образованием дополнительных силоксановых связей, которые ограничивают доступ кислорода к оставшимся заместителям) обуславливают высокую термическую стойкость и долговечность материалов на основе указанных полимеров.

В связи с этим одним из наиболее перспективных и практически важных направлений химии и технологии ПОССО является создание на их ос-

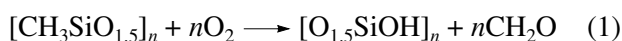
нове высокотермостойких полимерных материалов, выявление путей регулирования строения исходных олигосилсесквиоксанов и установление корреляций между строением высокосетчатой структуры ПОССО и термостойкостью этих полимеров. Ниже представлен анализ литературных и собственных данных авторов по строению и термоокислительной стабильности полиметилсилсесквиоксанов (ПМССО) как наиболее термостойких из всех ПОССО [17, 18].

В работе [19] гидролитической поликонденсацией метилтрихлорсилана в смеси ацетон–толуол в различных условиях были синтезированы три образца ПМССО (I–III). Для удаления следов растворителей и завершения поликонденсации олигомеры I–III были подвергнуты термообработке на воздухе по 24 ч при 100, 150 и 250°C. Полимер IV был получен простым смешением CH_3SiCl_3 с водой и выдержкой образовавшегося геля на воздухе при 250°C в течение 48 ч.

Сравнение стойкости к окислению при нагревании ПМССО I–IV оценивали по величинам потерь массы после выдержки в течение 30 мин на воздухе при 550, 650, 700, 750 и 800°C (рис. 1).

¹ E-mail: kireev@muctr.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

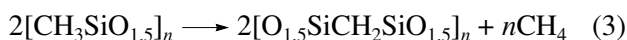
Увеличение массы образцов I и IV в интервале температур 550–650°C, видимо, обусловлено окислением метильных заместителей по схеме



Хорошее совпадение найденных и вычисленных значений привеса демонстрирует образец IV. Этот же ПМССО и образец III обнаруживают наименьшую потерю массы при 800°C (9.9%), близкую к рассчитанной (10.48%) для окисления по схеме

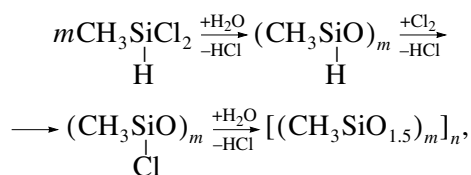


Потеря массы полимеров I и II при 800°C составляет 11.0–11.6%, что близко к вычисленной (11.95%) для превращения



Различия в величинах изменения массы ПМССО I–IV в интервале 550–650°C и в потере массы при 800°C могут быть связаны только с особенностями строения сетчатой структуры этих трехмерных полимеров, заложенной еще при синтезе исходных олигомеров.

Для возможной оценки различий мы обратились к анализу полученных в 50–60-х годах XX века результатов работ Н.Н. Соколова, обобщенных в монографии [20]. Им синтезирован ряд модельных ПМССО:



где $m = 3-7$.

Таблица 1. Элементный состав твердых продуктов термоокисления (400°C, 2 ч) и степень деструкции по углероду полиметилсилсесквиоксанов различного строения

ПМССО	Элементный состав, %			Степень деструкции ПМССО по углероду P_C , %
	Н	С	Н : С	
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{3n}$	1.48	5.61	3.17	68.65
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{4n}$	3.34	13.35	2.98	25.40
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{5n}$	1.47	5.36	3.30	70.05
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{6n}$	4.46	17.86	2.99	0.20
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{7n}$	4.10	16.01	3.05	10.53

Потеря массы Δm , мас. %

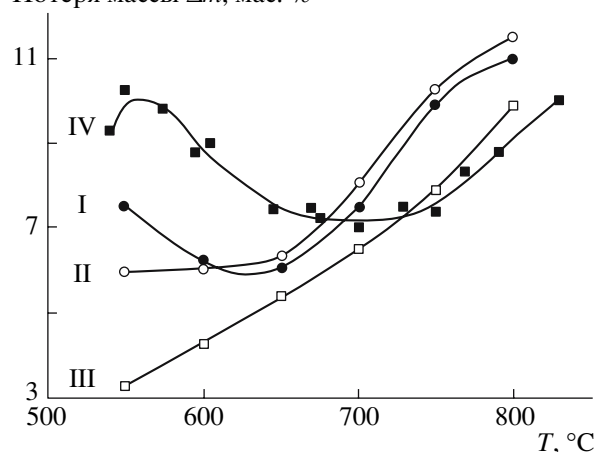
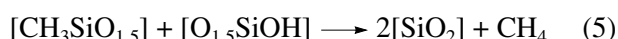


Рис. 1. Зависимость потерь массы ПМССО I–IV от температуры (при каждой из указанных температур образцы выдерживали на воздухе по 30 мин).

Были получены ПМССО на основе циклов заданного размера – с тремя, четырьмя, пятью, шестью и семью силоксановыми связями. Плоскостное изображение трехмерных полимеров, построенных из циклов разного размера, Н.Н. Соколов представил как показано на рис. 2.

Исследование термоокислительной деструкции модельных полимеров было проведено на воздухе при 400°C в течение 2 ч. Наряду с реакцией (1) автор включил в рассмотрение следующие превращения:



Продукты деструкции резко отличались по содержанию углерода и водорода (табл. 1). Эти различия Н.Н. Соколов связал с размером циклов в ПМССО и их “фактором четности”: ПМССО, содержащие в структуре циклы большего размера,

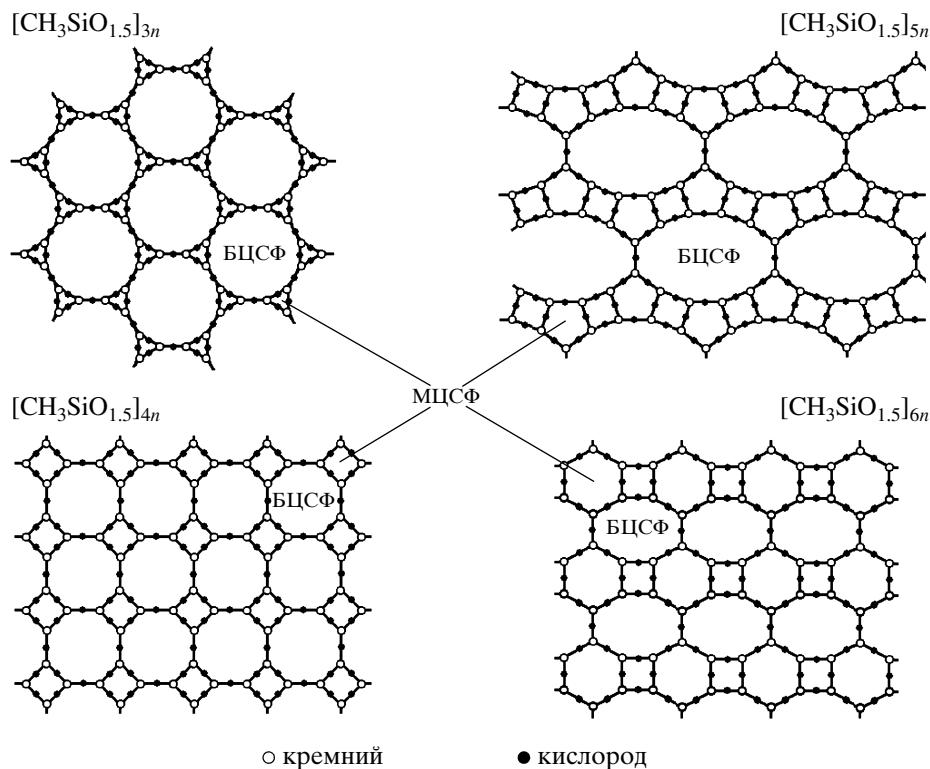


Рис. 2. Имитационные модели строения образцов ПМССО (по Н.Н. Соколову), полученных из направленно-синтезированных циклов заданного строения.

имели меньшую степень деструкции; ПМССО с четным числом звеньев Si–O в циклических фрагментах были более термоустойчивы, чем ПМССО с нечетным числом таких звеньев в исходных циклах.

Мы провели подробный количественный анализ влияния строения модельных ПМССО, полученных Н.Н. Соколовым, на их термоокисление.

Так, вначале было установлено, что зависимость содержания водорода (Н, г-атом/100 г ПМССО) от содержания углерода (С, г-атом/100 г ПМССО) в твердых продуктах термоокисления ПМССО (“пирополимере”) аппроксимируется нелинейным (степенным) уравнением² со свободным членом:

$$\hat{H} = 0.264 + 2.754C^{1.062}$$

или $\frac{\hat{H}}{C} = \frac{0.264}{C} + 2.754C^{0.062}, R_{\phi}^2 = 0.9992$

² Уравнение позволило получить скорректированные данные по содержанию водорода (\hat{H}), которые были использованы в дальнейших расчетах.

Из этого уравнения следует, что, во-первых, даже при полном удалении метильных групп в “пирополимере” сохраняется водород в количестве 0.264 г-атом/100 г ПМССО (или Н : Si = 0.177); во-вторых, отношение Н : С “пирополимера” зависит от содержания углерода, т.е. от степени деструкции ПМССО по углероду.

При этом отношение Н : С всегда больше трех, и с увеличением степени деструкции ПМССО по углероду растет, что свидетельствует о накоплении групп ОН в “пирополимере” с увеличением степени его термоокисления. Полученные результаты, безусловно, свидетельствуют о наличии в составе “пирополимера” трех структурных фрагментов: $[CH_3SiO_{1.5}]_l$, $[HOSiO_{1.5}]_m$ и $[SiO_2]_k$.

Решение специально полученной нами системы уравнений (А), в которой известными параметрами являются содержание углерода и водорода в твердых продуктах термоокисления ПМССО и

Таблица 2. Состав твердых продуктов термоокисления модельных ПМССО, содержание групп ОН и степень превращения $[\text{HOSiO}_{1.5}]$ -звеньев $P_{\text{ОН}}$, %

Полимер	C, %	$\hat{\text{H}}$, %	$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_l (q_0)$	$[\text{HOSiO}_{1.5}]_m (q_1)$	$[\text{SiO}_2]_k (q_2)$	ОН, % ($24.616q_1$)	$P_{\text{ОН}}$, % $\left(\frac{q_2}{1-q_0} \times 100\right)$
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{3n}$	5.61	1.50	0.31350	0.06201	0.62449	1.5264	90.97
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{4n}$	13.35	3.37	0.74602	0.00741	0.24657	0.1824	97.08
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{5n}$	5.36	1.44	0.29952	0.06513	0.63535	1.6032	90.70
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{6n}$	17.86	4.50	0.99804	0.00015	0.00181	0.0037	92.35
$[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_{7n}$	16.01	4.03	0.89466	0.00148	0.10386	0.0364	98.60

потеря массы (Δm) продуктов, образующихся из $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_n$ по реакциям (1), (2), (4) и (5)

$$\begin{cases} C, \% = 17.895q_0 \\ \hat{\text{H}}, \% = 4.5051q_0 + 1.4588q_1 \\ \Delta m, \text{мас. \%} = -2.9388q_1 + 10.482q_2 \\ 1 = q_0 + q_1 + q_2 \end{cases}, \quad (\text{A})$$

позволило оценить значения мольных долей $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_l$, $[\text{HOSiO}_{1.5}]_m$ и $[\text{SiO}_2]_k$ или q_0 , q_1 и q_2 соответственно (табл. 2).

Установлено, что с ростом степени деструкции по углероду (P_C , % = $(1 - q_0) \times 100$) и потерь массы Δm образцов ПМССО увеличивается и содержание фрагментов $[\text{HOSiO}_{1.5}]$ в “пирополимере” (рис. 3), при этом зависимости степени превращения образующихся групп ОН от P_C и Δm носят экстремальный характер (рис. 3)³.

Полученные результаты могут быть объяснены различной плотностью упаковки силоксановых циклических фрагментов макромолекул: чем она больше (т.е. чем меньше размер межцепных пространств), тем меньше вероятность диффузии кислорода и соответственно ниже степень деструкции ПМССО по углероду и содержание групп ОН, но одновременно больше вероятность

взаимодействия образующихся групп ОН и больше степень их конденсации. В свою очередь, резкое понижение степени превращения групп ОН при уменьшении P_C от 9.1273 до 0% (Δm от 0.9863 до 0 мас. %) обусловлено уменьшением количества образующихся групп ОН и, следовательно, уменьшением вероятности их взаимодействия.

Как отмечено выше, Н.Н. Соколов для объяснения полученных им данных о влиянии строения ПМССО на степень их термоокислительной деструкции привлек общепринятые представления о структурной решетке природных модификаций кремнезема и (ограничиваясь рассмотрением силоксановых связей на плоскости) схематически представил строение различных образцов ПМССО (рис. 2).

Нами проведен количественный анализ этих имитационных моделей строения образцов ПМССО, включающий расчет их основных статистических характеристик (табл. 3), и на основании полученных данных сформулированы основные параметры строения сетчатой структуры ПМССО.

В общем виде сетчатую структуру ПМССО можно представить как набор циклических структурных фрагментов (ЦСФ) различного размера – малые МЦСФ (с тремя, четырьмя, пятью и шестью атомами Si) и большие БЦСФ (с семью, восьмью и двенадцатью атомами Si). При этом БЦСФ, входящие в сетчатую структуру ПМССО, могут быть только одного вида (размера), а МЦСФ могут быть как одного вида (заданный – МЦСФ-1), так и двух (заданный и образующийся – МЦСФ-2).

³ Максимальная степень превращения групп ОН (98.62%) достигается при $P_C = 9.1237\%$ или $\Delta m = 0.9863$ мас. % (рис. 3), а максимально возможное содержание групп ОН в твердых продуктах термоокисления ПМССО (4.49%) при $P_C = 100\%$ или $\Delta m = 8.034$ мас. %. Интересно, что при дальнейшем увеличении потерь массы до 10.482 мас. % (т.е. до значения, соответствующего полному удалению органических заместителей) содержание групп ОН резко падает до нуля.

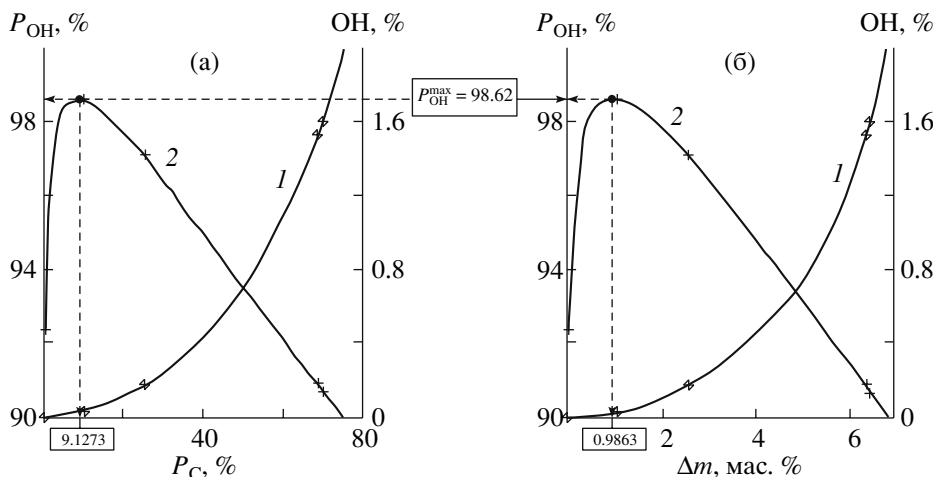


Рис. 3. Зависимость содержания (1) и степени превращения (2) образующихся групп ОН от степени деструкции по углероду (а) и от потери массы (б) образцов ПМССО. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет. Цифры в рамках – значения P_C (а) и Δm (б), при которых достигается максимальное значение P_{OH} .

При этом доля ρ заданных МЦСФ-1 в сетчатой структуре ПМССО обратно пропорциональна их размеру:

$$\rho_{\text{МЦСФ-1}} = \frac{2}{N_{\text{МЦСФ-1}}}, \quad R_{\text{ф}}^2 = 1.0,$$

а “фактор четности” определяет размер (число атомов Si) образующихся БЦСФ (для нечетных он равен двенадцати, а для четных – восьми).

Установлено, что распределение ЦСФ по размерам бимодальное⁴. При этом мода (т.е. средний взвешенный размер ЦСФ) для МЦСФ-распределения нелинейно (сигмоидально) зависит от размера направленно-синтезированного ЦСФ; она принимает значения от трех до пяти и асимптотически стремится к шести; мода для БЦСФ-распределения соответствует размеру образующегося большого циклического структурного фрагмента, однако средний взвешенный размер ЦСФ для общего распределения всегда равен шести.

Влияние размера заданного при синтезе цикла – МЦСФ-1 (x_1) и его “фактора четности” ($x_2 : x_2 = +1$ для четных МЦСФ-1 и $x_2 = -1$ для нечетных МЦСФ-1) на отклики ($\hat{H} : C, P_C, \Delta m$) оказалось аддитивным, и, как показал подробный

⁴ Сам факт такой “бимодальности” пространственно сшитых систем, видимо, не является чем-то уникальным; так, в работе [22] были получены результаты, свидетельствующие о бимодальном распределении размеров ячеек сетчатой структуры вулканизированного натурального каучука.

дисперсионный анализ полученных уравнений, влияют указанные факторы примерно одинаково (на 40–60%) (табл. 4).

При анализе имитационных моделей строения ПМССО обнаружено, что изучаемые отклики главным образом (>89%) зависят от другого фактора – размера образующегося БЦСФ (табл. 5). И чем больше размер БЦСФ (т.е. чем больше межцепные пространства), тем выше степень деструкции, потери массы и количество непрореагировавших силанольных групп в “пирополимере”.

Решение системы трех приведенных в табл. 5 уравнений дает возможность оценить размер межцепных пространств (БЦСФ) и энтропию сетчатой структуры реальных образцов ПМССО по легко определяемым экспериментально показателям: степени деструкции по углероду, потерям массы и отношению $\hat{H} : C$, найденным после соответствующих испытаний (400°C, выдержка 2 ч).

Для расширения представлений о влиянии строения сетчатой структуры ПМССО на изучаемые отклики ($P_C, \Delta m, \hat{H} : C$) в рамках смешанной задачи (т.е., когда $\sum \rho_{\text{ЦСФ-}i} = 1$ и известны размеры и доли $\rho_{\text{ЦСФ-}i}$ соответствующих МЦСФ-1, МЦСФ-2 и БЦСФ) нами получена оценка индивидуального и коллективного вкладов каждого ЦСФ, входящего в сетчатую структуру ПМССО.

Решение этой задачи показало, что все отклики могут быть описаны статистически эффективными

Таблица 3. Количественный анализ имитационных моделей строения ПМССО (рис. 2) и информационная энтропия H_S сетчатой структуры этих полимеров

Число атомов Si в циклах N			Число ЦСФ на 100 атомов Si ($K_{ЦСФ-i}$)			Доля ЦСФ $\rho_{ЦСФ-i}^*$			Мода для распределений \bar{N}^{**}			H_S^{***}
МЦСФ-1	МЦСФ-2	БЦСФ	МЦСФ-1	МЦСФ-2	БЦСФ	МЦСФ-1	МЦСФ-2	БЦСФ	МЦСФ	БЦСФ	общее	
3	–	12	33.3	0	16.6	2/3	0	1/3	3	12	6	0.92
4	–	8	25	0	25	0.5	0	0.5	4	8	6	1.00
5	4	12	20	20	10	0.4	0.4	0.2	4.5	12	6	1.52
6	4	8	16.6	16.6	16.6	1/3	1/3	1/3	5	8	6	1.58
4	3	7	200/14	25/14	475/14	2/7	1/28	19/28	3.889	7	6	1.07

* $\rho_{ЦСФ-i} = K_{ЦСФ-i} / \sum K_{ЦСФ-i}$.
 ** $\bar{N} = \sum N_{ЦСФ-i} \rho_{ЦСФ-i}$.
 *** $H_S = -(\sum \rho_{ЦСФ-i} \log_2(\rho_{ЦСФ-i}))$ [21].

Таблица 4. Зависимость изучаемых откликов от размера заданного при синтезе цикла – МЦСФ-1 (x_1) и его “фактора четности” (x_2)

Уравнение	R_{Φ}^2	Переменные и степень их влияния, %	
		$x_1 = (N_{МЦСФ-1} - 3)^n$	x_2
$P_C = 49.62 - 0.966(N_{МЦСФ-1} - 3)^3 - 23.30x_2$	0.99010	40.41	58.60
$\Delta m = 4.561 - 0.055(N_{МЦСФ-1} - 3)^{3.346} - 2.158x_2$	0.99120	39.46	59.66
$\hat{H} : C = 3.109 - 5.746 \times 10^{-6}(N_{МЦСФ-1} - 3)^{7.543} - 0.093x_2$	0.99390	56.36	43.03

Таблица 5. Зависимость изучаемых откликов от энтропии сетчатой структуры ПМССО ($H_S = x_3$) и от размера БЦСФ (x_4^*)

Уравнение	R_{Φ}^2	Переменные и степень их влияния, %		
		x_3	x_4	x_3x_4
$P_C = 68.474 - 54.137x_3 - 0.3796x_4 + 11.285x_3x_4$	0.99999	4.434	90.703	4.862
$\Delta m = 6.5813 - 5.3383x_3 - 0.1242x_4 + 1.0995x_3x_4$	0.99971	5.336	89.116	5.519
$\hat{H} : C = 3.0212 - 0.0188x_3 + 0.0057x_4 + 0.0020x_3x_4$	0.99999	0.144	99.492	0.363

* Для степени деструкции по углероду и потерь массы $x_4 = (N_{БЦСФ} - 7)$, для отношения $\hat{H} : C x_4 = (N_{БЦСФ} - 7)^2$.

уравнениями, включающими линейную (аддитивную) часть (характеризующую индивидуальную роль каждого ЦСФ) и совместные эффекты (характеризующие взаимодействие МЦСФ и БЦСФ):

$$\begin{aligned}
 Y_n = & \underbrace{\sum_i b_i \rho_{МЦСФ-i} + b_n \rho_{БЦСФ}}_{\text{аддитивная часть}} + \\
 & + \underbrace{\sum_i B_{i,n} \rho_{МЦСФ-i} \rho_{БЦСФ}}_{\text{суммарный совместный эффект}} \quad (\text{Б})
 \end{aligned}$$

где b_i (b_n) и $B_{i,n}$ – параметры аддитивной и совместной частей уравнения (Б) соответственно (индексы i (или n) указывают на размер МЦСФ (или БЦСФ), а i, n – на взаимодействие МЦСФ i -го размера с БЦСФ n -го размера).

При этом значения параметров (инкрементов) аддитивной части уравнения (Б) (табл. 6) соответствуют свойствам “виртуальных” образцов ПМССО, сетчатая структура которых состоит только из одного вида ЦСФ ($H_S = 0$ и $N_{ЦСФ} = 3-12$).

Таблица 6. Оценки параметров b_i , b_n и $B_{i,n}$ в зависимости от степени деструкции по углероду (P_C , %), потери массы (Δm , мас. %) и отношения $\hat{H} : C$

Y_n	Значения $b_{i(n)}$ для $N_{ЦСФ}$						
	3	4	5	6	7	8	12
P_C	69.9924	69.6128	69.2332	68.8536	68.4740	68.0944	66.5760
Δm	7.3481	7.2239	7.0997	6.9755	6.8513	6.7271	6.2303
$\hat{H} : C$	3.0269	3.0269	3.0269	3.0269	3.0269	3.0269	3.0269
Y_n	Значения $B_{i,n}$						
	$B_{3,7}$	$B_{4,7}$	$B_{4,8}$	$B_{6,8}$	$B_{3,12}$	$B_{4,12}$	$B_{5,12}$
P_C	-1197.7	-151.12	-173.81	-444.10	-0.9162	6.5412	8.4138
Δm	-100.28	-17.851	-17.651	-44.962	-2.7531	-3.8129	-2.5271
$\hat{H} : C$	-0.3488	-0.0869	-0.0692	-0.1720	0.7443	1.1143	1.1894

Оценка вкладов аддитивной и совместной части уравнения (Б) показала, что для всех исследованных откликов аддитивная часть постоянна и соответствует свойствам “виртуальных” образцов ПМССО, сетчатая структура которого состоит из ЦСФ с шестью атомами Si (что совпадает со средним взвешенным размером ЦСФ). Свойства ПМССО в основном определяются суммарным вкладом эффектов взаимодействия МЦСФ и БЦСФ в сетчатой структуре полимера; эти эффекты зависят от размеров указанных циклов, и, по-видимому, характеризуют уровень конформационной подвижности отдельных участков этих циклов.

Таким образом, с использованием нелинейного многофакторного регрессионного анализа получены статистически эффективные ($R_f^2 > 0.99$) уравнения для оценки строения ПМССО, состава твердых продуктов их термоокисления, а также прогнозирования термоокислительной стойкости этих полимеров. В качестве основной характеристики пространственно-сшитой структуры предложено использовать параметры бимодальных кривых распределения по размеру циклических фрагментов, из которых состоит полимер.

Безусловно, что даже для полиметилсилсесквиоксана не все приведенные выше зависимости являются универсальными (при температурах, отличающихся от 400°C, параметры уравнений, приведенных, например, в табл. 4, 5, будут другими); однако решение системы уравнений (А) и последующее определение таких характеристик,

как степень деструкции по углероду, содержание групп ОН и степень их превращения, позволяют с большой степенью достоверности предположить строение сетчатой структуры полиорганосилсесквиоксанов⁵.

На основании такого анализа данных по потере массы и элементному составу продуктов термоокисления ПМССО I–III [17, 19] можно отметить (табл. 7), что при 550°C полимер III имеет наибольшую стойкость к окислению (степень деструкции по углероду $P_C = 35.55\%$), более чем в 2 раза превышающую аналогичный показатель полимеров I и II. Это позволяет предположить, что строение ПМССО III отличается от строения ПМССО I и II; отличие может быть связано с плотностью упаковки структурных элементов, т.е. полимер III может иметь в своем составе МЦСФ большего размера по сравнению с полимерами I и II, но меньшие по размеру БЦСФ.

В свою очередь полимеры I и II близки по стойкости к окислению (степень деструкции по углероду равна 77.83 и 72.30% соответственно), но существенно различаются по содержанию групп ОН и по степени превращения звеньев $[O_{1,5}SiOH]$ в $[SiO_2]$. Последнее позволяет утверждать, что строение у этих полимеров разное и зависит от другой характеристики – удаленности заместителей друг от друга, что сказывается на

⁵ Реальные сетки состоят из полициклических элементов объемного строения. Приведенные рассуждения сделаны для плоскостных структур, полученных “сечением” объема плоскостью в произвольном направлении.

Таблица 7. Степень деструкции ПМССО по углероду (P_C , %), содержание групп ОН, степень их превращения $P_{ОН}$ и состав твердых продуктов термоокисления ПМССО

T , °С	ПМССО	P_C , %	ОН, %	$P_{ОН}$, %	Содержание фрагментов, %		
					$[CH_3SiO_{1.5}]_l$	$[HOSiO_{1.5}]_m$	$[SiO_2]_k$
550	I	77.83	1.30	93.21	22.17	5.28	72.55
	II	72.30	3.24	81.58	27.70	13.32	58.98
	III	35.55	0.88	89.96	64.45	3.57	31.98
650	I	97.75	7.12	70.43	2.25	28.90	68.85
	II	94.38	7.64	67.14	5.62	31.03	63.36
	III	94.53	8.64	62.88	5.47	35.09	59.44

Таблица 8. Характеристики ИК-спектров ПМССО I–III и потери массы этих полимеров после выдержки при 550°C в течение 30 мин

ПМССО	Положение полос, cm^{-1}				Отношение интенсивностей пропусканий				Δm , мас. %
	ν_{as}^B	ν_{as}^H	$\rho_{CH_3}^B$	$\rho_{CH_3}^H$	$h_2 : h_1$	$(h_2 : h_3)^{0.25}$	$lg(h_3 : h_4)$	$h_5 : h_4$	
I	1117.0	1014.8	773.9	762.4	0.780	0.973	-0.068	0.974	7.53
II	1116.2	1017.8	779.4	762.2	0.752	1.023	-0.164	1.072	5.93
III	1120.8	1022.2	780.3	757.2	0.836	1.016	-0.106	1.028	3.27
$\bar{\Delta}^*$	1.49	1.20	1.77	1.46	0.041	0.020	0.038	0.016	0.21

* Максимально возможная ошибка при фиксировании положения полос и интенсивностей пропусканий.

интенсивности протекания конденсации групп ОН (реакция (4)), а главное – на гетеролитическом расщеплении связи Si–C под действием групп SiOH (реакция (5)), которое при 550°C протекает с большой скоростью. Причем строение сетки изучаемых ПМССО таково, что наибольшей удаленностью метильных заместителей друг от друга характеризуется полимер II, и по этому показателю он превосходит даже полимер III, обладающий максимальной стойкостью к окислению.

Заметим, что при 650°C, когда диффузия кислорода перестает лимитировать окисление CH_3 -заместителей, доля сохранившегося полимера q_0 невелика и термостойкость ПМССО определяется только их сетчатой структурой ($q_0(II) > q_0(III) \gg q_0(I)$), появляется значительное количество групп ОН, начинаются интенсивные перестройки участков цепей, картина дальнейших превращений усложняется и влияние строения ПМССО на термоокисление становится неоднозначным.

Естественно, что для подтверждения (или опровержения) и уточнения сделанных заключений необходимо привлечение других методов ис-

следования сетчатой структуры пространственно-разветвленных систем, и одним из таких методов может быть ИК-спектроскопия.

Даже качественное рассмотрение ИК-спектров ПМССО I–III в области 1200–1000 cm^{-1} показывает их очевидное различие (рис. 4а, 4б). В спектрах наблюдается две компоненты ν_{as} связи Si–O–Si (низкочастотная ν_{as}^H и высокочастотная ν_{as}^B), и наиболее сильное различие между ними проявляется не столько в положениях максимумов поглощения (1116–1121 и 1014–1022 cm^{-1}), сколько в соотношении между их интенсивностями ($h_2 : h_3$)^{0.25} (рис. 4б, табл. 8). При этом смещение положения ν_{as}^H в область высоких частот совпадает со стойкостью к окислению CH_3 -заместителей в исследованных ПМССО (табл. 7).

Очень интересным фактом является наличие дублета в области 762–780 cm^{-1} (рис. 4а, 4в), характеризующего маятниковые колебания группы CH_3 [23]. Наличие дублета связано, по-видимому, с особенностями положения метильных групп в

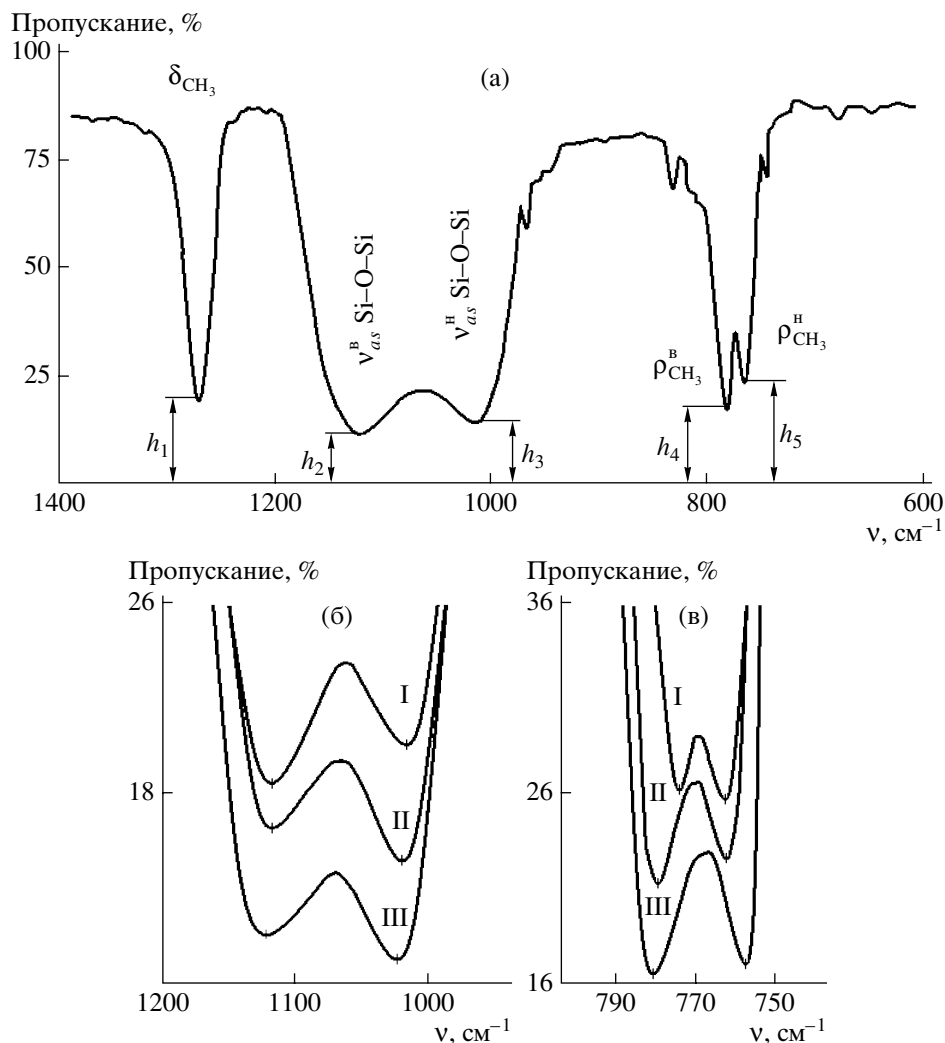


Рис. 4. ИК-спектры ПМССО I–III: а – общий вид, б – асимметричные валентные колебания (ν_{as}) связи Si–O–Si, в – маятниковые колебания групп CH_3 .

различных структурных фрагментах исследуемых полимеров.

Последнее не противоречит тому, что положения $\rho_{\text{CH}_3}^b$ и $\rho_{\text{CH}_3}^h$, как и ν_{as}^h , коррелируют со стойкостью к окислению q_0 (табл. 7) исследованных ПМССО – чем больше разница в положениях этих компонент в ИК-спектре полимера, тем выше стойкость к окислению. Соотношение $h_5 : h_4$ между интенсивностями низко- и высокочастотной компонент этой полосы ($\rho_{\text{CH}_3}^b$ и $\rho_{\text{CH}_3}^h$) уменьшается в ряду полимеров II–III–I и соответствует увеличению в данном ряду степени превращения $[\text{HOSiO}_{1,5}]$ -звеньев ПМССО (табл. 7), которое может быть обусловлено существованием CH_3 -за-

местителей с разной степенью удаленности друг от друга.

Различное положение CH_3 -заместителей у изучаемых полимеров прослеживается и при рассмотрении их ИК-спектров после термического воздействия в течение 30 мин при 550°C : исчерпание групп CH_3 (оцениваемое по уменьшению интенсивности ρ_{CH_3}) сопровождается не синхронным уменьшением интенсивности обеих компонент, а преимущественно низкочастотной $\rho_{\text{CH}_3}^h$.

Различия структурных фрагментов цепей ПМССО находят свое объективное отражение не только в изменении соотношения интенсивностей пропусков $h_5 : h_4$ между $\rho_{\text{CH}_3}^h$ и $\rho_{\text{CH}_3}^b$, но и в от-

ношении $(h_2 : h_3)^{0.25}$ между ν_{as}^b и ν_{as}^h : чем больше отношение $h_5 : h_4$, тем выше и $(h_2 : h_3)^{0.25}$. Структурную чувствительность полос ИК-спектров групп CH_3 можно проследить и при изучении поглощения полосы в области 1271 см^{-1} , характеризующей угловые деформационные колебания групп CH_3 (δ_{CH_3}). При этом между логарифмом отношения пропусканий $\lg(h_3 : h_1)$ и отношением $h_5 : h_4$ для всех трех ПМССО существует обратная связь; отношение пропусканий $h_2 : h_1$ (между ν_{as}^b и δ_{CH_3}) не коррелирует ни с одной из рассмотренных характеристик (Δm , P_C , P_{OH}).

Бесспорно, что для установления более четких количественных корреляций между особенностями строения ПМССО и характеристиками их ИК-спектров необходимо привлечение новых данных, однако уже имеющиеся результаты позволяют считать совокупность методов термоокисления и ИК-спектроскопии весьма перспективной для количественного описания строения трехмерных полиорганосилсесквиоксанов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 5. P. 1409.
2. Аринушкин В.В., Дьяченко Б.И., Рыбалко В.П., Рыжов В.Н., Гудков Н.В., Киреев В.В. А.с. 1756945 СССР // Б.И. 1992. № 31. С. 196.
3. Hennige V.D., Haubelt J., Ritzhaupt-Kleissl H.-J., Windmann T. // J. Eur. Ceramic Soc. 1999. V. 19. № 16. P. 2901.
4. Burns G.T., Taylor R.B., Xu Y., Zangvil A., Zank G.A. // Chem. Mater. 1992. V. 4. № 6. P. 1313.
5. Wilson A.M., Zank G., Eguchi K., Xing W., Yates B., Dahn J. R. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 7. P. 1601.
6. Тоньшин А.М., Камарицкий Б.А., Спектор В.Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1365.
7. Камарицкий Б.А., Тоньшин А.М., Спектор В.Н. // Электроника органических материалов / Под ред. А.А. Овчинникова. М.: Наука, 1985. С. 118.
8. Yu S., Wong T.K.S., Hu X., Pita K. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. № 1–2. P. 111.
9. Bauer F., Glasel H.-J., Decker U., Ernst H., Freyer A., Hartmann E., Sauerland V., Mehnert R. // Progr. Organic Coatings. 2003. V. 47. № 2. P. 147.
10. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегир С.В., Покровский В.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2111.
11. Михальчук В.В., Киреев В.В., Натрусов В.И., Дьяченко Б.И., Рыбалко В.П., Шарова Н.В. // Трансп. стр-во. 1996. № 11–12. С. 25.
12. Липатова Л.Г., Сатъянов С.В., Деркач С.Г., Рыбалко В.П., Дьяченко Б.И., Киреев В.В. // Безопасность труда в пром-сти. 2004. № 4. С. 34.
13. Воронков М.Г., Муринов Ю.И., Пожидаев Ю.Н., Анпилогова Г.Р., Колядина О.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1175.
14. Энтеросорбция / Под ред. Н.А. Белякова. Л.: Центр сорбционных технологий, 1991.
15. Schmider M. Diss. zur Erlangung der Doktorwurde. Freiburg: Albert-Ludwigs Universitat, 2006.
16. Antonucci J.M., Dickens S.H., Fowler B.O., Xu H.H.K., McDonough W.G. // J. Res. of the National Institute of Standards and Technology. 2005. V. 110. № 5. P. 541.
17. Лычковская О.В., Рыжов В.Н., Рыбалко В.П., Дьяченко Б.И., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2453.
18. Киреев В.В., Дьяченко Б.И., Рыбалко В.П., Ведякин С.В., Лычковская О.В., Цветаева Н.М., Бринд А.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 997.
19. Рыбалко В.П., Федотова Е.Ф., Мельниченко Л.С., Дьяченко Б.И., Киреев В.В. // Новые связующие для армированных пластиков. М.: ВНИИСПВ, 1982. С. 41.
20. Соколов Н.Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1959.
21. Венецкий И.Г., Венецкая В.И. Основные математико-статистические понятия и формулы в экономическом анализе. М.: Статистика, 1974.
22. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Серенко О.А., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 1. С. 121.
23. Лазарев А.Н., Игнатъев И.С., Тенишева Т.Ф. Колебания простых молекул со связями Si–O. Л.: Наука, 1980.

The Structure and Thermooxidative Transformations of Polymethylsilsesquioxanes

V. V. Kireev, **B. I. D'yachenko**, and V. P. Rybalko

*Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia
e-mail: kireev@muctr.ru*

Abstract—The structure and thermooxidative stability of highly crosslinked polymethylsilsesquioxanes in the temperature range 400–700°C were compared. Using nonlinear multifactor regression analysis, the statistically effective equations were obtained allowing the comparative estimation of the structure of basic fragments of polymethylsilsesquioxanes, the determination of the composition of solid products of thermooxidation of these polymers, and prediction of their thermooxidative stability. It was found that stability characteristics, such as the degree of degradation by carbon, mass loss, and the amount of OH groups in the products of thermooxidation of polymethylsilsesquioxanes, are determined by the interchain distances and the entropy of the polymer network structure. It was shown that the oxidation stability of methyl substituents and the degree of conversion of OH groups upon thermooxidative transformations of polymethylsilsesquioxanes correlate with the position and intensity of the bands of bending vibrations of CH₃ groups and asymmetric stretching vibrations of the siloxane bond.

УДК 541.64:543.542.4:547.422

ИК-СПЕКТРЫ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ α,ω -АЛКАНОДИОЛОВ: 1,22-ДОКОЗАНДИОЛ И 1,44-ТЕТРАТЕТРАКОНТАНДИОЛ¹

© 2008 г. В. А. Марихин*, Е. И. Радованова*, Е. М. Иванькова*,
Л. П. Мясникова*, Б. З. Волчек**, Д. А. Медведева**, Е. Н. Власова**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 06.03.2007 г.

Принята в печать 27.11.2007 г.

Проведен анализ ИК-спектров поглощения α,ω -алканодиолов с разной длиной цепи $\text{HO}(\text{CH}_2)_{22}\text{OH}$ и $\text{HO}(\text{CH}_2)_{44}\text{OH}$ в интервале частот 400–5000 cm^{-1} . Дано отнесение многочисленных полос поглощения к модам колебаний в коротких метиленовых последовательностях и концевых гидроксильных группах. Расщепление ИК-полос поглощения на дублеты при 720–730 cm^{-1} (маятниковые колебания групп CH_2) и 1463–1473 cm^{-1} (деформационные колебания групп CH_2) свидетельствует о том, что элементарные кристаллографические субъединицы в ламелях алканодиолов являются орторомбическими, с параметрами, типичными для нормальных углеводородов. Для валентных колебаний O–H и деформационных колебаний C–O–H проанализированы особенности полос поглощения, возникающих при образовании протяженных ассоциатов из водородных связей между гидроксильными группами на поверхности элементарных ламелей. Обнаружено резкое усиление интенсивности полос поглощения в прогрессиях валентных C–C и веерных колебаний CH_2 за счет ангармонического Ферми-резонанса с валентными колебаниями C–O в концевых гидроксильных группах.

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы различной природы (*n*-парафины, *n*-спирты, алканодиолы и т.п.) вследствие отсутствия химических дефектов и возможности получения их с очень высокой степенью очистки представляют значительный интерес для решения многих дискуссионных вопросов физики полимеров на количественном уровне, в том числе выявление особенностей упаковки молекул в кристаллических сердцевинах ламелей и специфики строения поверхностей ламелей в зависимости от типа концевой группы, структурные и конформационные превращения в кристаллах, включая фазовые переходы в циклах нагревание–охлаждение и т.д.

Известно [1, 2], что наиболее широко с использованием практически всех современных методов исследованы кристаллы *n*-углеводородов с раз-

ной длиной цепи, но даже и в этом случае остаются нерешенными многие вопросы как строения кристаллов, так и взаимосвязи их структуры с физическими свойствами. Другие типы производных алифатических соединений (длинноцепочечные спирты, алканодиолы, кислоты) изучены в существенно меньшей степени. Вместе с тем исследование их (в частности, α,ω -алканодиолов) представляет значительный научный интерес, поскольку изменение типа концевой группы позволяет выявить влияние на структуру и физические свойства кристаллов соотношения поверхностной и объемной энергий в кристаллах различной химической природы с одинаковой длиной метиленовых последовательностей. Известно [3, 4], что концевые гидроксильные и карбоксильные группы стремятся к образованию на поверхности ламелей ассоциатов различной протяженности (вплоть до полимерных), объединенных водородными связями. Это приводит к существенному повышению температуры плавления α,ω -алканодиолов по сравнению с *n*-парафинами при одинаковой длине цепи, поскольку образование

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33176).

E-mail: V. Marikhin@mail.ioffe.ru (Марихин Вячеслав Александрович).

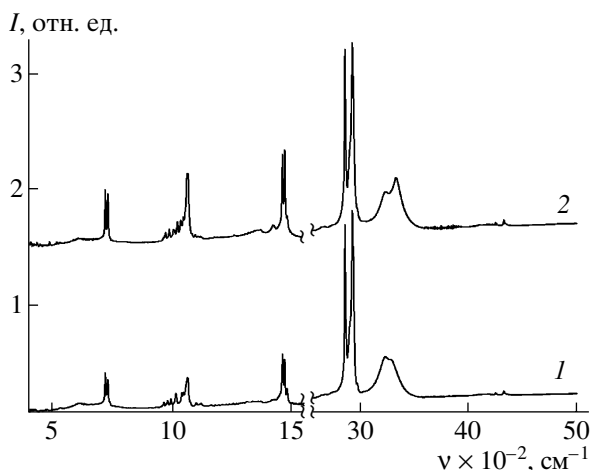


Рис. 1. ИК-Фурье спектры поглощения диолов D-22 (1) и D-44 (2) во всем исследованном диапазоне.

ассоциатов из водородных связей в значительной степени способствует стабилизации и устойчивости молекулярных кристаллов.

Одним из эффективных методов исследования особенностей строения кристаллов на молекулярном и надмолекулярном уровнях организации является ИК-спектроскопия. Имеется лишь незначительное число публикаций по ИК-спектроскопическому исследованию длинноцепочечных α,ω -алканодиолов, выполненных к тому же в ограниченных интервалах длины волн [5]. Практически отсутствуют данные по зависимости ИК-спектров диолов от длины цепи.

Вместе с тем, чтобы составить достаточно полную картину особенностей строения кристаллов длинноцепочечных α,ω -алканодиолов, необходимо анализировать ИК-спектры поглощения в максимально возможном широком диапазоне полос поглощения.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись 1,22-докозандиол – $\text{HO}(\text{CH}_2)_{22}\text{OH}$ (диол D-22) и 1,44-тетра-тетраоктандиол – $\text{HO}(\text{CH}_2)_{44}\text{OH}$ (диол D-44), синтезированные в лаборатории проф. А. Jonas (Бельгия) из коммерческих реагентов². Диол D-22 получали по модифицированному методу [6] с последующей перекристаллизацией в метаноле. D-44 синтезировали из D-22 по той же методике.

² Авторы выражают благодарность проф. А. Jonas за любезно предоставленные образцы α,ω -алканодиолов.

В соответствии со схемой синтеза, приведенной в работе [6], наращивание цепи по реакции Вюрца происходит путем двукратной конденсации бифункциональных фрагментов, что обеспечивает получение диолов со строго определенной длиной цепи.

Продукты синтеза очищали перекристаллизацией из бензола и обесцвечивали с помощью двуокиси кремния. Определяемая методом ДСК истинная (экстраполяционная) температура плавления $T_{\text{пл}}$ составляет 380.1 и 394.5 К для D-22 и D-44 соответственно [7].

ИК-спектры поглощения записывали с помощью ИК-Фурье спектрометра “Bruker IFS-88” в широкой области частот 400–5000 cm^{-1} . Поликристаллические образцы для ИК-спектроскопических исследований готовили в виде пленок различной толщины из расплава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК-спектры диолов D-22 и D-44 во всем исследованном диапазоне. Обращает на себя внимание наличие интенсивных характеристических полос поглощения в пяти частотных интервалах спектра.

В соответствии с работой [8] наличие хорошо известных дублетов маятниковых колебаний групп CH_2 при 720–730 cm^{-1} и ножничных колебаний групп CH_2 при 1463–1473 cm^{-1} , а также симметричных и асимметричных валентных колебаний связей CH при 2850 и 2917 cm^{-1} свидетельствует о том, что в диолах D-22 и D-44 метиленовые *транс*-последовательности упакованы в орторомбические элементарные субъединицы в кристаллических сердечниках ламелей.

Ранее [9] при исследовании *n*-парафинов с числом метиленовых групп *n* уже начиная с *n* = 5 было обнаружено, что наряду с наиболее интенсивными фундаментальными полосами поглощения от групп CH_2 наблюдается также несколько типов специфических прогрессий полос, подобных приведенным на рис. 2 для исследованных нами D-22 и D-44.

Установлено, что возникновение прогрессий в линейных цепях, содержащих ограниченное число групп CH_2 , обусловлено наличием фазового сдвига φ между колебаниями двух соседних осцилляторов. Число полос и их частотное положение

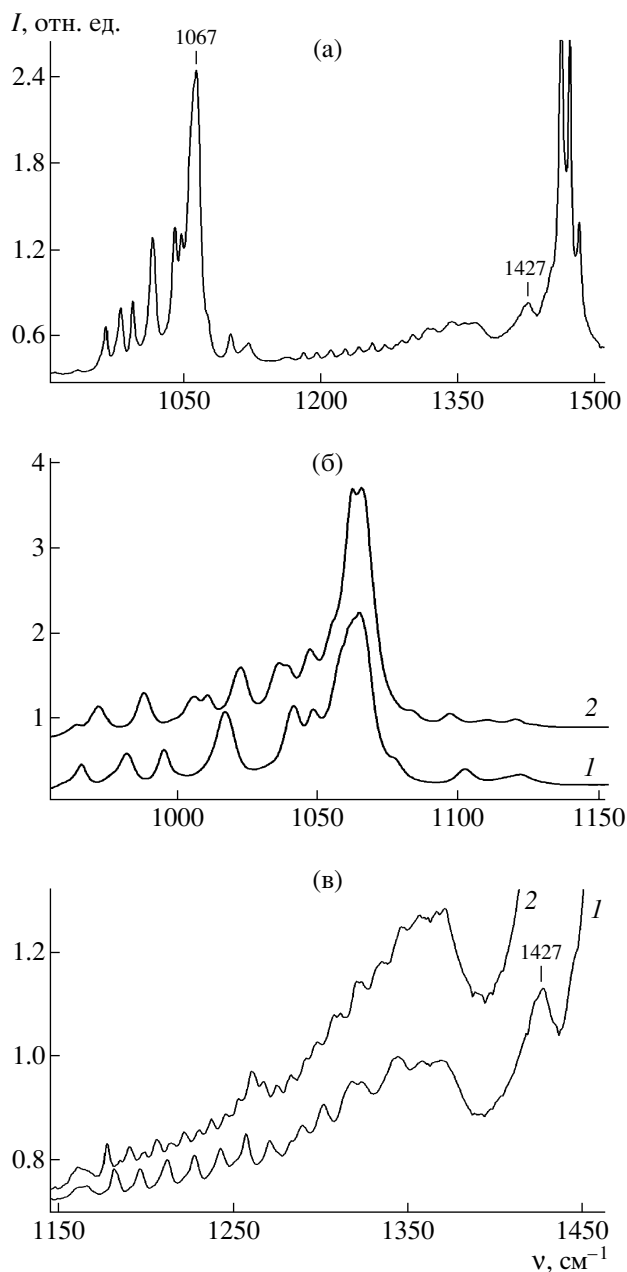


Рис. 2. Прогрессии полос в спектрах поглощения диолов D-22 (1) и D-44 (2). а – общий вид прогрессий в D-22, б – прогрессии валентных колебаний C–C, в – прогрессии веерных колебаний CH₂.

ние в прогрессии зависят от вида дисперсионной кривой для рассматриваемого типа колебаний. Кроме того, эффект четного или нечетного числа групп CH₂ в метиленовой последовательности в соответствии с правилами отбора определяет тип симметрии активных ИК-колебаний в данной прогрессии и поляризацию этих колебаний относительно направления оси цепи и плоскости

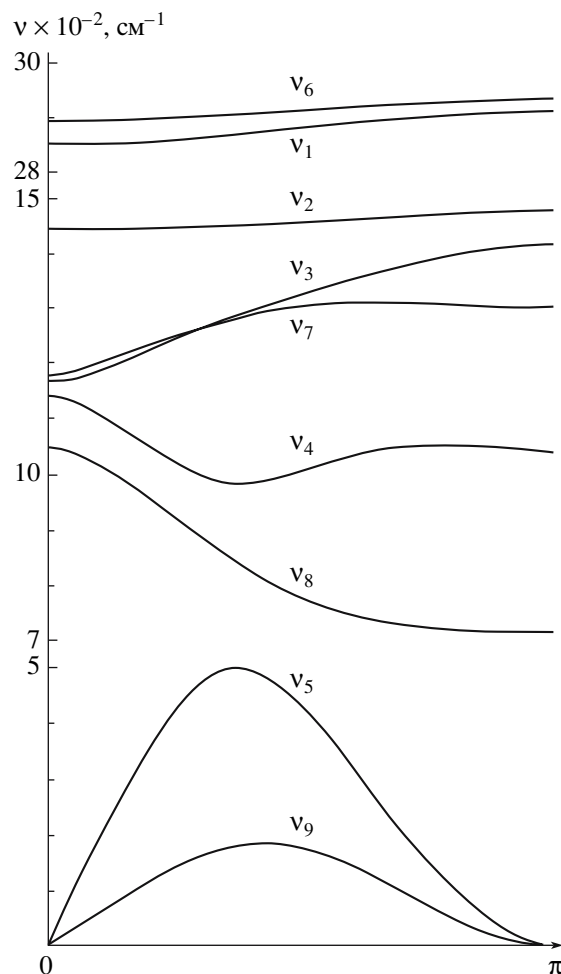


Рис. 3. Расчетные дисперсионные кривые для нормальных колебаний метиленовой цепи из работы [9]. Плоскостные колебания: ν_1 – валентное симметричное CH₂; ν_2 – ножничное CH₂; ν_3 – веерное CH₂; ν_4 – CС-валентно-ССС-деформационное; ν_5 – ССС-деформационно-СС-валентное. Внеплоскостные колебания: ν_6 – валентное антисимметричное CH₂; ν_7 – маятниковое CH₂, крутильно-деформационное CH₂; ν_8 – CH₂-крутильно-деформационно-CH₂-маятниковое; ν_9 – крутильное.

транс-зигзага [9]. Как известно [10], для метиленовых последовательностей характерны девять дисперсионных кривых $\nu = f(\varphi)$, показывающих зависимость частоты колебаний ν от величины фазового сдвига φ (рис. 3). В принципе для всех рассматриваемых мод колебаний в коротких цепях можно ожидать возникновения прогрессий полос в девяти частотных интервалах, расположенных в интервале 0–3000 см⁻¹. Однако, как видно из рис. 3, для дисперсионных кривых ν_1 (валентные симметричные колебания CH), ν_2 (нож-

ничные колебания CH_2) и ν_6 (валентные асимметричные колебания CH) свойственна характерна слабая зависимость $\nu = f(\varphi)$ во всей зоне Бриллюэна, и, по-видимому, по этой причине в литературе не сообщалось о прогрессиях ИК-полос поглощения для указанных типов колебаний. Во всяком случае прогрессии для данных типов полос могли бы наблюдаться в весьма узких частотных интервалах.

Для остальных дисперсионных кривых – ν_3 (верные колебания CH_2), ν_4 (валентные колебания $\text{C}-\text{C}$), ν_5 (деформационные колебания $\text{C}-\text{C}-\text{C}$), ν_7 (крутильные и маятниковые колебания CH_2), ν_8 (маятниковые и крутильные колебания CH_2) – характерны достаточно сложные зависимости $\nu = f(\varphi)$ с большой вариацией частот в зоне Бриллюэна, в соответствии с которыми действительно наблюдалось несколько типов прогрессий полос для n -парафинов [9, 11]: 1) маятниковых колебаний групп CH_2 в области $720\text{--}1050\text{ см}^{-1}$; 2) верных колебаний групп CH_2 в области $1175\text{--}1415\text{ см}^{-1}$; 3) крутильных колебаний групп CH_2 в интервале $1170\text{--}1300\text{ см}^{-1}$; 4) валентных колебаний групп $\text{C}-\text{C}$ в области $970\text{--}1140\text{ см}^{-1}$.

Как видно из приведенных выше данных, при этом возможно наложение полос поглощения от разных прогрессий, например, в области $950\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ от маятниковых CH_2 и валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$, а в диапазоне $1170\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ – от верных CH_2 и крутильных колебаний CH_2 . Естественно, это создает определенные трудности при отнесении полос поглощения к тому или иному типу колебаний. Для спектров n -парафинов показано, что наиболее интенсивными являются полосы прогрессии от маятниковых колебаний CH_2 , тогда как полосы в прогрессиях от валентных $\text{C}-\text{C}$ и верных колебаний CH_2 имеют существенно меньшую интенсивность [8, 9].

Для исследованных диолов, однако, оказалось, что соотношение интенсивностей для обсуждаемых типов прогрессий существенно иное, чем в n -парафинах, что мы связываем с влиянием концевых гидроксильных групп. Эти особенности ИК-спектров диолов будут рассмотрены ниже.

Кроме того, из работы [12] следует, что для цепей ограниченной длины возможно появление двухфононных (бинарных) комбинаций и комбинаций более высокого порядка в виде слабых и широких полос поглощения в области 1500--

5000 см^{-1} (и выше) при различных значениях фазовых сдвигов во всей зоне Бриллюэна. В частности, две дисперсные ветви A и B могут давать частоты $\nu_{A+B}(\varphi) = \nu_A(\varphi) + \nu_B(\varphi)$ и $\nu_{A-B}(\varphi) = \nu_A(\varphi) - \nu_B(\pi - \varphi)$. В принципе, для девяти дисперсионных кривых можно рассмотреть 81 способ их комбинирования, однако для n -парафинов оказалось возможным проанализировать только три типа комбинаций различных дисперсионных кривых, для которых имеются наиболее полные и надежные данные. Этот анализ показал, что в области $1500\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ возможно возникновение до 50 полос бинарных комбинаций [12].

В наших экспериментальных спектрах диолов также имеется значительное число полос поглощения в указанном частотном диапазоне, которые будут проанализированы в следующей статье.

Поскольку на концах молекул диолов имеются гидроксильные группы, в спектрах исследованных D-22 и D-44 должны наблюдаться полосы поглощения, соответствующие различным модам колебаний гидроксильной группы.

Известно, что для изолированной группы $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ характерны следующие полосы поглощения [3, 4].

1. Узкая полоса вблизи 1070 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$.
2. Узкая полоса при $\nu_s^0 \cong 3650\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями $\text{O}-\text{H}$.
3. Узкая полоса, отвечающая ножничным плоскостным деформационным колебаниям группы $\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Если гидроксильная группа лежит в плоскости *транс*-зигзага метиленовой цепочки (атом кислорода компланарен со скелетом молекулы), то частота этих колебаний $\nu \cong 1427\text{ см}^{-1}$, если же атом кислорода не лежит в плоскости молекулы (находится в *гош*-положении по отношению к *транс*-зигзагу), то частота колебаний соответствует $\nu \cong 1408\text{ см}^{-1}$ [13].
4. Внеплоскостные деформационные колебания ν_t группы $\text{C}-\text{O}-\text{H}$.

Частота этих колебаний по разным оценкам [3] лежит в области $\nu_t \cong 200\text{ см}^{-1}$. В экспериментальных значениях ν_t для изолированной гидрок-

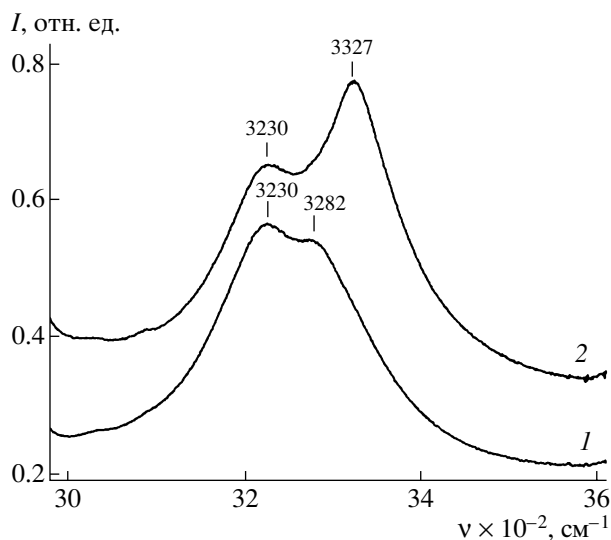


Рис. 4. Поглощение в области валентных колебаний связи О–Н: D-22 (1), D-44 (2).

сильной группы наблюдается значительный разброс.

Кроме того, известно [3, 4], что гидроксильные группы склонны к образованию различных ассоциатов (вплоть до полимерных) с помощью водородных связей, что проявляется в специфических изменениях полос поглощения гидроксильных групп.

Полосы валентного колебания О–Н смещаются в область более низких частот по сравнению с $\nu_s^0 = 3650 \text{ см}^{-1}$ на $\Delta\nu_s$, достигающие нескольких десятков и даже сотен обратных сантиметров. Смещение тем больше, чем прочнее водородная связь, т.е. меньше расстояние между атомами кислорода О–Н...О. При этом существенно увеличивается полуширина $\nu_{1/2}$ полосы поглощения, которая может составлять $\nu_{1/2} \approx \Delta\nu_s$. Резко возрастает интегральная интенсивность полосы поглощения. Именно такие полосы наблюдаются в спектрах диолов D-22 и D-44 (рис. 4).

Полоса внеплоскостного деформационного колебания группы С–О–Н, наоборот, смещается в сторону более высоких частот также на большие значения $\Delta\nu$ так, что максимум этой полосы обычно находится в области $\sim 500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$. Полуширина данной полосы также составляет несколько десятков и даже сотен обратных сантиметров, резко возрастает ее интегральная интенсивность. Как и для случая валентных колебаний

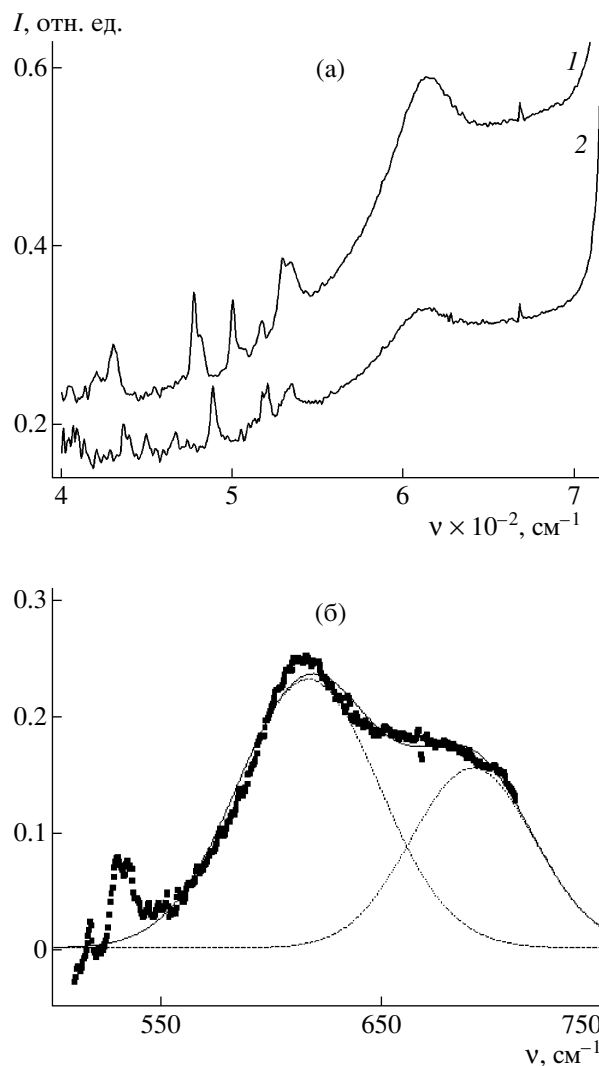


Рис. 5. Поглощение в области внеплоскостных деформационных колебаний группы С–О–Н (а) и разложение спектра на составляющие (б). а: 1 – D-22, 2 – D-44.

О–Н, указанные эффекты пропорциональны силе водородной связи. Из рис. 5а видно, что в спектрах исследуемых диолов D-22 и D-44 присутствует широкая полоса поглощения с максимумом вблизи 600 см^{-1} .

В отличие от предыдущих случаев полоса плоскостных деформационных колебаний группы С–О–Н $\nu = 1427$ или 1408 см^{-1} при образовании комплексов из гидроксильных групп может лишь немного смещаться в сторону более высоких частот без заметных изменений ее полуширины и коэффициентов поглощения. В спектрах образцов D-22 и D-44 наблюдается полоса при 1427 см^{-1} (рис. 2), что свидетельствует о расположении гид-

лебаний при $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$. Как нам представляется, правая часть этой широкой полосы поглощения обусловлена сложением интенсивностей трех составляющих. Самой широкой полосы с максимумом при $\nu \cong 615 \text{ см}^{-1}$ (этот вклад в первом приближении можно определить, воспользовавшись приемом “зеркального отражения”, считая полосу симметричной относительно ее максимума); вклад от “юбки” полосы $\nu = 720 \text{ см}^{-1}$; вклад от дополнительной широкой полосы при $\nu \cong 680 \text{ см}^{-1}$, получающийся как результат вычитания из общей зависимости $I = f(\nu)$ двух перечисленных выше составляющих. Пример подобного разложения спектра в области $500\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ для D-22 приведен на рис. 5б. Несмотря на ряд допущений, сделанных при таком подходе, нам представляется, что наличие второй широкой полосы с максимумом при $\nu \cong 680 \text{ см}^{-1}$ имеет определенное обоснование, поскольку и в низкочастотной области логично ожидать (по аналогии с областью валентных колебаний O–H) проявление двух типов деформационных колебаний гидроксильных групп от двух типов полимерных последовательностей из водородных связей разной силы. В этой связи возникает вопрос о причинах наличия этих двух полос. Исследования рентгеновского рассеяния под большими углами показали [15], что в диолах с четным числом групп CH_2 водородные связи образуются между концевыми гидроксильными группами молекул, принадлежащих к двум расположенным друг над другом соседним элементарным ламелям, т.е. формируются зигзагообразные межламелярные последовательности из водородных связей (лежащие в плоскости *транс*-зигзагов). Молекулы диолов расположены под углом 57° относительно нормали к базовым плоскостям. Каждая молекула в данной ламели образует две водородные связи типа O–H...O с двумя молекулами соседнего по вертикали слоя. Как следует из рентгеновских данных, расстояния между атомами кислорода (O–H...O) у двух связей одинаковы [15]. В данном случае в ИК-спектре мы должны были бы наблюдать одну полосу поглощения, обусловленную связанными колебаниями группы O–H. Нам представляется, что наличие двух полос связано с возможностью образования водородных связей не только между молекулами из слоев соседних двух ламелей, расположенных друг над другом строго по вертикали, но и с молекулами из соседних слоев, отстоящих друг от друга еще и по горизонтали. Полоса, более сме-

щенная относительно частоты $\nu \cong 3650 \text{ см}^{-1}$ (полосы свободных валентных колебаний группы O–H), соответствует вероятности ориентации водородных связей в плоскости, где происходит параллельная укладка *транс*-зигзагов молекул относительно друг друга, в соответствии с ориентацией оси “**a**” элементарной кристаллической субъединицы. Это объясняет постоянство частоты $\nu \cong 3230 \text{ см}^{-1}$ в D-22, D-44 и в цетиловом спирте. Менее смещенная полоса связана с расстоянием “**b**” между соседними слоями, которое оказывается более лабильным и зависящим от молекулярных характеристик.

При анализе рентгенодифракционных данных от диолов с нечетным числом групп CH_2 был сделан вывод о том [16], что молекулы расположены перпендикулярно базовым плоскостям ламелей. В таком случае возможно образование двух типов водородных связей – вдоль слоев и в перпендикулярном направлении. Возможно, что и в диолах с четным числом групп CH_2 реализуется такая возможность.

Особый интерес представляет анализ спектроскопических эффектов, связанных с валентными колебаниями связи C–O в гидроксильной группе. Этим колебаниям соответствует одиночная достаточно узкая и сильная полоса вблизи 1070 см^{-1} , которая не подвержена каким-либо спектроскопическим эффектам при образовании ассоциатов из водородных связей.

Действительно, в спектрах диолов D-22 и D-44 (рис. 2б) присутствует данная полоса при $\nu = 1067 \text{ см}^{-1}$. Вместе с тем, нами были выявлены интенсивные регулярно расположенные полосы поглощения в областях $950\text{--}1100$ и $1100\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$, образующие прогрессии (рис. 2). Как уже упоминалось, для регулярных коротких метиленовых последовательностей возможно возникновение нескольких типов прогрессий, в частности, в области частот $950\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ могут накладываться друг на друга полосы поглощения, соответствующие маятниковым CH_2 и валентным колебаниям C–C в метиленовых *транс*-участках. Важно отметить, что в *n*-углеводородах интенсивность полос в прогрессиях любого типа существенно ниже, чем интенсивность основной фундаментальной полосы. Показано также [9, 11], что для *n*-парафинов наиболее интенсивными являются про-

Таблица 1. Прогрессия валентных колебаний ν_4 в диолах D-22 и D-44

Полоса поглощения, см ⁻¹	Порядковый номер полосы поглощения в прогрессии k	Полоса поглощения, см ⁻¹	Порядковый номер полосы поглощения в прогрессии k
Диол D-22		Диол D-44	
959 п	8		
966 ср	7; 9	964 сл	14; 17
		972 ср	13; 18; 19
982 ср	6; 10	988 сл	12; 20; 21
995 ср	6; 11	999 п	11
		1006 ср	10; 22
		1010 ср	10; 23
1017 сл	5; 12; 13		
		1022.5 сл	9; 24; 25
1033 п	13	1036 ср	8; ≥ 26
1041.5 сл	4–5; 14	1039 ср	8; ≥ 28
1048 сл	4; 15	1047 ср	8
1058 оч. сл	4; >16	1055 п	6–7
		1062 оч. сл	6–7
1065 п	4; >16	1066 оч. сл	6–7
1077 сл	3	1083 сл	5
1102 сл	2	1097 сл	4
		1110 оч. сл	3
1122 сл	1	1120 оч. сл	2
		1128 п	5

Примечание. Здесь и в табл. 2 обозначения интенсивности полос: в – высокая, с – средняя, сл – слабая, оч. сл – очень слабая, п – перегиб.

грессии для маятниковых колебаний групп CH_2 в области частот 720–1100 см⁻¹.

Количество возможных полос поглощения N в прогрессии зависит от числа m элементарных осцилляторов в цепочке конечной длины, а также от типа симметрии метиленовой части молекулы (C_{2v} или C_{2h}), который определяется четным или нечетным значением числа m соответственно [9, 11, 17].

Кроме того, теоретические значения частот в прогрессии и их относительная интенсивность зависят от граничных условий, т.е. имеет ли рассматриваемая цепочка фиксированные или свободные концы (что эквивалентно тяжелым концевым группам или их отсутствию). По-видимому, реальные цепи занимают промежуточное положение между этими двумя крайними случаями [17]. Для коротких цепей n -парафинов с

четным числом связей С–С было показано, что в соответствии с правилами отбора количество возможных нормальных колебаний для всех дисперсионных кривых оказывается равным $N = 1/2(m - 2)$, т.е. для D-22 и D-44 количество возможных полос поглощения могло бы составлять $N_{22} = 10$ и $N_{44} = 21$. Значения частот для данных полос определяются соответствующей дисперсионной кривой в зависимости от величины фазового сдвига ϕ между двумя соседними колеблющимися осцилляторами, который можно найти из соотношения $\phi_{k,m} = k\pi/(m + 1)$, где k – порядковый номер полосы поглощения в прогрессии, $k = 1, 2, 3 \dots m$ [9, 11, 17]. Отметим, что в случае маятниковых колебаний CH_2 значения k могут принимать только нечетные значения, а в случае веерных колебаний CH_2 – только четные значения [9, 11]. При идентификации значений k в случае валентных С–С и деформационных колебаний С–С–С

возникают определенные трудности, поскольку дисперсионные кривые для данных мод колебаний (ν_4 и ν_5 соответственно; рис. 3) являются не монотонными зависимостями, а представляют собой кривую либо с минимумом (ν_4), либо с максимумом (ν_5). Это приводит к тому, что при существенно разных значениях фазового сдвига $\Phi_{k,m}$ (т.е. различных k) значения частот нормальных колебаний могут оказаться весьма близкими друг к другу. Свидетельством того, что определение значений k для всех полос прогрессий было проведено корректно, – монотонный характер зависимости $\nu = f(\Phi/\pi)$, которая должна быть одной и той же для цепочек разной длины.

Поскольку в литературе отсутствуют данные о форме дисперсионных кривых для α,ω -алкано-диолов, мы использовали дисперсионные кривые, рассчитанные для n -парафинов [10].

Как уже отмечалось выше, у диолов D-22 и D-44 в двух частотных диапазонах наблюдаются прогрессии полос, интенсивность которых необычайно высока по сравнению с n -парафинами (рис. 2). Такой эффект обусловлен специфическими ангармоническими взаимодействиями между колебаниями разных типов для метиленовых и гидроксильных групп, т.е. относящимися к разным дисперсионным кривым. Подобные взаимодействия возможны только для колебаний одинаковой симметрии, причем эффект тем сильнее, чем ближе частоты взаимодействующих колебаний. В результате происходит перекачка энергии от более интенсивной полосы к более слабой, так что в принципе возможно даже выравнивание их интенсивностей. Этот эффект известен как Ферми-резонанс [18].

Так как в исследуемых диолах концевые гидроксильные группы лежат в плоскости метиленового *транс*-зигзага, дипольный момент колебаний связи С–О также расположен в данной плоскости. Поэтому взаимодействие колебаний С–О возможно только с валентными колебаниями С–С-скелета цепи (дисперсионная кривая ν_4) и верными колебаниями групп CH_2 (дисперсионная кривая ν_3), для которых результирующий дипольный момент также лежит в плоскости *транс*-зигзага. Кроме того, усиление прогрессии верных колебаний, простирающейся до $\sim 1415 \text{ см}^{-1}$, может происходить также за счет полосы с частотой

Таблица 2. Прогрессия верных (ν_3) колебаний в диолах D-22 и D-44

Полоса поглощения, см^{-1}	Порядковый номер полосы поглощения в прогрессии k	Полоса поглощения, см^{-1}	Порядковый номер полосы поглощения в прогрессии k
Диол D-22		Диол D-44	
1182 сл	1	1178 ср	1
		1184 п	2
		1190.5 сл	3
1197 сл	2	1199 оч. сл	4
		1206 сл	5
1212 сл	3	1215 оч. сл	6
		1222 сл	7
1228 сл	4	1230 оч. сл	8
		1238 сл	9
1243 сл	5	1246 оч. сл	10
		1253 оч. сл	11
1257 ср	6	1261 ср	12
		1268 сл	13
1271 сл	7	1275 сл	14
		1283 сл	15
1283 сл	8	1292 сл	16
		1298 сл	17
1302 сл	9	1305 сл	18
		1311 сл	19
		1321 сл	20

1427 см^{-1} , относящейся к плоскостным деформационным колебаниям группы С–О–Н.

С другой стороны, по приведенным выше соображениям можно исключить из рассмотрения прогрессии для маятниковых и крутильных колебаний групп CH_2 , поскольку дипольный момент в этом случае расположен перпендикулярно плоскости *транс*-зигзага. Воспользовавшись дисперсионными кривыми ν_3 и ν_4 для n -парафинов, смогли сделать удовлетворительное отнесение частот и соответствующих им значений k для двух типов прогрессий в D-22 и D-44. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Из рис. 3 (дисперсионная кривая ν_5) следует, что прогрессия, соответствующая деформационным колебаниям валентного угла С–С–С в скелете цепи должна попадать в область частот $\nu < 500 \text{ см}^{-1}$. Колебания также могут усиливаться за счет ангармонического взаимодействия. В исследуемых спектрах диолов действительно присутствуют уз-

кие полосы в области 400–550 cm^{-1} . К сожалению, детальное отнесение полос поглощения в этой области к конкретным модам колебаний, а также определение значений k пока затруднительно, ввиду отсутствия измерений ИК-спектра в области ниже 400 cm^{-1} (предельная частота для используемого в настоящей работе ИК-Фурье спектрометра). Дополнительная важная информация может быть в дальнейшем получена при исследовании ИК-спектров диолов в поляризованном свете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
2. *Котельникова Е.Н., Филатов С.К.* Кристаллохимия парафинов. СПб.: Нева, 2002.
3. *Пиментелл Дж., Мак-Клеллан О.* // Водородная связь. М.: Мир, 1964.
4. *Наканиси К.* // Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
5. *Le Fevere de Ten Hove C., Jonas A.* // Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. № 1. P. 158.
6. *Русанова Е.Е., Себякин Е.Л., Волкова Л.В., Евстигнеева Р.П.* // Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. № 2. С. 279.
7. *Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2191.
8. *Krimm S.* // Adv. Polym. Sci. 1960. V. 2. № 1. P. 51.
9. *Snyder R.G., Schachtschneider I.H.* // Spectrochim. Acta. 1963. V. 19. № 1. P. 85.
10. *Tasumi M., Krimm S.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 2. P. 755.
11. *Snyder R.G.* // J. Mol. Spectrosc. 1960. V. 4. № 5. P. 411.
12. *Snyder R.G.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 1. P. 4156.
13. *Tasumi M., Shimanouchi T.* // Spectrochim. Acta. 1964. V. 20. № 4. P. 629.
14. *Smith F.A., Creitz E.C.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1951. V. 46. № 2. P. 145.
15. *Nakamura N., Watanabe R.* // Acta Cryst. E. 2001. V. 57. № 1. P. 136.
16. *Nakamura N., Uno K., Ogawa Y.* // Acta Cryst. E. 2001. V. 57. № 3. P. 485.
17. *Збинден Р.* Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.
18. *Лисица М.П., Яременко А.М.* Резонанс Ферми. Киев: Наука думка, 1964.

IR Spectra of Long-Chain α,ω -Alkanediols: 1,22-Docosanediol and 1,44-Tetratetracontanediol

V. A. Marikhin^a, E. I. Radovanova^a, E. M. Ivan'kova^a,
L. P. Myasnikova^a, B. Z. Volchek^b, D. A. Medvedeva^b, and E. N. Vlasova^b

^a *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Polytekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg 194021, Russia*

^b *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru

Abstract—The IR absorption spectra of α,ω -alkanediols with different chain lengths, $\text{HO}(\text{CH}_2)_{22}\text{OH}$ and $\text{HO}(\text{CH}_2)_{44}\text{OH}$, in the spectral range of 400–5000 cm^{-1} are analyzed. The assignment of numerous absorption bands to vibration modes in short methylene sequences and terminal hydroxyl groups is suggested. The splitting of IR absorption bands into doublets at 720–730 cm^{-1} (rocking vibrations of CH_2 groups) and 1463–1473 cm^{-1} (bending vibrations of CH_2 groups) testifies that the crystal unit subcells in the lamellae of alkanediols are orthorhombic with parameters typical for normal hydrocarbons. The specific features of absorption bands due to O–H stretching and C–O–H bending vibrations have been analyzed. These bands appear during formation of lengthy associates from hydrogen bonds formed by hydroxyl groups on the surface of elementary lamellae. A sharp increase in the intensity of the absorption bands in progressions of C–C stretching and CH_2 wagging vibrations due to the anharmonic Fermi resonance with the stretching vibrations of C–O groups in the terminal hydroxyl groups has been detected.

УДК 541.64:537.3

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НЕДОПИРОВАННОГО ПОЛИАНИЛИНА¹

© 2008 г. В. А. Закревский*, С. В. Кузьмин**, Н. Т. Сударь**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 26.03.2007 г.

Принята в печать 20.09.2007 г.

Предложен новый подход для описания электрического разрушения полимерных диэлектриков, основанный на представлениях о прыжковом транспорте носителей в неупорядоченных органических материалах. Резкое возрастание тока при пробое связывается со структурными изменениями под действием сильного электрического поля, ведущими к упорядочению взаимного расположения молекул. В результате этого увеличивается перекрытие волновых функций локальных состояний и возрастает подвижность носителей. Отмечена взаимосвязь электрической прочности полимеров с их релаксационными свойствами. Увеличение концентрации и глубины ловушек повышает электрическую прочность полимеров.

Тонкие слои органических диэлектриков (и в том числе полимеров) широко используют в качестве изолирующих слоев в различных устройствах микроэлектроники. Хотя эти устройства эксплуатируют при относительно невысоких рабочих напряжениях, напряженность электрического поля в полимерных диэлектрических слоях субмикронной толщины достигает $\sim 10^8$ В/м. Поэтому проблема их электрической прочности имеет первостепенное значение. Однако до сих пор физический механизм пробоя тонких полимерных пленок не разработан.

Объектами исследований в настоящей работе были тонкие пленки полианилина (ПАНИ) в основной (непроводящей) эмеральдинной форме, полученные путем прямой полимеризации мономера на подложке [1, 2]. Пленки ПАНИ имеют хорошую адгезию к материалу подложки, их свойства достаточно стабильны, технология изготовления проста, а сами пленки дешевы. Эти качества обусловили использование тонкопленочных полимерных структур ПАНИ в микроэлек-

тронике. Тонкие слои протонированного (проводящего) ПАНИ уже применяют в качестве анодов (эмиттеров дырок) в органических светодиодах [3]. Сравнительная легкость получения ПАНИ с разной степенью проводимости позволяет надеяться на создание двуслойных систем, состоящих из слоев с полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами, проводимость которых может различаться на 12 порядков и более [4].

Такие системы могут использоваться для создания высоковольтной изоляции с полупроводящим приэлектродным слоем, снижающим перенапряжения на границе электрод–диэлектрик [5], а также, возможно, в микроэлектронике, когда выращенная на подложке пленка после соответствующей обработки поверхности будет сочетать диэлектрический и транспортный слои. Отметим в связи с этим, что диэлектрическая проницаемость ПАНИ в основной эмеральдинной форме равна 6.6 [6], т.е. превышает соответствующие значения для других органических веществ и неорганических окислов. Изучению свойств проводящих форм ПАНИ посвящено много работ. Гораздо меньше внимания уделялось исследованию непроводящих форм, хотя в связи с изложенным выше очевидно, что изучение электрических

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-02-17066).

E-mail: V. Zakrevsky@mail.ioffe.ru (Закревский Владимир Александрович).

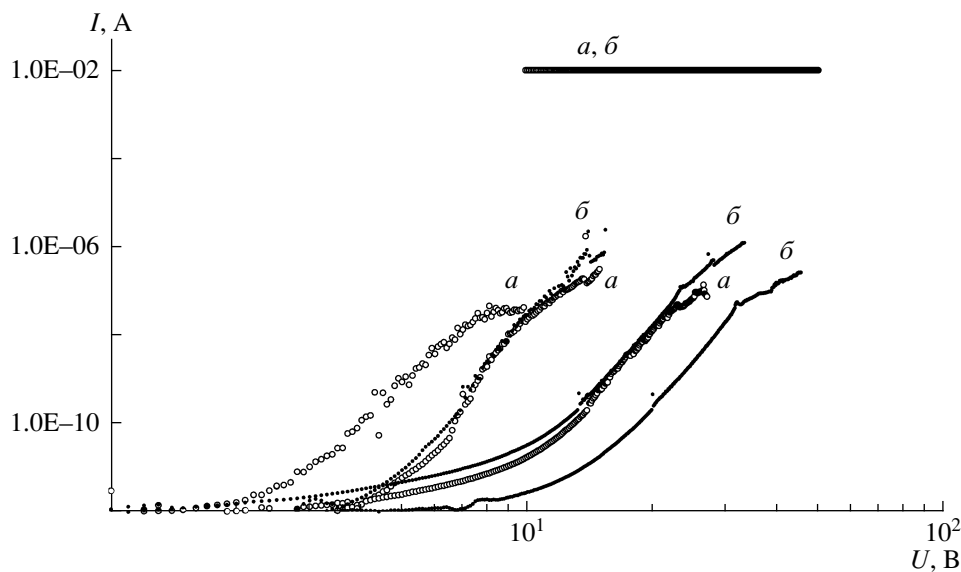


Рис. 1. ВАХ пленок ПАНИ при разной скорости подъема напряжения. $\dot{U} = 2$ (а) и $\dot{U} = 0.08$ В/с (б).

свойств ПАНИ представляет значительный интерес. Нам известна лишь одна работа, в которой изучалась импульсная электрическая прочность ПАНИ [7]. Результаты исследования свойств пленок ПАНИ могут быть использованы и при обсуждении электрических характеристик других полимерных диэлектриков.

В настоящей работе изучены электрические и электропрочностные свойства пленок ПАНИ толщиной 160 ± 30 нм при 293 К и воздействии на них возрастающего напряжения. Были получены вольт-амперные характеристики (ВАХ) этих пленок в широком диапазоне изменения напряженности электрического поля – вплоть до момента пробоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ПАНИ готовили путем прямой полимеризации мономера на поверхности слоя золота, предварительно нанесенного термическим напылением в вакууме на лавсановую подложку толщиной 0.1 мм. Золотой слой служил катодом. В качестве второго электрода (анода) использовали золотой шарик диаметром ~ 0.6 мм.

ВАХ регистрировали с помощью электрометра типа KEITHLEY 6517A, обеспечивающего ступенчатый подъем напряжения на образце (от 0 до 50 В) и измерение протекающего через полимер тока. Высота ступени напряжения была равна

0.1 В. На каждой ступени напряжения производили по 10 измерений силы тока длительностью 2.5 мс каждое. Значение силы тока I при заданном напряжении U определяли усреднением по всем измерениям. Варьируя время между ними, можно было регистрировать ВАХ при разной скорости подъема напряжения на образце \dot{U} . Величину \dot{U} определяли как $\dot{U} = 50/t$, где t – время, в течение которого напряжение возрастало от 0 до 50 В. Для каждого значения \dot{U} было получено по двенадцать ВАХ, измеренных в различных точках образца, на основании которых определяли средние величины пробивного напряжения U_{br} , характерного для данного значения \dot{U} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в логарифмических координатах представлены типичные ВАХ, измеренные при различных скоростях подъема напряжения. ВАХ, обозначенные индексом “а”, получены при $\dot{U} = 2$ В/с, “б” – при $\dot{U} = 0.08$ В/с. Пробой фиксировали по скачкообразному возрастанию силы тока до 10 мА (максимальной силы тока, измеряемой электрометром). При дальнейшем повышении напряжения на образце до 50 В регистрируемый ток оставался неизменным. Повторное измерение ВАХ в той же точке образца показало, что проводимость пленки сохранялась

и после снятия напряжения с образца. Этот результат свидетельствует о том, что при пробое в пленке образуется проводящий канал.

При фиксированном значении \dot{U} пробой происходит при достижении примерно одного и того же значения силы тока, равного 10^{-7} – 10^{-6} А, которое в разных точках образца достигалось при различных напряжениях. При $\dot{U} = 2$ В/с среднее значение пробивного напряжения составляло 31 ± 4 В, а при $\dot{U} = 0.08$ В/с оно уменьшалось до 21 ± 3 В.

Токовые неустойчивости (кратковременное возрастание тока на 1–2 порядка), не приводящие к пробую, наблюдались и при напряжениях, меньших U_{br} . На ВАХ вследствие инерционности измерителя тока они регистрировались в виде отдельных точек, отстоящих от плавной кривой, или изломов на ней.

На ВАХ (до момента пробоя) можно выделить несколько характерных участков, соответствующих различным величинам $n = \partial(\lg I) / \partial(\lg U)$. На первом участке при величине тока меньше 10^{-11} А, значение $n \approx 1$ – 2 , но точная оценка n на этом участке невозможна вследствие большого разброса измеряемых величин тока. Далее следует область с возрастающим по мере увеличения напряжения на образце значением n . На данном участке ток через образец возрастает до $\sim 10^{-10}$ А. Протяженность первого и второго участков носит случайный характер и соответствует изменению напряжения от 0.1 до ~ 15 В. На третьем участке, характеризующемся приблизительно постоянным значением $n = 9 \pm 2$, ток через образец увеличивается еще на три–пять порядков и достигает предпробивных значений. В ряде случаев на ВАХ наблюдается четвертая область, в которой наклон ВАХ меньше, чем в третьей области. Ток в четвертой области увеличивается не более чем в 2–3 раза, но этого в конечном итоге достаточно, чтобы очередная токовая неустойчивость привела к пробую образца.

Плотность тока, соответствующую началу развития пробоя, можно определить, если известна площадь пятна контакта сферического электрода с пленкой. Зная емкость образца, диэлектрическую проницаемость ПАНИ в основной эмеральдиновой форме и толщину пленки, можно оценить площадь пятна контакта по формуле

$S = Cd/\epsilon\epsilon_0$, где C – емкость образца, d – толщина пленки, ϵ – диэлектрическая проницаемость полимера, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная. Измеренная емкость составила ~ 0.5 пФ, следовательно, $S \approx 10^{-5}$ см². Однако, учитывая наличие паразитных емкостей и то, что контакт не является плоским, реальная площадь пятна контакта была в несколько раз меньше указанной величины. Поэтому в дальнейшем при расчете плотности тока принимали ее равной 10^{-6} см².

Диаметр канала пробоя в тонких полимерных пленках различными авторами оценивается в ~ 10 мкм [8, 9]. Следовательно, величину 10^{-6} см² можно рассматривать как верхнюю границу площади сечения каналов, по которым протекает ток пробоя в полимерных пленках. Таким образом, площадь пятна контакта оказывается сравнима с площадью канала пробоя, возникающего в пленке под воздействием сильного электрического поля. Значит, используемая электродная система практически обеспечивает измерение ВАХ проводящего канала.

Анализ ВАХ позволяет сделать следующие выводы: в сильных электрических полях ВАХ тонких пленок ПАНИ можно аппроксимировать степенной функцией $j \propto U^n$ с $n = 9 \pm 2$; электрический пробой начинает развиваться при достижении критической плотности тока в проводящем канале 10^3 – 10^4 А/м²; наблюдается влияние скорости подъема напряжения на U_{br} .

Как отмечалось выше, в результате электрического пробоя в тонких пленках ПАНИ возникают проводящие каналы пробоя. Необходимо отметить, что появление полого канала в тонкопленочном диэлектрике вследствие процесса термодеструкции полимера с образованием летучих продуктов не вызовет, как это иногда предполагается, исчезновения изолирующих свойств пленки, поскольку в межэлектродных зазорах ~ 100 нм газовый разряд не возникает при достижимой в экспериментах напряженности поля [10, 11]. По этой же причине нельзя ожидать развития в пленках субмикронной толщины электронных лавин, поскольку напряженность поля $\sim 10^8$ В/м в пленке толщиной ~ 100 нм достигается при напряжении всего в 10 В, что сопоставимо с потенциалом ионизации молекул. Канал пробоя может стать проводящим в результате карбонизации его стенок или их металлизации при испарении материа-

ла электродов за счет выделения джоулева тепла при пробое.

Одной из основных задач настоящей работы является выяснение условий, при которых сквозь тонкие полимерные пленки могут протекать токи большой плотности, способные разрушить полимер, т.е. условий, при которых происходит пробой диэлектрика. Ранее при обсуждении этого вопроса мы рассматривали процесс увеличения локальной напряженности поля вследствие возникновения в приэлектродной области и распространения вглубь образца объемного заряда [12]. Но механизм транспорта носителей, обеспечивающий в сильных полях протекание тока большой плотности, не обсуждался.

Нижнюю границу плотности тока, необходимого для образования канала пробоя, можно оценить, задавшись температурой в канале пробоя. Известно, что карбонизация полимеров и испарение золота происходят при температуре выше 1000°C. Эту величину можно принять в качестве температуры канала.

В условиях адиабатического разогрева канала джоулевым теплом при напряженности поля 2×10^8 В/м температура в 1000°C достигается за 10^{-6} с (время развития пробоя) при плотности тока 10^7 А/м², если положить теплоемкость полимера равной 2 Дж/(г К). В условиях теплоотвода плотность тока должна быть значительно выше.

Оценим максимальную плотность тока в образцах ПАНИ, основываясь на современных представлениях о проводимости полимеров. В полимерах, как и в других органических неупорядоченных молекулярных телах, из-за слабого межмолекулярного взаимодействия и высокой концентрации локальных состояний реализуется прыжковый механизм проводимости, обеспечивающий межмолекулярный перенос носителей зарядов [13, 14]. Обычно плотность локальных состояний $g(E)$ в органических материалах описывается гауссовой функцией или суперпозицией нескольких гауссовых пиков [13–16]. Примем, что в рассматриваемом случае $g(E)$ является суперпозицией двух гауссовых пиков, один из которых, с дисперсией σ , описывает энергетическое

распределение мелких локальных состояний, а второй, с дисперсией σ_t и центром распределения при $E = E_t$, – глубоких, т.е.

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{(N - N_t)}{\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{N_t}{\sigma_t} \exp\left[-\frac{(E - E_t)^2}{2\sigma_t^2}\right] \quad (1)$$

при $E \geq 0$,

где E – энергия локальных состояний, N – их полная концентрация, N_t – концентрация глубоких локальных состояний (ловушек). Следует отметить, что наличие значительной концентрации ловушек характерно для полимерных диэлектриков.

При расчете ВАХ тонких пленок ПАНИ мы воспользовались подходами, развитыми в работах [15–19]. Использование представлений о транспортном уровне (E_{tr}) позволило авторам указанных работ применить при описании прыжкового транспорта формализм теории многократного захвата. Транспортный уровень в этой модели можно рассматривать как аналог края подвижности в аморфных неорганических полупроводниках. Наличие уровня проводимости и глубоких заполненных состояний позволяет определить концентрацию подвижных носителей на транспортном уровне (точнее в узком интервале энергий около E_{tr}) из уравнения равновесия. Тогда плотность тока в образце

$$j(x) = e\mu p(x)F(x) \quad (2)$$

Здесь $p(x)$ – концентрация подвижных носителей (в рассматриваемом случае – дырок), μ – их подвижность, e – заряд электрона, $F(x)$ – напряженность электрического поля, связанная с полной концентрацией заряда в образце уравнением Пуассона

$$\frac{\partial F(x)}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} [p(x) + p_t(x)], \quad (3)$$

где $p_t(x)$ – концентрация носителей заряда, захваченных на глубокие локальные состояния (ловушки).

Равновесная концентрация носителей на ловушках определяется как

$$p_i(x) = \int_0^{\infty} \frac{g(E)dE}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F(x)}{kT}\right]} \quad (4)$$

В этом уравнении k – постоянная Больцмана, T – температура, E_F – энергия квазиуровня Ферми, которая в соответствии с работой [16] выражается как

$$E_F(x) = kT \ln \left[\frac{v\tau N_e \mu F(x)}{j(x)} \right], \quad (5)$$

где v – частота попыток освобождения, τ – время жизни носителя на уровне проводимости. Соотношение (5) применимо для стационарного случая, когда устанавливается равновесие между захватом носителей заряда на глубокие локальные состояния (ловушки) и их термическим освобождением. Время установления теплового равновесия определяется глубиной залегания ловушек и температурой. Экспериментально время достижения теплового равновесия в молекулярных телах с гауссовым распределением $g(E)$ можно оценить, зная время установления стационарного тока в таких материалах. По данным [20, 21], оно не превышает 10^{-7} с.

При стационарном распределении поля и зарядов плотность тока постоянна по толщине диэлектрика, следовательно, $j(x) = j_i$ (j_i – плотность инжекционного тока). Таким образом, для совместного решения уравнений (1)–(5) необходимо знать зависимость $j_i(F_i)$, где F_i – напряженность поля на границе анод–полимер. В сильном электрическом поле плотность инжекционного тока (как электронного, так и дырочного) описывается формулой Фаулера–Нордгейма [9, 22]. Поэтому плотность инжекционного тока рассчитывали следующим образом:

$$j_i = 1.55 \times 10^{-10} F_i^2 \Delta^{-1} \exp\left(-\frac{6.86 \times 10^9 \Delta^{3/2}}{F_i}\right) \quad (6)$$

(величина j_i выражена в А/м², F_i – в В/м, Δ – высота потенциального барьера на границе Au–ПАНИ). Значение Δ определяли с учетом энергетического сдвига локальных состояний в полимере относительно уровня Ферми в металле, связанного с об-

разованием диполя на интерфейсе металл–полимер, происходящего из-за переноса части электронной плотности от полимера к металлу [23] и эквивалентного уменьшению работы выхода металла. Высота потенциального барьера в данном случае $\Delta = I - \phi_{Au} + \Delta_I$, где I – потенциал ионизации макромолекулы, совпадающий с энергией высшей занятой молекулярной орбитали в ПАНИ, которую, по данным работ [3, 24], можно оценить в 4.8 эВ, ϕ_{Au} – работа выхода поликристаллического золота, равная 5.1 эВ [25], Δ_I – дипольная энергия на границе металл–полимер (согласно работе [26], величина Δ_I может достигать 1 эВ). Очевидно, что $\Delta_I = e\beta_d N_{mol}/\epsilon\epsilon_0$, где β_d – дипольный момент, N_{mol} – поверхностная концентрация молекул. При $\beta_d = 2$ Д и $N_{mol} = 3 \times 10^{18}$ м⁻² получим $\Delta_I = 0.8$ эВ. Тогда $\Delta = 0.5$ эВ.

Решая совместно уравнения (3)–(5) при граничном условии $F(0) = F_i$, установили распределение поля в образце, т.е. функцию $F(x)$, интегрируя которую по x в пределах от нуля до d , можно вычислить приложенное к образцу напряжение и рассчитать зависимость $j(F_{av})$, где F_{av} – средняя напряженность поля, равная U/d .

При расчетах принимали, что $d = 160$ нм, $v\tau = 1$, $\epsilon = 6.6$, $\mu = 10^{-5}$ м²/В с и $\Delta = 0.5$ эВ. Предполагали, что полная концентрация локальных состояний N определяется концентрацией мономерных звеньев и составляет 10^{27} м⁻³. Варьируя параметры, входящие в $g(E)$, и приняв $T = 300$ К, можно было обеспечить достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных ВАХ исследованных пленок ПАНИ.

На рис. 2 представлены результаты сравнения одной из типичных экспериментальных ВАХ, полученной при $\dot{U} = 2$ В/с, с расчетными данными, полученными при различных величинах N_i и E_i . Видно, что при $N_i = 1.3 \times 10^{24}$ м⁻³, $E_i = 0.4$ эВ и $\sigma = \sigma_i = 0.1$ эВ хорошее согласие экспериментальных (точки) и расчетных (кривая 1) данных наблюдается при напряженности поля, превышающей 95 МВ/м, когда в соответствии с уравнением (6) обеспечивается необходимая плотность инжекционного тока.

Следует отметить, что увеличение концентрации глубоких локальных состояний (ловушек) или их энергии (при неизменных σ и σ_i) приводит

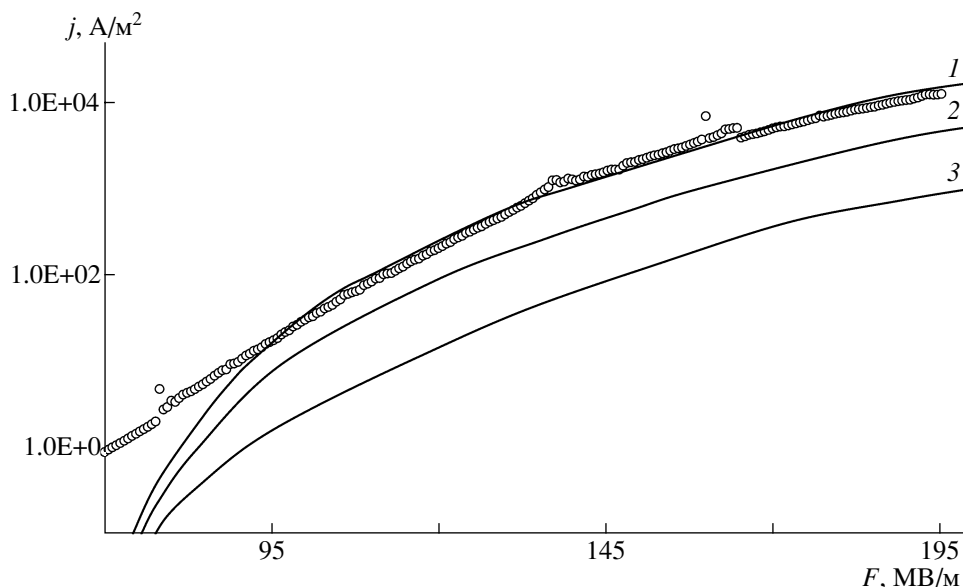


Рис. 2. Сравнение экспериментальной (при $\dot{U} = 2$ В/с) и расчетных ВАХ пленок ПАНИ при различных значениях параметров $g(E)$. $N_t \times 10^{-24} = 1.3$ (1, 3) и 2.6 м $^{-3}$ (2); $E_t = 0.4$ (1, 2) и 0.5 эВ (3).

к уменьшению плотности тока в канале. Расчетные зависимости $j(F)$ при $N_t = 2.6 \times 10^{24}$ м $^{-3}$, $E_t = 0.4$ эВ и $N_t = 1.3 \times 10^{24}$ м $^{-3}$, $E_t = 0.5$ эВ представлены на рис. 2 соответственно кривыми 2 и 3. Эти результаты согласуются с данными работы [16]. Они показывают, что с увеличением концентрации и глубины ловушек возрастает электрическая прочность полимерной пленки, поскольку критическая плотность тока достигается при большей напряженности поля. Такой вывод имеет очевидное практическое значение.

Итак, на основе представлений о прыжковом транспорте в неупорядоченных материалах при разумных значениях физических параметров удалось вполне удовлетворительно описать экспериментальные данные в достаточно широком интервале напряжений (при изменении напряженности поля в ~ 2 раза от 95 до 195 МВ/м). Этот результат свидетельствует о целесообразности использования изложенного выше подхода для объяснения электрических свойств недопированного ПАНИ и, возможно, других полимерных диэлектриков. Вместе с тем неясны причины резкого усиления тока, вызывающего пробой полимера. Очевидно только то, что данный эффект связан с соответствующим увеличением подвижности носителей, которое в свою очередь является

результатом воздействия на полимер очень сильного электрического поля.

В сильных электрических полях происходит деструкция макромолекул. На возможность разрыва химических связей в макромолекулах, находящихся в электрическом поле, впервые указано в работах [27, 28]. В настоящее время эта точка зрения является общепринятой [11]. Однако единого мнения нет только в вопросе о механизме разрыва химических связей [29]. Разрывы макромолекул (снижение ММ) инициируют повышение молекулярной подвижности. В работе [30] усиление молекулярной подвижности в результате разрыва макромолекул под действием механических напряжений наблюдали экспериментально по изменению ширины линий в спектрах ЯМР. После нагружения образцов в спектре ЯМР появлялась узкая компонента, связанная с размораживанием сегментальной подвижности. Ширина узкой компоненты близка к ширине линий ЯМР в жидкостях, что указывает на высокую молекулярную подвижность в тех областях полимера, где протекает деструкция молекул.

Электрическое поле оказывает ориентирующее действие на дипольные моменты химических связей и атомных групп. В рассматриваемом случае поворот диполей облегчен там, где протекает

процесс деструкции макромолекул и высокая интенсивность молекулярной подвижности, т.е. в областях локального усиления поля. Таким образом, можно полагать, что в предпробивном состоянии в сильном электрическом поле в полимере появляются структурно упорядоченные области, в которых взаимное расположение отдельных участков макромолекул изменено по сравнению с исходным. Это обстоятельство представляется весьма важным в связи с выяснением причин резкого повышения подвижности носителей в предпробивном состоянии полимера.

При прыжковом транспорте скорость туннельных переходов носителей между локальными состояниями зависит от степени перекрытия их волновых функций. Вследствие несферичности таких функций [31, 32] частота переходов зависит от взаимной ориентации соответствующих атомных групп [33, 34]. Расчетные данные, полученные в работе [34] на примере молекул карбозола, показывают, что перекрытие волновых функций следует характеризовать не фактором $\exp(-2\gamma R)$ (γ – обратный радиус локализации, R – среднее расстояние между локальными состояниями), а произведением $f(\xi)\exp(-2\gamma R)$, где ξ – обобщенный угол поворота, характеризующий взаимную ориентацию молекул. При этом значение функции $f(\xi)$ может изменяться в 100 раз. Следовательно, вследствие ориентации фрагментов молекул в электрическом поле подвижность носителей также может измениться в 100 раз. Соответствующее увеличение тока вызовет повышение температуры, что в свою очередь приведет к усилению тока, т.е. станет возможным развитие пробоя.

Увеличение проводимости органических материалов из-за конформационных переходов в молекулах в электрическом поле наблюдали ранее [35, 36]. Существенно, что переход в низкоомное состояние происходил за короткое время. По данным работы [35], оно составляло 80 нс.

Дипольно-групповые релаксационные процессы в полимерах представляют собой крутильно-колебательные переходы в небольших участках цепи и боковых групп (β -переходы) [37]. Для характерного времени поляризации полимера в электрическом поле справедливо выраже-

ние [38, 39] $\tau_r = \tau_{0r}\exp(W/kT)$, где $\tau_{0r} = 10^{-13}$ с, W – энергия активации дипольной поляризации. Энергия активации β -переходов, как правило, не превышает 0.5 эВ. Поэтому при комнатной температуре $\tau < 10^{-4}$ с [38, 40].

В постоянном поле электрическая прочность тонких полимерных пленок характеризуется долговечностью, т.е. временем от приложения напряжения до пробоя. Время жизни полимерных пленок в электрическом поле экспоненциально зависит от напряженности поля: $\tau = A\exp(-\alpha F)$ [41, 42]. Величину τ^{-1} можно рассматривать как среднюю скорость процесса накопления повреждений, подготавливающих пробой пленки. Полагаем, что это процесс разрыва макромолекул. При достижении в локальном объеме определенной (критической) концентрации разрывов создаются условия для достижения оптимальной взаимной ориентации отдельных атомных групп макромолекул. Определенная упорядоченность во взаимном расположении макромолекул необходима для протекания тока высокой плотности, вызывающего разрушение полимера и возникновение проводящего канала. С этой точки зрения время развития пробоя должно коррелировать с временем β -релаксации. По данным [11], время развития пробоя составляет 10^{-7} – 10^{-3} с. Характерные времена дипольно-групповых релаксационных процессов лежат в этом же диапазоне. Взаимосвязь электропрочностных и релаксационных свойств полимеров представляется естественной, поскольку все свойства полимеров зависят от молекулярной подвижности и гибкости макромолекул.

Авторы выражают искреннюю признательность И.Ю. Сапуриной за приготовление образцов полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stejskal J., Sapurina I., Prokeš J., Zemek I. // *Synth. Met.* 1999. № 105. P. 195.
2. Sapurina I., Riede A., Stejskal J. // *Synth. Met.* 2001. № 123. P. 503.
3. Yang Y., Westerweele E., Zhang C., Smith P., Heeger A.J. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. № 2. P. 694.

4. *Pinto N.J., Torres C.M., Kahol P.K., McCormick B. J.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 11. P. 8512.
5. *Job A.E., Alves N., Zanin M., Ueki M.M., Matoso L.H.C., Teruya M.Y., Giacometti J.A.* // J. Phys. D. 2003. V. 36. P. 1414.
6. *Prem Nazer K., Sheeba A.J., Thamilselvan M., Mangalaraj D., Narayandass S.K., Junsin Yi.* // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 898.
7. *Cottevieille D., Le Méhauté A., Challioui C., Mirebeau P., Demay J.N.* // Synth. Met. 1999. № 101. P. 703.
8. *Pender L.F., Fleming R.J.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 8. P. 3426.
9. *Liu D., Kao K.C.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 4. P. 2489.
10. *Сканави Г.И.* // Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1958.
11. *Dissado L.A., Fothergill J.C.* // Electrical Degradation and Breakdown in Polymers. London: Peter Peregrinus, 1992.
12. *Закревский В.А., Сударь Н.Т.* // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 931.
13. *Bässler H.* // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 15. P. 15.
14. *Ванников А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
15. *Arkhipov V.I., Heremans P., Emelianova E.V., Adriaenssens G.J.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 25. P. 4154.
16. *Nikitenko V.R., Heil H., H. von Seggern* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 4. P. 2480.
17. *Don Monroe* // Phys. Rew. Lett. 1985. V. 54. № 2. P. 146.
18. *Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Adriaenssens G.J.* // Phys. Rew. B. 2001. V. 64. № 12. P. 125125.
19. *Arkhipov V.I., von Seggern H., Emelianova E.V.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 24. P. 5074.
20. *Campbell J.H., Smith D.L., Neef C.J.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 6. P. 841.
21. *Pinner D.J., Friend R.H., Tessler N.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 9. P. 5116.
22. *Arkhipov V.I., Emelianova E.V., Tak Y.H., Bässler H.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 2. P. 848.
23. *Pong W., Brandt D., He Z.X., Imaino W.* // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 2. P. 896.
24. *Parker I.D.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 3. P. 1656.
25. *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991.
26. *Tal O., Gao W., Chan C.K., Kahn A., Rosenwaks Y.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 18. P. 4148.
27. *Закревский В.А., Слуцкер А.И.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1201.
28. *Као К.С.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 3. P. 752.
29. *Zakrevskii V.A., Sudar N.T., Zaopo A., Dubitsky Yu.A.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 4. P. 2135.
30. *Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 630.
31. *Sehmechel R.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 4. P. 2135.
32. *Тютнев Ф.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 12. С. 58.
33. *Slowik J.H.* // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 7. P. 2982.
34. *Slowik J.H., Inan Chen* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. № 8. P. 4653.
35. *Gao H.J., Sohlberg K., Xue Z.Q., Chen H.Y., Hou S.M., Ma L.P., Fang X.W., Pang S.J., Pennycook S.J.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 8. P. 1780.
36. *Mahapatro A.K., Agrawal R., Ghosh S.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 6. P. 3583.
37. *Бартнев Г.М., Бартнева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
38. *Михайлов Г.П., Борисова Т.И.* // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 7. С. 893.
39. *Энциклопедия полимеров.* М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
40. *Бартнев Г.М., Френкель С.Я.* // Физика полимеров / Под ред. А.М. Ельашевича. Л.: Химия, 1990.
41. *Lin D., Kao K.C.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 2. P. 1089.
42. *Закревский В.А., Поздняков О.Ф., Сударь Н.Т.* // Материаловедение. 2001. № 7. С. 2.

Electrical Properties and Electrical Failure of Thin Films of Undoped Polyaniline

V. A. Zakrevskii^a, S. V. Kuz'min^b, and N. T. Sudar'^b

^a *Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnikeskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

^b *St. Petersburg State Polytechnic University,
Politekhnikeskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia*

e-mail: V.Zakrevsky@mail.ioffe.ru

Abstract—A new approach based on the concept of hopping carrier transport in disordered organic materials is proposed for description of the electric failure of polymer dielectrics. A steep rise in current during breakdown is associated with structural changes that are induced by a strong electric field and lead to ordering in the mutual arrangement of molecules. As a result, the overlap of the wavefunctions of localized states becomes greater and the mobility of charge carriers increases. The relation of the dielectric strength of polymers to their relaxation properties is elucidated. An increase in the number density and depth of traps enhances the dielectric strength of polymers.

УДК 541(64+49):539.26

РЕНТГЕНОВСКОЕ ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЮРОНИКА F-127 И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ¹

© 2008 г. О. В. Шаталова*, А. В. Кривандин*, Н. А. Аксенова**, А. Б. Соловьева**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 14.02.2007 г.

Принята в печать 04.09.2007 г.

Методами рентгеновского дифракционного анализа в области малых и больших углов рассеяния исследована структура плюроники F-127 и его комплексов с тетрафенилпорфирином. Образцы, полученные выпариванием растворов плюроники и его смесей с тетрафенилпорфирином в хлороформе и в воде, имели аморфно-кристаллическое слоевое строение с кристаллической фазой полиэтиленоксида. Период повторяемости слоев в образцах, приготовленных из водного раствора плюроники, был больше, чем в образцах на основе растворов полимера в хлороформе, что, по-видимому, объясняется более высокой гидратацией образцов, полученных первым способом. Присутствие тетрафенилпорфирина в образцах не оказывало заметного влияния на параметры кристаллической и слоевой структуры плюроники. Установлено, что при содержании тетрафенилпорфирина, не превосходящем предел его солюбилизации плюроники, тетрафенилпорфирин концентрируется в аморфных слоях плюроники в некристаллическом мелкодисперсном виде.

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения эффективности воздействия низкомолекулярных агентов на “живые” системы в настоящее время ведется активный поиск путей их “направленной доставки” в субстрат клетки через плазматические мембраны. Для этой цели, в частности, используются полимеры с амфифильными свойствами, способные к образованию комплексов и солюбилизации “целевых молекул” (лекарственных препаратов, флуоресцентных меток, фотосенсибилизаторов).

К наименее токсичным амфифильным полимерам относятся тройные блок-сополимеры этиленоксида (А) и пропиленоксида (Б), типа АБА (плюроники). Плюроники облегчают трансмембранный перенос цитостатических антибиотиков в опухолевые клетки [1, 2] и усиливают их терапевтическое действие [3].

В водных растворах плюроники образуют мицеллы. При увеличении концентрации полимера в растворе мицеллы приобретают упорядоченное расположение (кубические и гексагональные структуры) или перестраиваются, формируя слоевые структуры [4, 5].

Плюроники могут солюбилизировать водонерастворимые порфириновые соединения – эффективные фотосенсибилизаторы генерации синглетного кислорода, которые используются в фотодинамической терапии рака [6]. При этом образуются комплексы порфирин–плюроник, активные в процессе фотоокисления триптофана – реакции, которая применяется для тестирования активности водонерастворимых фотосенсибилизаторов [6]. Для солюбилизации водонерастворимых порфириновых фотосенсибилизаторов обычно сначала готовят раствор плюроники и порфирина в общем растворителе. Затем этот растворитель удаляют (выпаривают) и получают порфиринсодержащую полимерную пленку, которую растворяют в целевом растворителе (метод твердых пленок).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 2280).

E-mail: A.Krivandin@sky.chph.ras.ru (Кривандин Алексей Владимирович).

В настоящей работе методами рентгеновского дифракционного анализа изучено влияние природы растворителя на структуру плюроники F-127 ($A_{100}B_{65}A_{100}$) и его комплексов с тетрафенилпорфирином (ТФП), полученных при испарении хлороформных и водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали плюроник F-127 (BASF, США) с молекулярной массой $M_w = 12.6 \times 10^3$ и ТФП ("Merck", Германия). Образцы представляли собой растертые в порошок пленки плюроники, содержащие и не содержащие ТФП. Пленки получали двумя способами.

1. Исходный плюроник (ПЛ-1) растворяли в хлороформе без ТФП или совместно с ТФП (отношение мольной концентрации ТФП к мольной концентрации плюроники $q = 0.6, 1.0, 1.8$) и затем хлороформ удаляли выпариванием на воздухе при $\sim 50^\circ\text{C}$ (образцы ПЛ-2 и ТФП-ПЛ-2).

2. Образцы ПЛ-2 и ТФП-ПЛ-2 ($q = 0.6$) растворяли в воде и затем воду удаляли выпариванием на воздухе при $\sim 80^\circ\text{C}$ (образцы ПЛ-3 и ТФП-ПЛ-3).

Были также исследованы порошки ПЛ-2 и ТФП-ПЛ-2, выдержанные 18 ч при комнатной температуре в закрытом эксикаторе, внутри которого находилась емкость с водой (образцы ПЛ-4 и ТФП-ПЛ-4); порошок ПЭГ 6000 с $M_w = 6 \times 10^3$ ("Ferak", Германия); порошок поликристаллического ТФП, полученный после растворения ТФП в хлороформе и последующего выпаривания хлороформа на воздухе при $\sim 50^\circ\text{C}$.

Концентрация растворов плюроники в хлороформе и в воде при приготовлении образцов составляла 5.0×10^{-4} моль/л. Готовые образцы хранили в закрытых пробирках Эппендорфа при комнатной температуре.

Рентгеновские дифракционные измерения проводили в области малых и больших углов рассеяния на автоматизированном дифрактометре с линейным координатным детектором, изготовленным в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) [7]. Источником рентгеновского излучения служила трубка с медным анодом БСВ29Cu с Ni-фильтром. Рентгеновский пучок фокусировался стеклянным зеркалом и коллимировался щелями. Образцы плюроники

находились в герметично закрытых кюветах с окнами для рентгеновского пучка, сделанными из тонкой полимерной пленки. Измерения проводили "на просвет" при комнатной температуре. Расстояние от образцов до плоскости регистрации составляло 415 мм при исследовании в области малых углов рассеяния и 140 мм при исследовании в области больших углов рассеяния. Экспериментальные кривые рентгеновского рассеяния для каждого образца умножали на коэффициент поглощения рентгеновского излучения K_p , определенный для этого образца, и вычитали фоновое рассеяние, измеренное с кюветой без образца. Интенсивность нормировали на количество образца делением на $\ln(K_p)$. Для кривых малоуглового рассеяния вводили коллимационную поправку по методу [8], используя программу PRO, разработанную в Институте кристаллографии РАН. На всех дифрактограммах, приведенных ниже, по оси абсцисс отложен модуль дифракционного вектора $S = 2 \sin \theta / \lambda$, где θ – половина угла рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения (0.154 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура плюроники F-127

В области больших углов рассеяния дифрактограммы образцов плюроники F-127, полученных в разных условиях (ПЛ-1, ПЛ-2, ПЛ-3), выглядят одинаково. Рефлексы (дифракционные максимумы) на этих дифрактограммах имеют одинаковое положение и ширину. На рис. 1а приведена дифрактограмма образца ПЛ-2. Сильные узкие рефлексы вызваны дифракцией на кристаллической фазе. Диффузное рассеяние, лежащее под этими рефлексами, имеет форму широкого размытого максимума (галло) и связано с наличием аморфной фазы. Предположительная форма этого галло показана на рис. 1 штриховой линией. Таким образом, все исследованные образцы плюроники, судя по дифракции в области больших углов рассеяния, имеют одинаковую аморфно-кристаллическую структуру независимо от способа их получения.

Для выяснения происхождения дифракционных максимумов на дифрактограммах образцов плюроники был исследован ПЭГ 6000, молекулярная масса которого ($M_w = 6 \times 10^3$) близка к ММ

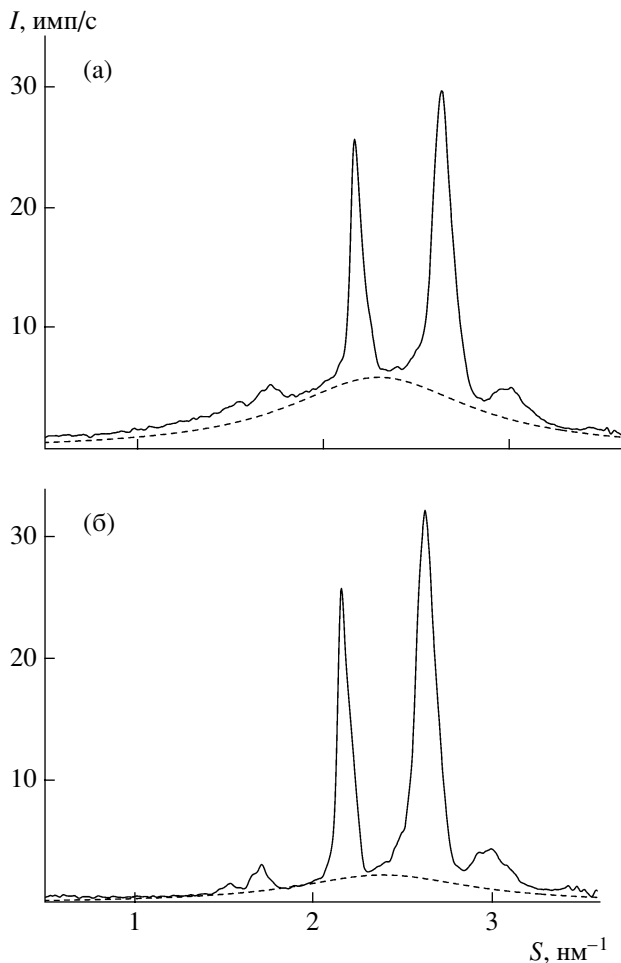


Рис. 1. Большеугловые дифрактограммы образца плуроника F-127, полученного из хлороформа (а), и ПЭГ 6000 (б). Пояснения в тексте.

одного блока ПЭО ($M_w \approx 4.7 \times 10^3$) в молекуле плуроника F-127.

Дифрактограмма ПЭГ 6000 (рис. 1б) содержит те же рефлексы, что и дифрактограммы образцов плуроника. Следовательно, кристаллическая фаза плуроника образована фрагментами ПЭО и имеет такую же пространственную структуру, как кристаллическая фаза ПЭО. Два основных рефлекса на дифрактограммах образцов плуроника и ПЭГ 6000 можно проиндексировать как (120) и (014), используя параметры решетки ПЭО [9] – $a = 0.804$ нм, $b = 1.30$ нм, $c = 1.95$ нм, $\beta = 125.4^\circ$, пространственная группа $P2_1/a-C_{2h}$.

Размеры кристаллических областей в направлении, перпендикулярном макромолекулярным цепям, были рассчитаны по ширине рефлекса (120) по формуле $L_{120} = (\Delta_{120}^2 - \Delta_{инстр}^2)^{-1/2}$, где Δ_{120} –

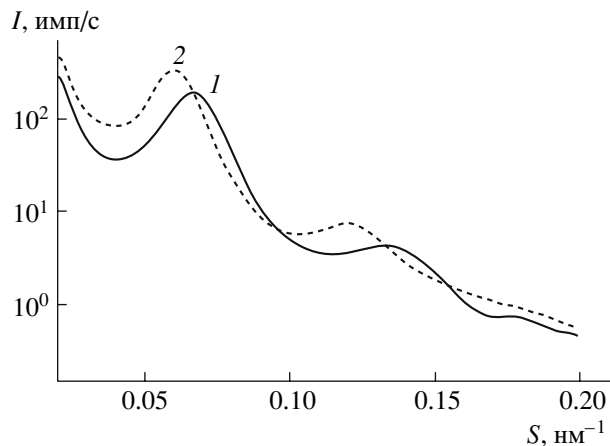


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы образцов плуроника F-127, полученных из растворов плуроника в хлороформе (1) и в воде (2). Логарифмический масштаб интенсивности.

ширина рефлекса (120) на половине его высоты, $\Delta_{инстр}$ – инструментальное уширение рефлекса, выраженные в единицах S . Как для ПЭГ 6000, так и для плуроника величина $L_{120} \approx 20$ нм. Степень кристалличности, рассчитанная как отношение интегральной интенсивности кристаллических рефлексов к общей интегральной интенсивности на участке $S = 1.0\text{--}3.5$ нм⁻¹, составляет ~50% для плуроника и ~75% для ПЭГ 6000. Используя полученную для плуроника степень кристалличности ~50% и учитывая, что в плуронике кристаллическая фаза образована ПЭО и его содержание равно 70%, приходим к выводу, что в плуронике, как и в ПЭГ 6000, ~70% всего ПЭО находится в кристаллической форме, а ~30% в аморфной.

В области малых углов рассеяния для образцов ПЛ-2 и ПЛ-3 наблюдаются два широких дифракционных максимума: сильный первый рефлекс и гораздо более слабый второй (рис. 2). Абсцисса у второго рефлекса в 2 раза больше, чем у первого. Например, для образцов, полученных из хлороформа, первый рефлекс имеет максимум при $S_1 \approx 0.067$ нм⁻¹, второй рефлекс – при $S_2 \approx 0.135$ нм⁻¹. Такая дифракционная картина свидетельствует о периодической слоевой структуре исследованных образцов. Период повторяемости слоев $D \approx 1/S_1$. Например, для образцов ПЛ-2 величина $D \approx 15$ нм.

Похожая дифракционная картина с двумя максимумами в области малых углов рассеяния наблюдалась также для образцов ПЛ-1, но дифрак-

Параметры слоевой структуры образцов пльороника F-127

Образец	$S_1, \text{нм}^{-1}$	$\Delta S, \text{нм}^{-1}$	$D, \text{нм}$	$K, \%$	$L_{\text{кр}}, \text{нм}$	$L_{\text{ам}}, \text{нм}$	σ/D
ПЛ-1	0.065	0.025	15.4	70	11.0	4.4	0.20
ПЛ-2	0.067	0.018	15.0	80	12.0	3.0	0.16
ПЛ-3	0.060	0.015	16.7	80	13.2	3.5	0.16
ПЛ-4	0.057	0.021	17.5	70	12.0	5.5	0.20

ционные максимумы в данном случае были менее четкими.

По-видимому, как и у многих других аморфно-кристаллических полимеров, слоевая структура пльороника представляет собой чередование аморфных и кристаллических слоев. Кристаллическая фаза представлена слоями ПЭО, а аморфные слои образованы ППО и ПЭО.

Положение, интенсивность и ширина малоугловых рефлексов для исследованных образцов пльороника различаются, что указывает на различия в параметрах слоевой структуры этих образцов (периода и степени упорядоченности слоев). Различия сохраняются и после длительного хранения образцов (месяц и более) как в закрытых, так и в открытых пробирках Эппендорфа. Таким образом, различия в параметрах слоевой структуры являются стабильными во времени: они не нивелируются даже при достаточно длительном хранении образцов открытыми в условиях одинаковой атмосферной влажности.

Мы провели анализ параметров слоевой структуры разных образцов пльороника методом Цванкина [10, 11], используя положение S_1 и интегральную ширину ΔS (отношение площади к высоте) наиболее сильного первого малоуглового рефлекса. Значения S_1 и ΔS (таблица) определяли, аппроксимируя кривые малоуглового рассеяния $I(S)$ в интервале $S = 0.04\text{--}0.10 \text{ нм}^{-1}$ формулой

$$I(S) = I_1 S^{-2} \exp(-\pi(S - S_1)^2 / (\Delta S)^2) + kS + C, \quad (1)$$

где $I_1, S_1, \Delta S, C$ и k – параметры аппроксимации. В формуле (1) первое слагаемое описывает дифракционный максимум, который имеет гауссову форму (множитель S^{-2} учитывает фактор Лоренца для неориентированных слоевых структур). В таблице представлены значения средней толщи-

ны кристаллического слоя $L_{\text{кр}}$ (размер в направлении макромолекулярных цепей), аморфного слоя $L_{\text{ам}}$ и степень кристалличности $K = L_{\text{кр}}/D$, полученные для исследованных образцов пльороника по методу Цванкина. Здесь же приведена оценка степени разупорядоченности слоев в этих образцах: $\sigma/D \approx \pi^{-1}(\Delta S/S_1)^{1/2}$ [12], где σ^2 – дисперсия расстояний между центрами соседних кристаллических слоев.

Как видно из таблицы, для всех исследованных образцов пльороника толщина кристаллических слоев ПЭО и степень кристалличности лежат в пределах $\sim 11\text{--}13 \text{ нм}$ и $\sim 70\text{--}80\%$ соответственно.

Для образцов ПЛ-1 малоугловые рефлексы шире, чем в случае образцов ПЛ-2 и ПЛ-3 (таблица). Соответственно упорядоченность слоев в исходном пльоронике хуже, чем в образцах пльороника, полученных из хлороформа и воды.

Для образцов ПЛ-3 период повторяемости слоев на $\sim 10\%$ больше, ширина рефлексов немного меньше, а интенсивность значительно выше, чем для образцов ПЛ-2 (рис. 2, таблица). По-видимому, при получении образцов пльороника из водного раствора формируется более упорядоченная и более гидратированная слоевая структура, чем при получении из хлороформа. Это может быть связано с тем, что выпаривание воды идет медленнее, чем выпаривание хлороформа, а также с тем, что пльороники в воде и в хлороформе находятся в разных структурных состояниях – в хлороформе пльороники образуют истинный раствор, а в водных растворах существуют в виде мицелл [4].

В результате сорбции паров воды образцами ПЛ-2 малоугловой рефлекс на дифрактограммах образцов стал шире и слабее. Дифрактограмма с интенсивным малоугловым рефлексом, значительно сдвинутым влево ($S = 0.057 \text{ нм}^{-1}$), была по-

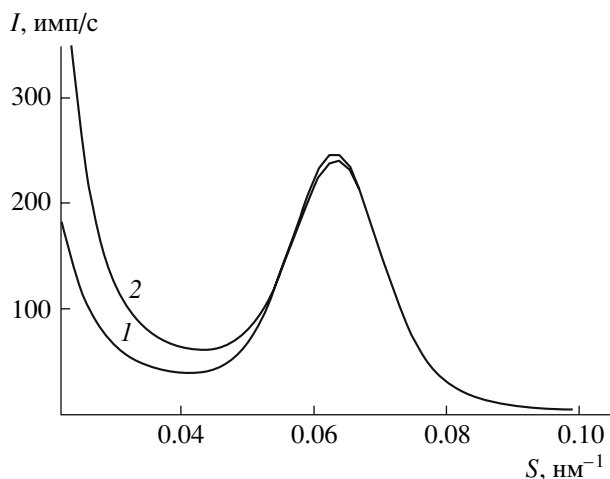


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы образцов плуроника F-127, полученных из растворов в хлороформе без ТФП (1) и с ТФП при $q = 1.8$ (2).

лучена для образцов ПЛ-4 только после их длительной (многодневной) релаксации.

Приведенные данные показывают, что вода может сорбироваться плуроником из паров, и как следствие, изменяется период его слоевой структуры. Вероятно, диффузия воды в образцах плуроника протекает весьма медленно, и для формирования равновесной гидратированной структуры во всем объеме образца требуется значительное время.

Сорбция воды плуроником не повлияла на положение и ширину рефлексов кристаллической фазы ПЭО в области больших углов рассеяния. Это свидетельствует о том, что сорбированная вода в плуронике локализуется вне кристаллических областей ПЭО и не влияет на их структуру.

Структура комплекса F-127–ТФП

На малоугловых дифрактограммах всех образцов плуроника с ТФП, как и в случае образцов плуроника без ТФП, наблюдалось два эквидистантных малоугловых рефлекса, которые свидетельствуют о слоевой структуре этих образцов. Для образцов ТФП–ПЛ-3, как и в случае образцов плуроника без ТФП, период слоевой структуры был больше, чем для образцов ТФП–ПЛ-2. Достоверного влияния ТФП на положение или ширину малоугловых рефлексов по сравнению с аналогичными образцами плуроника без ТФП выявлено не было. Таким образом, присутствие

ТФП не оказывает заметного воздействия на параметры слоевой структуры плуроника F-127.

Однако присутствие ТФП в образцах влияло на интенсивность малоуглового рефлекса. Характер этого влияния зависел от содержания ТФП в образцах.

При отношении мольных концентраций ТФП и плуроника $q = 0.6$ (максимальное значение, при котором весь порфилин может быть сольбилизован плуроником) происходило небольшое снижение интенсивности малоуглового рефлекса. Это наблюдалось как для образцов ТФП–ПЛ-2, так и для образцов ТФП–ПЛ-3. Уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса для образцов с ТФП можно объяснить тем, что порфилин локализуется в межкристаллических аморфных слоях плуроника. По-видимому, присутствие ТФП в межкристаллических аморфных слоях плуроника увеличивает их плотность, что приводит к уменьшению контраста в электронной плотности между кристаллическими и аморфными слоями и, следовательно, к уменьшению интенсивности малоуглового рефлекса.

При более высоком содержании порфирина в образцах ТФП–ПЛ-2 ($q = 1.0, 1.8$) наблюдалось увеличение интенсивности центрального малоуглового рассеяния, но интенсивность малоуглового рефлекса не менялась. Для примера на рис. 3 показаны малоугловые дифрактограммы образцов ПЛ-2 (кривая 1) и ТФП–ПЛ-2 при $q = 1.8$ (кривая 2).

Судя по дифрактограммам в области больших углов рассеяния, при таких концентрациях ТФП в пленках образуется отдельная кристаллическая фаза ТФП (рис. 4). Вероятно, кристаллики этой фазы являются теми дополнительными мелкодисперсными неоднородностями плотности в плуронике, которые повышают интенсивность центрального малоуглового рассеяния. Поскольку при таких концентрациях ТФП в образце интенсивность малоуглового рефлекса не меняется, можно сделать вывод о том, что в данном случае преобладающая часть ТФП кристаллизуется в виде отдельной фазы и ТФП не входит в аморфные участки слоевой структуры плуроника.

Влияние ТФП на дифрактограммы в области больших углов рассеяния было исследовано для

образцов ТФП–ПЛ-2 ($q = 0.6, 1.0, 1.8$) и ТФП–ПЛ-3 ($q = 0.6$). При $q = 0.6$ дифрактограммы данных образцов не отличались от дифрактограмм аналогичных образцов полимера без порфирина. Это показывает, как и следовало ожидать, что иммобилизованный ТФП локализуется в гидрофобных аморфных областях пленок и не оказывает влияния на кристаллическую структуру ПЭО и на степень кристалличности образцов.

При увеличении содержания ТФП в образцах ($q = 1.0, 1.8$) на большеугловых дифрактограммах появлялись слабые дополнительные рефлексы, которые имели такое же положение, как рефлексы на дифрактограмме поликристаллического ТФП (рис. 4). Иными словами, при больших концентрациях ТФП образует в плуронике отдельную кристаллическую фазу с такими же параметрами кристаллической решетки, как у поликристаллического ТФП, который кристаллизовался без плуроника. Размер кристалликов порфирина в пленке плуроника, оцененный по ширине рефлексов на большеугловой дифрактограмме, составляет ~ 20 нм. Отметим, что при таких концентрациях ТФП основная часть порфирина не сольбилизируется плуроником. Очевидно, эта часть ТФП кристаллизуется в виде отдельной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы плуроника F-127, полученные из растворов плуроника в хлороформе и из растворов плуроника в воде, имеют аморфно-кристаллическое слоевое строение. Их степень кристалличности составляет $\sim 50\%$. Кристаллическая фаза в таких образцах – это фаза кристаллического ПЭО с параметрами решетки $a = 0.804$ нм, $b = 1.30$ нм, $c = 1.95$ нм, $\beta = 125.4^\circ$.

При образовании пленок из водного раствора мицелл плуроника F-127, как из раствора этого полимера в хлороформе, формируются похожие слоистые надмолекулярные структуры, которые являются стабильными во времени. Период повторяемости слоев в образцах плуроника F-127, полученных из водного раствора ($D \approx 16.7$ нм), больше, чем в образцах, приготовленных из раствора плуроника в хлороформе ($D \approx 15.0$ нм). По-видимому, это объясняется более высокой гидратацией образцов, полученных первым способом.

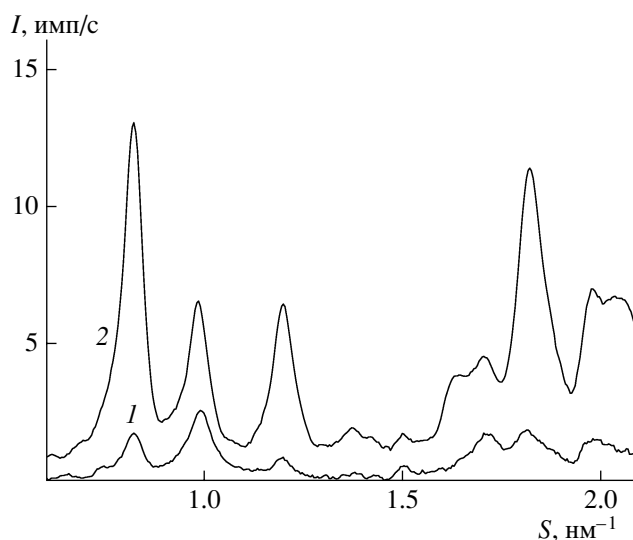


Рис. 4. Дифференциальная дифрактограмма, полученная вычитанием дифрактограммы плуроника F-127 из дифрактограммы плуроника F-127 с ТФП ($q = 1.8$) (1), и дифрактограмма поликристаллического ТФП (2). Интенсивность дифференциальной дифрактограммы умножена на два.

Образцы плуроника F-127, приготовленные из раствора плуроника в хлороформе, способны сорбировать воду из паров, что приводит к увеличению периода их слоевой структуры. Присутствие ТФП в образцах не оказывает заметного влияния на параметры кристаллической и слоевой структуры плуроника F-127. При отношении мольных концентраций ТФП и плуроника $q = 0.6$ (максимальное значение q , при котором порфирин полностью сольбилизируется плуроником) ТФП локализуется в аморфных межкристаллических слоях плуроника в некристаллическом мелкодисперсном виде. При повышении содержания ТФП ($q = 1.0, 1.8$) наблюдается образование отдельной кристаллической фазы ТФП, в которую в этом случае, вероятно, входит основная часть ТФП, содержащегося в образцах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moghimi S.M., Hunter A.C. // Trends Biotechnol. 2000. V. 18. № 10. P. 412.
2. Quintana A., Raczka E., Piehler L., Lee I., Mys A., Majoros I., Patri A.K., Thomas T., Mule J., Baker J.R. // Pharm. Res. 2002. V. 19. № 9. P. 1310.
3. Kabanov A.V., Batrakova E.V., Alakhov V.Y. // J. Control Release. 2002. V. 82. № 2. P. 189.

4. *Ivanova R., Lindman B., Alexandridis P.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 23. P. 9058.
5. *Wu Ch., Liu T., Chu B., Schneider D., Graziano V.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 16. P. 4574.
6. *Соловьева А.Б., Мелик-Нубаров Н.С., Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Встовский Г.В., Бугрин В.С., Лузгина В.Н., Ольшевская В.А., Белкова Г.В.* // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. № 1. С. 137.
7. *Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л. П., Черемухина Г. А., Черненко С. П.* // *Приборы и техника эксперимента*. 1995. № 2. С. 172.
8. *Щедрин Б.М., Фейгин Л.А.* // *Кристаллография*. 1966. Т. 11. № 2. С. 159.
9. *Takahashi Y., Tadokoro H.* // *Macromolecules*. 1973. V. 6. № 5. P. 672.
10. *Цванкин Д.Я.* // *Высокомолек. соед.* 1964. Т. 6. № 11. С. 2078.
11. *Vuchanan D.R.* // *J. Polym. Sci. A-2*. 1971.V. 9. № 4. P. 645.
12. *Вайнштейн Б. К.* *Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах*. М.: Наука, 1963.

Structure of Pluronic F-127 and Its Tetraphenylporphyrin Complexes: X-Ray Diffraction Study

O. V. Shatalova^a, A. V. Krivandin^a, N. A. Aksenova^b, and A. B. Solov'eva^b

^a *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: A.Krivandin@sky.chph.ras.ru

Abstract—The structure of pluronic F-127 and its complexes with tetraphenylporphyrin has been studied by SAXS and WAXS techniques. It has been shown that the samples prepared via evaporation of chloroform and aqueous solutions of pluronic and its mixtures with tetraphenylporphyrin have a semicrystalline layered structure with the crystalline phase composed of poly(ethylene oxide). The identity period of layers in the samples prepared from the aqueous solution of pluronic has been found to be larger than that in the samples prepared from chloroform solutions of the polymer. This result may be apparently explained by a more pronounced hydration of the samples prepared by the former method. The presence of tetraphenylporphyrin in the samples has an insignificant effect on the parameters of the crystalline and layered structures of pluronic. When the tetraphenylporphyrin content is not larger than its solubilization limit with pluronic, tetraphenylporphyrin concentrates in the amorphous layers of pluronic in the noncrystalline finely dispersed state.

УДК 541.64:536.7

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2008 г. А. В. Марков, В. Н. Кулезнев

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 28.03.2007 г.

Принята в печать 07.06.2007 г.

Изучено деформирование пленок из двухфазных смесей ПП и ПЭ с разным соотношением вязкости компонентов. Проведена оценка изменения сетчато-волокнутой структуры в экструдированных смесях полиолефинов в зависимости от соотношения вязкости компонентов и установлено ее влияние на фазовую структуру и свойства ориентированных смесевых пленок.

Формирование свойств пленок из смесей полимеров определяется свойствами индивидуальных компонентов и их содержанием. Однако морфологическое разнообразие формирующихся структур, обусловленное низким поверхностным натяжением в системе при высокой вязкости компонентов, осложняет анализ концентрационных зависимостей свойств. Образующиеся при экструзии расплавов таких смесей типы дисперсий подробно изучены [1–6] – это капельные, волокнистые или ленточные дисперсии. Условием, обеспечивающим волокнообразование в смесях расплавов, считается резкое различие вязкостных и высокоэластических свойств полимеров [7–10]. В работах [11–14] из разных полимерных смесей с помощью селективного растворения полимерной матрицы выделяли указанные волокна полимерного наполнителя. Были оценены их реальные размеры, обнаружена сетка волокон полимерного наполнителя. Делались попытки разработать модели, позволяющие, исходя из свойств компонентов смеси, предсказывать появление матрично-фибриллярной структуры смесевых пленок [14]. Частицы полимерных компонентов смесей могут вести себя как жесткие включения, которые не деформируются при растяжении смесевых пленок или деформируются в большей или меньшей степени вместе с полимерной матрицей [15–19]. Ряд работ посвящен исследованию влияния состава полимерных смесей в области волокнообразования компонентов на механические

свойства пленок. Как правило, исследуется упрочнение одноосно-ориентированных образцов из смесей различных полимеров [20–26], при этом влиянию морфологии гетерофазной структуры смесей уделяется недостаточно внимания.

Из анализа патентных источников следует, что с практической точки зрения большой интерес представляют пленки и ленты из смесей полиолефинов. Использование смесей этих крупнотоннажных полимеров позволяет повысить прочностные характеристики, способность к термоусадке, обеспечить способность к фибриллизации ориентированных пленок. Смеси обладают улучшенной перерабатываемостью при экструзии, ориентационной вытяжке, пневмо- и вакуумном формовании. Однако вследствие близости химических и оптических свойств полиолефинов оценить морфологию фазовой структуры их смесей и ее влияние на свойства пленок очень сложно. В данном случае невозможно использование травления и селективного растворения полимерных компонентов, ограничены возможности микроскопии.

В настоящей работе предпринята попытка количественного анализа изменения морфологии сетчато-волокнутой структуры указанных смесей с разным соотношением вязкости полимерных компонентов и установления ее влияния на свойства ориентированных смесевых пленок.

E-mail: markovan@bk.ru (Марков Анатолий Викторович).

Эффективная вязкость расплавов полимеров, использованных для изготовления пленок ($T = 230^\circ\text{C}$, градиент скоростей 100 c^{-1})

Полимер	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Эффективная вязкость $\eta \times 10^{-3}$, Па с	Соотношение вязкости расплавов $\eta_{\text{ПП}} : \eta_{\text{ПЭ}}$	$\lg(\eta_{\text{ПП}} : \eta_{\text{ПЭ}})$
ПП-01050	165–170	8	1	0
ПЭВП-273–82	124–127	24	0.33	–0.48
ПЭВП-276–73	124–127	10	0.8	–0.10
ПЭВП-277–73	124–127	4	2.0	0.30
ПЭНП-15803–020	105–108	4.5	1.78	0.25

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пленки из смесей следующих промышленных полиолефинов: полипропилен (ПП-01050), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП-15803–020), полиэтилены высокой плотности (ПЭВП-273–82, ПЭВП-276–73, ПЭВП-277–73).

Содержание компонентов в смесевых пленках изменялось от 0 до 100%.

Гранулы полимеров смешивали и экструдировали на одношнековом экструдере с диаметром шнека 20 мм, отношением длины к диаметру шнека 25 и глубиной витков в зоне дозирования 1 мм. Формование пленок толщиной 200 мкм с воздушным охлаждением осуществляли через плоскощелевую фильеру с зазором 200 мкм. Температура зоны дозирования и фильеры составляла 230°C , скорость вращения шнека 100 об/мин, что обеспечивало скорости сдвига в расплаве порядка 100 c^{-1} при производительности 2 кг/ч.

Вытяжку пленочных заготовок проводили на лабораторной установке, снабженной тензометрическим устройством для записи усилия вытяжки. Температура вытяжки (130°C) была ниже температуры плавления ПП ($165\text{--}170^\circ\text{C}$), но выше температуры плавления ПЭ ($105\text{--}125^\circ\text{C}$). Относительная скорость деформирования образцов 0.15 c^{-1} . Кратность вытяжки образцов $\lambda = 5$. Одноосно растягивали образцы, вырезанные вдоль и поперек направления экструзии полотна пленки.

Реологические исследования композиций проводили на капиллярном вискозиметре ИИРТ. Входные потери оценивали методом двух капилляров с диаметром 2 мм разной длины ($L/d = 4$ и 10). Время термостабильности расплавов полимеров (характеризуемое временем изменения вязкости не более, чем на 15%) при 230°C у ПЭ со-

ставляло не менее 25 мин, у ПП – не менее 15 мин. Это существенно превышало время экструзии смесей. Значения эффективной вязкости расплавов полимерных компонентов при условиях, соответствующих условиям экструзии пленок, приведены в таблице.

Величины $\lg(\eta_{\text{ПП}} : \eta_{\text{ПЭ}})$ мало изменялись при варьировании температуры и скорости сдвига, так как значения энергии активации и индексов течения расплавов исследованных полиолефинов с ростом температуры различались несущественно. Поэтому изменение условий смешения в экструдере при изготовлении полиолефиновых смесевых пленок мало влияло на их свойства.

Методом ДТА, проведенного на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдеи, были определены интервалы температур плавления и степени кристалличности полимеров в композициях. Компоненты в исследованных смесях ПП с ПЭ кристаллизовались отдельно – их температура плавления и степень кристалличности не зависели от состава композиций. В смесях ПЭНП и ПЭВП отмечена некоторая сокристаллизация компонентов, приводящая к сближению температур плавления и изменению степени кристалличности.

Степень ориентации макромолекул полимеров в пленках оценивали по величине ДЛП Δl , которая связана простой степенной зависимостью с долей сегментов, ориентированных в направлении вытяжки пленок. Измерения проводили компенсационным методом на поляризационном микроскопе МИН-10 с поворотным компенсатором КПК-1 (компенсатор Берека).

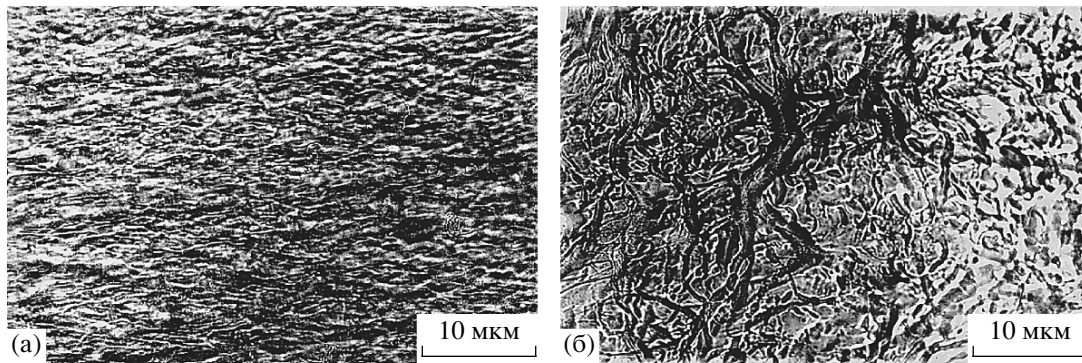


Рис. 1. Вид в отраженном свете поверхности одноосно растянутых в 5 раз при 130°C в продольном (а) и поперечном (б) направлениях по отношению к направлению экструзии при 130°C пленок из смеси ПЭПП с 30% ПП с $\eta_{\text{ПП}} : \eta_{\text{ПЭ}} = 1.78$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экструдированные при выбранном режиме исходные пленки всех составов до растяжения характеризовались практически полным отсутствием молекулярной ориентации благодаря быстрой релаксации в расплаве. Это не исключает существования анизотропных гетерофазных структур, вытянутых частиц диспергированного полимера, сформированных при экструзии. При использованном режиме термовытяжки степень ориентации макромолекул в ПП-пленках достигала высоких значений ($\Delta n_{\text{ПП}} = 0.032$). У ПЭ-пленок вытяжка не сопровождалась молекулярной ориентацией ($\Delta n_{\text{ПЭ}} = 0$), поскольку ПЭ в условиях вытяжки находился в расплавленном состоянии. Это характерно и для ПЭ-фазы в ориентированных смесевых пленках ПП–ПЭ.

Термовытяжку проводили при температурах $T_{\text{пл ПЭ}} < T < T_{\text{пл ПП}}$, превышающих температуры плавления одного из компонентов – ПЭ. Поэтому можно считать, что вклад его фазы, находящейся в текучем состоянии, в молекулярную ориентацию двухкомпонентной системы отсутствует. В то же время сформировавшиеся при экструзии смесей и зафиксированные при охлаждении гетерофазные образования ПП при температуре растяжения 130°C находилась в твердом состоянии, и их деформация являлась вынужденно эластической. Это обеспечивало высокую степень молекулярной ориентации ПП при ее участии в деформировании смеси. Для анализа экспериментальных результатов важно учитывать слабое взаимодействие ПП и ПЭ на границе раздела фаз и, как следствие, незначительное влияние межфазного натяжения на форму частиц и свойства

системы. Как было отмечено выше, данные ДТА указывают на то, что ПЭ и ПП кристаллизовались отдельно и независимо друг от друга.

Таким образом, термовытяжку смесевых пленок при заданных условиях можно рассматривать как деформирование сформировавшихся при экструзии “твердых” гетерофазных образований ПП с нулевой исходной молекулярной ориентацией в “жидкой” фазе ПЭ. При таких условиях влияние морфологии переходных фазовых структур на процесс последующей ориентации смесевых пленок проявляется в наибольшей степени.

В расплавах смесей ПП–ПЭ различного состава при сдвиговом течении могут сформироваться и зафиксироваться при охлаждении три типа исходных гетерофазных структур: матрица ПП с включениями ПЭ, матрица ПЭ с включениями ПП, совместно сосуществующие взаимопроникающие (непрерывные) матрицы ПП и ПЭ. В последнем случае формирующиеся при экструзии в смесях волокна и ленты ПП и ПЭ располагаются преимущественно в продольном направлении. Поэтому экструзионные пленки третьего типа в отличие от пленок двух первых типов обладают анизотропией фазовой структуры. Иллюстрацией этого является рис. 1. Микрофотографии позволяют оценить разницу между результатами продольной и поперечной вытяжки смесевых пленок с взаимопроникающими матрицами компонентов (третий тип).

Хорошо видно, что сетка из жестких ПП-волокон, окруженных расплавом ПЭ, ведет себя по-разному при термовытяжке смесевых пленок в разных направлениях.

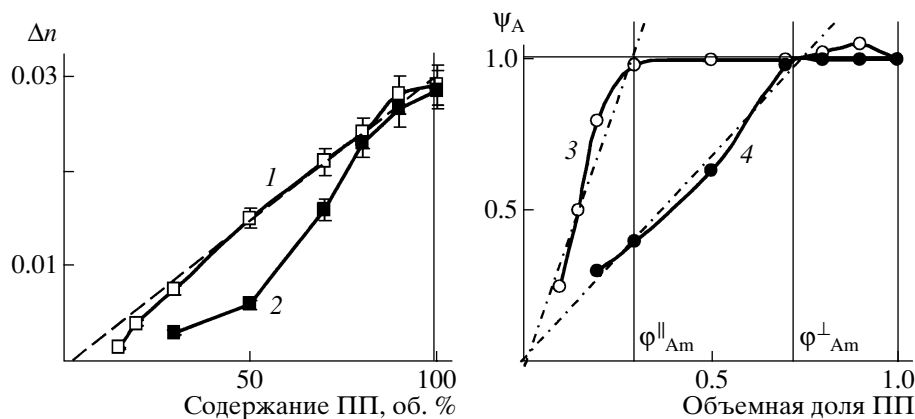


Рис. 2. Зависимость ДЛП Δn (1, 2) и коэффициента непрерывности фазы ПП ψ_A (3, 4) пленок из смесей ПП–ПЭНП с соотношением вязкостей при экструзии $\eta_{ПП} : \eta_{ПЭ} = 1.78$, растянутых в 5 раз при 130°C вдоль (1, 3) и поперек (2, 4) направления экструзии.

При растяжении в направлении, совпадающем с направлением течения расплава при экструзии, т.е. вдоль сформировавшихся в расплаве и зафиксированных при охлаждении ПП-волокон, последние растягиваются и становятся тоньше аффинно образцу в целом (рис. 1а). Они практически не выступают на поверхность растягиваемой пленки. При изменении направления растяжения той же пленки на трансверсальное большая часть жестких ПП-волокон, не ориентируется. Не деформируясь, а лишь изменяя свое положение, они выступают из расплава ПЭ на поверхность при уменьшении толщины пленки, подобно жестким сферическим частицам [18, 19], и становятся визуально различимыми в отраженном свете (рис. 1б). При этом возможна количественная оценка их размеров. В исследованных смесях ПП с разными ПЭ поперечные размеры волокон составляли 1–10 мкм. Этот размер в основном зависит от соотношения вязкости компонентов смесей [10] и меняется мало с изменением соотношения компонентов в широком диапазоне концентраций ПП (почти до 50%).

Было установлено, что переход от фазовых структур первого типа (с матрицей ПП и частицами ПЭ) к сетчато-волокну структуре фазы ПП в исследованных смесях наблюдается при содержании ПП порядка 20–25% и менее. При содержании ПП около 75–80% и более формируется структура взаимопроникающих фазовых сеток. Эти структуры более разнообразны. При малом содержании ПП систему можно рассматривать как ПЭ, армированный продольными ПП-

волоконками. ПП при растяжении пленок в продольном направлении является непрерывной фазой. При растяжении тех же пленок в поперечном направлении волокна ПП ведут себя как дискретные частицы. При большом содержании ПП связанные между собой волокна и ленты образуют трехмерную сетку путем формирования поперечных тяжей и “спаек” (сетчато-волокну структуры). В то же время наряду с непрерывной фазой ПП смесь может содержать отдельные дискретные его частицы (волокну-капельные системы).

Так как ДЛП в ПЭ отсутствует, оказалось возможным по величине Δn селективно оценить ориентацию ПП и тем самым охарактеризовать фазовую структуру ориентированных пленок из смеси ПП–ПЭ величиной Δn . Зависимость Δn от соотношения компонентов в пленках характеризует изменение фазовой структуры смеси или, точнее, изменение структуры ПП. Зависимость Δn – $\phi_{ПП}$ приведена на рис. 2 (кривые 1, 2).

Видно, что эта зависимость делится на три области: первая (при малых $\phi_{ПП}$) характеризуется отсутствием ДЛП ($\Delta n = 0$), в области больших $\phi_{ПП}$ величина Δn прямо пропорциональна содержанию ПП. Это возможно только в случае, когда непрерывная фаза ПП представляет собой сетку из длинных, близких к непрерывным волокон ПП. Чем больше волокон, тем больше Δn в вытянутых пленках. Между этими областями лежит промежуточная область, в которой линейность зависимости $\Delta n = f(\phi_{ПП})$ нарушается. Очевидно, в этой области непрерывность сетки ПП-волокон

не сохраняется, и способность к вытяжке снижается.

Особенно это заметно при вытяжке в поперечном направлении. Волокна ПП в матрице ПЭ не полностью изолированы друг от друга. Они могут частично изгибаться, переориентируясь в трансверсальном направлении. Это наглядно показано на рис. 1. Способность к переориентации, вероятно, связана с наличием “спаек” между продольно расположенными волокнами. Число этих “спаек” увеличивается с ростом $\phi_{\text{ПП}}$. На рис. 2 (кривая 2) видно, что при достижении $\phi_{\text{ПП}} = 80\%$ и далее Δl меняется пропорционально $\phi_{\text{ПП}}$, как и при продольной вытяжке (вдоль непрерывных волокон ПП). При большом количестве “спаек” возникает однородная трехмерная сетка волокон ПП, переходящая в сплошную матрицу ПП.

В широкой области составов смесей ПП–ПЭ (20–80%) на рис. 2 (кривые 1, 2) линейность зависимости $\Delta l = f(\phi_{\text{ПП}})$ не соблюдается, что указывает на несовершенство сетчатой структуры волокон ПП и ее неполную вытяжку при поперечном растяжении.

Таким образом, по-видимому, величина Δl и ее отклонение от аддитивности (линейной концентрационной зависимости) характеризует фазовую структуру смеси, в которой только один полимер подвержен молекулярной ориентации при растяжении.

В дальнейшем для удобства изложения будем обозначать параметры, относящиеся к “твердому” компоненту (ПП), индексом “А”, а параметры, относящиеся к “жидкому” компоненту (ПЭ), – индексом “В”. Параметры, относящиеся к их смесям, будут иметь индекс “АВ”. Как указывалось выше, при растяжении ПЭ при 130°C величины $\Delta l_{\text{В}}$ близки к нулю. Тогда в случае формирования при экструзии непрерывной фазы высокоплавким ПП-компонентом для растянутых пленок должно выполняться условие

$$\Delta n_{\text{add}} = \Delta n_{\text{А}}\phi_{\text{А}} + \Delta n_{\text{В}}\phi_{\text{В}} = \Delta n_{\text{А}}\phi_{\text{А}}, \quad (1)$$

где Δn_{add} – аддитивное ДЛП растянутых смесевых пленок, $\Delta n_{\text{А}}$ и $\Delta n_{\text{В}}$ – ДЛП пленок, изготовленных из отдельных компонентов смеси, $\phi_{\text{А}}$ и $\phi_{\text{В}}$ – объемные доли компонентов в смеси ($\phi_{\text{А}} + \phi_{\text{В}} = 1$), $\Delta n_{\text{В}} = 0$. Этой зависимости соответствует штриховая линия на рис. 2 (кривые 1, 2). Можно количе-

ственно оценить отклонение экспериментального значения Δn_{exp} от аддитивных значений с помощью коэффициента $\psi_{\text{А}}$:

$$\psi_{\text{А}} = \frac{\Delta n_{\text{exp}}}{\Delta n_{\text{add}}} = \frac{\Delta n_{\text{exp}}}{\Delta n_{\text{А}}\phi_{\text{А}} + \Delta n_{\text{В}}\phi_{\text{В}}} = \frac{\Delta n_{\text{exp}}}{\Delta n_{\text{А}}\phi_{\text{А}}} \quad (2)$$

В области составов смесей, где Δn_{exp} совпадает с Δn_{add} , т.е. когда $\Delta n_{\text{exp}} = \Delta n_{\text{ПП}}\phi_{\text{ПП}}$, волокна ПП ориентируются как непрерывные. Назовем поэтому коэффициент $\psi_{\text{А}}$ коэффициентом непрерывности фазы ПП. Если фаза ПП непрерывна, он равен единице. При полной изолированности частиц ПП друг от друга $\psi_{\text{А}} = 0$. Значения $\psi_{\text{А}}$ в интервале $0 < \psi_{\text{А}} < 1$ указывают на неполную ориентацию волокон ПП, т.е. на нарушение непрерывности фазы ПП. Это обусловлено в основном несовершенством волокнообразования в процессе экструзии, но может быть связано и с разрывом волокон ПП при вытяжке.

Зависимость $\psi_{\text{А}} = f(\phi_{\text{А}})$ приведена на рис. 2 (кривые 3, 4). Показанные на этом рисунке зависимости $\psi_{\text{А}} = f(\phi_{\text{А}})$ позволяют отчетливо выявить три структурные области существования смесей ПП–ПЭ. В первой области (до $\phi_{\text{ПП}} = 15\text{--}20\%$) полимером-матрицей является ПЭ. Вытянутые в процессе экструзии частицы и волокна фазы ПП полностью разобщены, они практически не принимают участия в вытяжке пленок в поперечном направлении. Общее ДЛП продольно растянутых пленок меньше аддитивного. Оно практически линейно уменьшается с уменьшением доли ПП. Это является результатом неполной вытяжки частиц ПП. Частицы при растяжении пленок в поперечном направлении вообще не растягиваются из-за отсутствия контакта между ними.

Во второй области (при $\phi_{\text{ПП}} \geq \phi_{\text{Am}}^{\parallel}$) ориентация анизометричных частиц и волокон ПП эффективна. Коэффициент непрерывности волокон в продольном направлении $\psi_{\text{А}} = 1$, а в поперечном направлении он растет пропорционально содержанию ПП. Появляются межволоконные “спайки”, которые обеспечивают поперечную вытяжку части волокон, и число этих “спаек” между непрерывными волокнами ПП растет линейно с увеличением $\phi_{\text{ПП}}$.

В третьей области (при $\phi_{\text{ПП}} \geq \phi_{\text{Am}}^{\perp}$) возникает предельное количество межволоконных “спаек”,

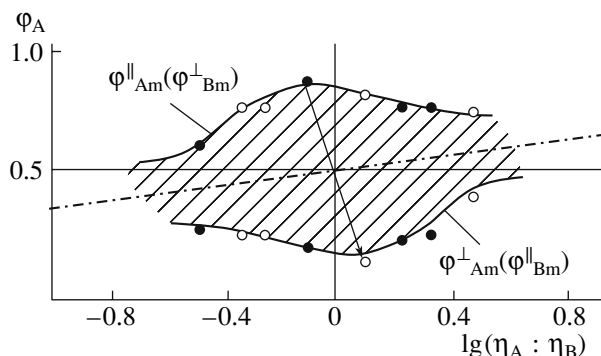


Рис. 3. Зависимость значений Φ_{Am}^{\parallel} и Φ_{Am}^{\perp} в пленках, полученных из различных смесей ПП с ПЭ, от величины $\eta_{ПП} : \eta_{ПЭ}$ смешиваемых компонентов.

и эффективность вытяжки фазы ПП становится одинаковой как в продольном, так и в поперечном направлении ($\psi_A = 1$).

Данные, представленные на рис. 2, позволяют характеризовать вторую область, как обращение фаз в анизотропной смеси ПП–ПЭ. Именно здесь во всем диапазоне составов ($\Phi_{Am}^{\parallel} < \Phi_{ПП} < \Phi_{Am}^{\perp}$) фаза ПП непрерывна. В этой области поперечная, а значит, трехмерная непрерывность фазы ПП растет за счет “спаек” ПП-волокон. Это подтверждается увеличением ψ_A при вытяжке в поперечном направлении до тех пор, пока в третьей области составов фаза ПП не станет полностью трехмерной непрерывной (матрицей), а фаза ПЭ – дискретной.

Таким образом, Φ_{Am}^{\perp} – объемная доля полимера А, при которой в смеси АВ матрицей становится фаза “А”, а Φ_{Am}^{\parallel} – объемная доля полимера А, при которой в смеси АВ матрицей становится фаза “В”. На рис. 2 (кривые 3, 4) видно, что во второй области составов ψ_A может быть рассчитана с использованием линейных зависимостей

$$\psi_A^{\parallel} \approx \Phi_A : \Phi_{Am}^{\parallel} \quad \text{и} \quad \psi_A^{\perp} \approx \Phi_A : \Phi_{Am}^{\perp} \quad (3)$$

Поэтому представляет интерес проследить, как изменяются границы области обращения фаз (Φ_{Am}^{\parallel} и Φ_{Am}^{\perp}) анизотропных смесей ПП–ПЭ при изменении соотношения вязкости компонентов. Наиболее вероятным для изотропных систем принято считать обращение фаз при $\Phi_A = \Phi_B = 0.5$.

Известно, что низковязкий компонент легче формирует непрерывную фазу. Оба эти фактора были объединены Paul и Barlow в виде соотношения $\Phi_{Am} : \Phi_{Bm} \sim \eta_A : \eta_B$ [27]. Это означает, что чем меньше вязкость компонента А, тем при меньшем содержании Φ_A он образует непрерывную фазу. Полученные для анизотропных смесей различного состава результаты, приведенные на рис. 3, нельзя описать таким простым соотношением. Однако и в нашем случае при низком поверхностном натяжении и высокой вязкости расплавов компонентов смесей при $\eta_A : \eta_B = 1$ должно выполняться условие $\Phi_{Am} : \Phi_{Bm} = 1$ в следующем виде:

$$\Phi_{Am}^{\parallel} = \Phi_{Bm}^{\parallel} \quad \text{и} \quad \Phi_{Am}^{\perp} = \Phi_{Bm}^{\perp} \quad (4)$$

Согласно этим соотношениям, при одинаковых значениях вязкости и объемных долях как ПП, так и ПЭ формируют одинаковые фазовые структуры. Поэтому при $\eta_A : \eta_B = 1$:

$$\Phi_{Am}^{\parallel} = -\Phi_{Am}^{\perp} \quad \text{и} \quad \Phi_{Bm}^{\parallel} = 1 - \Phi_{Bm}^{\perp} \quad (5)$$

При $\eta_A : \eta_B \neq 1$ такие же равенства можно записать для двух смесей с обратными соотношениями вязкостей (на рис. 3 показано стрелкой). Это означает, что в двух смесях с обратным соотношением вязкостей компонентов высоковязкий ПЭ сформирует во второй смеси такую же структуру, как и высоковязкий ПП при том же содержании в первой смеси. Поэтому кривые на рис. 3 располагаются симметрично относительно центра графика. Верхняя кривая ($\Phi_{ПП} = \Phi_{Am}^{\perp}$) – верхняя граница области обращения фаз. Нижняя кривая (при $\Phi_{ПП} = \Phi_{Am}^{\parallel}$) – нижняя граница.

Существенно, что эти границы для анизотропных смесей не линейны и не параллельны (как это отмечается для смесей со сферическими частицами). При соотношении значений вязкости, близких к единице, наблюдается расширение этой области составов, что характерно именно для анизотропных систем.

При $\eta_A : \eta_B \ll 1$ высоковязкая фаза “В” формирует при экструзии в основном дискретные частицы в низковязкой фазе “А”, а при $\eta_A : \eta_B \gg 1$ – наоборот. Поэтому область ($\Phi_m^{\parallel} - \Phi_m^{\perp}$) сужается и смещается в сторону большего содержания высоко-

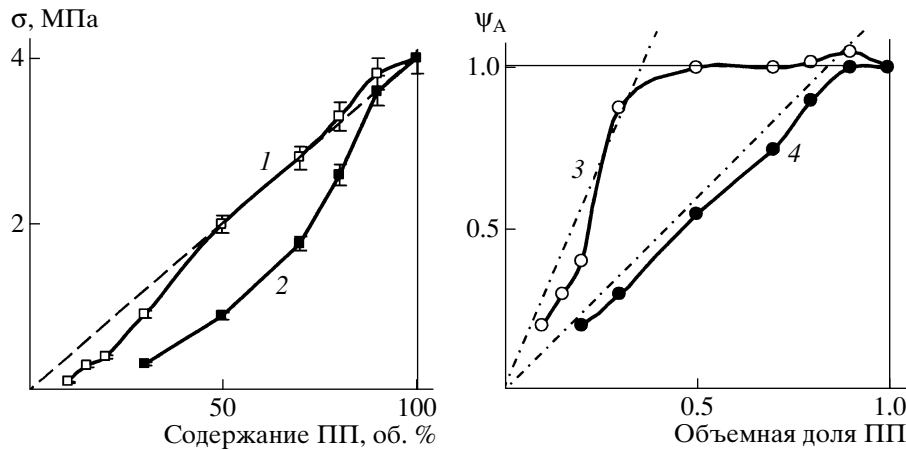


Рис. 4. Зависимость напряжения вытяжки σ (1, 2) и коэффициента непрерывности фазы ПП ψ_A (3, 4) пленок из смесей ПП–ПЭНП с $\eta_{ПП} : \eta_{ПЭ} = 1.78$, растянутых в 5 раз при 130°C вдоль (1, 3) и поперек (2, 4) направления экструзии.

ковязкого компонента (низковязкий компонент “выходит на поверхность”). Предварительная термообработка смесевых пленок при температурах, близких к температуре плавления ПП, также приводит к сужению области $(\phi_m^{\parallel} - \phi_m^{\perp})$.

Формирование значительного по объему межфазного слоя и частичная взаимная растворимость компонентов влияют на характер описанных выше зависимостей. Примером являются пленки из смесей ПЭ низкого и высокого давления. Вытяжка этих экструзионных пленок при 115°C (между температурами плавления компонентов), как и в случае смесей ПП–ПЭ, позволяет выявить гетерогенность их структуры. Поверхность этих пленок после растяжения выглядит так же, как поверхность пленок на рис. 1. Частицы и волокна высокоплавкого ПЭВП можно наблюдать визуально на поверхности смесевой пленки в отраженном свете (шероховатость поверхности). Однако сокристаллизация ПЭ с разными температурами плавления в межфазном слое приводит к отклонению зависимостей $\psi_{ПЭВП} = f(\phi_{ПЭВП})$ от линейных. Появление межфазного слоя увеличивает суммарную долю высокоплавкого компонента, который теперь способен ориентироваться не только в продольном, но и в поперечном направлении. Величины Δn растянутых смесевых (ПЭВП–ПЭНП) пленок превышают аддитивные значения.

В заключение отметим, что рост числа волокон ПП в ПЭ-матрице с изменением состава сме-

си приводит к росту напряжения, вызывающего их деформирование, т.е. к увеличению напряжения вытяжки смесевой пленки σ . На рис. 4 (кривые 1, 2) показана зависимость $\sigma = f(\phi_{ПП})$. Ход кривых аналогичен ходу кривых на рассмотренных выше зависимостях $\Delta n = f(\phi_{ПП})$.

Также можно выделить три области фазового структурообразования. При продольной вытяжке в средней области составов напряжение линейно растет с ростом $\phi_{ПП}$ и его значения совпадают с аддитивными значениями σ_{add} , которые можно рассчитать как

$$\sigma_{add} = \sigma_A \phi_A + \sigma_B \phi_B = \sigma_A \phi_A \quad (6)$$

Так как $\sigma_{ПЭ} \ll \sigma_{ПП}$, по аналогии с Δn запишем

$$\psi_A = \frac{\sigma_{exp}}{\sigma_{add}} = \frac{\sigma_{exp}}{\sigma_A \phi_A} \quad (7)$$

Результаты такой обработки экспериментальных данных приведены на рис. 4 (кривые 3, 4). Как и на рис. 2, видны три области фазового структурообразования в смесях. Напряжение вытяжки при продольном деформировании смесевых пленок близко к аддитивным значениям, т.е. изменяется прямо пропорционально числу волокон ПП. При деформировании пленок в поперечном направлении пропорциональность соблюдается лишь при наличии однородной трехмерной пространственной сетки волокон ПП.

Таким образом, фазовую структуру смесей полимеров при изменении состава смеси можно ис-

следовать, используя зависимость ДПП от соотношения компонентов смеси, подвергнутой ориентационной вытяжке при температуре, промежуточной между температурами плавления компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Starita J.M.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1972. V. 16. № 2. P. 339.
2. *Heikens D., Barentsen W.* // *Polymer.* 1977. V. 18. № 1. P. 69.
3. *Je Kyum Lee, Chang Dae Han* // *Polymer.* 2000. V. 41. № 7. P. 1799.
4. *Varamboim N.K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1974. V. 18. № 9. P. 2617.
5. *Цебренько М.В., Юдин А.В., Кучинка М.Ю., Виноградов Г.В., Зубович К.А.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1973. Т. 15. № 8. С. 566.
6. *Tsebzenko M.V., Yakob M., Yudin A.V., Kuchinka M.Yu., Vinogradov G.V.* // *Int. J. Polym. Mater.* 1974. № 3. P. 99.
7. *Чанг Д.Х.* Реология в процессах переработки полимеров/Под ред. Е.В. Виноградова, М.Л. Фридмана. М.: Химия, 1979.
8. *Цебренько М.В., Виноградов Г.В., Аблазова Т.И., Юдин А.В.* // *Коллоид. журн.* 1976. Т. 38. № 1. С. 200.
9. *Фридман М.Л.* // *Новое в реологии полимеров.* М., 1982. С. 197.
10. *Власов С.В., Бережная В.Н., Кулезнёв В.Н., Марков Н.Г., Марков А.В.* // *Пласт. массы.* 1981. № 4. С. 30.
11. *Барамбойм Н.К., Ракитянский В.Ф.* // *Коллоид. журн.* 1974. Т. 36. № 1. С. 129.
12. *Корочкин Д.И., Белоусов С.И., Годовский Ю.К.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 9. С. 1458.
13. *Ольхов А.А., Власов С.В., Шибряева Л.С., Литвинова И.А., Тарасова Н.А., Косенко Р.Ю., Иорданский А.Л.* // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 4. С. 676.
14. *Хайнеман П., Кулезнёв В.Н., Власов С.В.* // *Пласт. массы.* 1984. № 11. С. 40.
15. *Kawasaki Nobuhiro* // *Polym. Eng Sci.* 1974. № 14. P. 155.
16. *Соголова Т.И., Топуридзе Н.С., Бессонов Н.И.* // *Докл. АН СССР.* 1972. № 205. № 2. С. 407.
17. *Артемяев В.А., Гольдман А.Я., Мясников Г.Д., Сульженко Л. Я.* // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. № 5. С. 1047.
18. *Марков Н.Г., Власов С.В., Сагалаев Г.В., Кулезнёв В.Н., Марков А.В.* // *Коллоид. журн.* 1976. Т. 38. № 4. С. 698.
19. *Марков Н.Г., Власов С.В., Сагалаев Г.В., Кулезнёв В.Н., Марков А.В., Мизунов В.М.* // *Коллоид. журн.* 1979. Т. 41. № 4. С. 690.
20. *Хайнеман П., Мирошников Ю.П., Кулезнёв В.Н., Власов С.В.* // *Коллоид. журн.* 1986. Т. 18. № 5. P. 974.
21. *Чавес Г., Мирошников Ю.П., Кулезнёв В.Н., Власов С.В.* // *Пласт. массы.* 1991. № 1. С. 12.
22. *Sherman E.S.* // *J. Mater. Sci.* 1984. V. 19. № 12. P. 4014.
23. *Виноградов Г.В., Красникова Н.Г., Древаль В.Е.* Механические свойства самоармированных смесей полимеров // *Матер. 2 Всесоюз. конф. по композиционным полимерам.* Ташкент, 1983. Т. 2. С. 104.
24. *Kuleznev V.N., Vlasov S.V.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1989. № 28. P. 85.
25. *Хайнеман Р., Власов С.В., Мирошников Ю.П., Кулезнёв В.Н.* // *Коллоид. журн.* 1986. Т. 48. № 5. С. 974.
26. *Кулезнёв В.Н., Заренин С.В., Власов С.В., Мирошников Ю.П.* // *Коллоид. журн.* 1983. Т. 45. № 3. С. 436.
27. *Paul D.R., Barlow J.W.* // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* 1980. V. 18. P. 109.

Formation of the Phase Structure and Its Influence on the Properties of Oriented Polypropylene–Polyethylene Blend Films

A. V. Markov and V. N. Kuleznev

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 26, Moscow, 119571 Russia
e-mail: markovan@bk.ru*

Abstract—The deformation of films made from two-phase PP–PE blends having different viscosity ratios of the components was examined. A change in the fiber network structure of the extruded polyolefin blends, depending on the viscosity ratio of the components, was assessed, and its effect on the phase structure and the properties of oriented blend films was determined.

УДК 541.64:537.22

ОСОБЕННОСТИ ДОЗОВЫХ ЭФФЕКТОВ В РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА¹

© 2008 г. А. П. Тютнев*, Р. Ш. Ихсанов**, К. В. Марченков*,
В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев*

*Московский государственный институт электроники и математики
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3/12

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт приборов”
140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

Поступила в редакцию 12.03.2007 г.

Принята в печать 14.08.2007 г.

Проведено численное моделирование дозовых эффектов в радиационной электропроводности полипиромеллитимида, исходя из модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, учитывающей биполярность электронного транспорта носителей заряда и генерацию радиационных ловушек в процессе облучения. Обсуждены причины, по которым в указанном полимере со свободно-зарядовым механизмом радиационной электропроводности практически отсутствует дозовый эффект при импульсном облучении, хотя этот эффект проявляется при непрерывном воздействии.

ВВЕДЕНИЕ

В нашей предыдущей работе [1] был проведен теоретический анализ влияния дозы предварительного облучения на радиационную электропроводность полимеров (дозового эффекта) на основе обобщенной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга. При выполнении расчетов учитывали биполярность электронного транспорта носителей заряда и генерацию радиационных ловушек в процессе облучения. Показано, что в общем случае дозовый эффект проявляется двояко. Присутствие в полимере исходных (биографических) ловушек, распределенных в широком энергетическом интервале, с одной стороны, приводит к появлению хотя и затянутого во времени, но полностью обратимого дозового эффекта; с другой стороны, образование при облучении свободных радикалов (радиационных ловушек) сопровождается возникновением практически необратимой компоненты эффекта, доминирующей при больших дозах, начиная с 10^3 Гр.

Наблюдение обратимого дозового эффекта представляет значительный научный интерес, по-

скольку он поддается точной количественной оценке, если только известны параметры модели Роуза–Фаулера–Вайсберга для анализируемого полимера. Сравнение теоретического прогноза с экспериментом является дополнительным тестом по проверке работоспособности модели, которая в последнее время подверглась резкой критике (по нашему мнению, совершенно необоснованной) в работах Хатипова (см. обзор [2]) именно в связи с наблюдением дозовых эффектов в радиационной электропроводности полимеров.

Выбор полимеров для сравнения теории с экспериментом сталкивается с рядом трудностей. Во-первых, для применимости теории Роуза–Фаулера–Вайсберга, как физически корректной модели, необходимо, чтобы в полимере наблюдался свободно-зарядовый механизм радиационной электропроводности. Во-вторых, радиационно-химический выход свободных радикалов должен быть минимален, что автоматически подразумевает принадлежность полимера к группе материалов с очень высокой радиационной стойкостью, по всей видимости, не ниже 10^7 Гр [3]. И, кроме того, желательно, чтобы дисперсионный параметр полимера был не очень мал (порядка 0.25–0.35) и оставался постоянным в широком временном интервале (по крайней мере, 1 мс–10 с).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32312).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

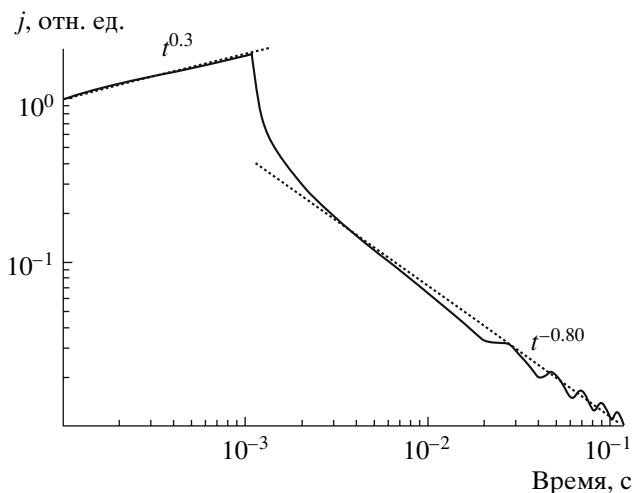


Рис. 1. Экспериментальная кривая переходного тока в исходном полимере при длительности импульса радиации 1 мс. Мощность дозы 4.2×10^3 Гр/с (скорость объемной генерации 2.8×10^{23} м⁻³ с⁻¹). Электрическое поле 4×10^7 В/м. Постоянная времени измерения $RC = 20$ мкс.

Анализ опубликованных данных показал, что практически единственным кандидатом для подобной программы исследований является полипиромеллитимид (ППМИ) [3]. Действительно, считается, что радиационная электропроводность этого полимера определяется свободными зарядами при временах, больших ~ 1 мс, дисперсионный параметр α имеет требуемый порядок величины как при импульсном, так и при непрерывном облучении [4–6], а его радиационная стойкость рекордно высока ($\geq 10^8$ Гр [3]). Сообщается, что дозовый эффект для нестационарной радиационной электропроводности ППМИ отсутствует до доз порядка 10^6 Гр [4–6].

В настоящей работе проведены экспериментальные и теоретические исследования влияния дозы предварительного облучения на нестационарную радиационную электропроводность ППМИ при импульсном (миллисекундном) облучении в режиме малого сигнала.

МЕТОДИКА

Для проведения испытаний использовали электронно-лучевую установку ЭЛА-50, позволяющую получать одиночные импульсы ускоренных электронов, включая режим непрерывного облучения. Параметры установки: длительность прямоугольных импульсов излучения 20 мкс–1 мс;

ток в пучке – до 3.0 мА; энергия ускоренных электронов 50 кэВ. Давление остаточной среды в рабочей камере установки, где расположена измерительная ячейка, порядка 10^{-2} Па.

Переходный ток в образце полимера под напряжением (до ± 1.2 кВ) определяли в токовом режиме, когда постоянная времени измерения RC была много меньше характерного времени наблюдения. Дозиметрию пучка осуществляли с помощью цилиндра Фарадея. Диаметр коллиматора непосредственно на входе в измерительную ячейку составлял 20 мм.

Для регистрации сигнала использовали универсальное устройство для ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации на персональном компьютере. Объем файла, фиксирующего кривую переходного тока в интервале 2.5 мкс–1.0 с, составляет 80 кБ.

Набор дозы произведен при частоте следования импульсов 40 с⁻¹ (доза за импульс 4.2 Гр). Импульсное зондирование облученного полимера выполнялось как сразу после окончания облучения, так и спустя некоторое время. Как правило, дозовые эффекты исследовали при повышенном значении электрического поля $F_0 = 4 \times 10^7$ В/м.

Использовали образцы в виде дисков диаметром 38 мм, вырезанные из промышленной пленки ППМИ толщиной 25 мкм фирмы “DuPont” (торговая марка Kapton, США). Electroды диаметром 32 или 26 мм наносили термическим распылением алюминия в вакууме. Диаметр коллиматора 20 мм. Температура комнатная. Точность абсолютных измерений $\pm 20\%$. Более подробно методика испытаний описана в работах [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведена типичная кривая переходного тока для импульса излучения длительностью 1.1 мс. При дозе за импульс 4.2 Гр влияние бимолекулярной рекомбинации отсутствует во всем временном интервале наблюдения, так что режим измерения нестационарной радиационной электропроводности малосигнальный. Радиационная электропроводность ППМИ в расчете на единицу мощности дозы в конце импульса радиации составляет 6.0×10^{-14} Ф/м Гр (электрическое поле $F_0 = 4 \times 10^7$ В/м).

Из рисунка следует, что после прохождения импульса в интервале от 10 мс до 0.1 с спад тока описывается степенной функцией $t^{-0.80 \pm 0.02}$. Такой закон спада соответствует дисперсионному параметру $\alpha = 0.20 \pm 0.02$. Однако ход кривой на этапе возгорания $j_r(t) \propto t^{0.30 \pm 0.05}$ совершенно не соответствует теоретическому прогнозу $j_r(t) \propto t^\alpha = t^{0.20}$. Аналогичное противоречие ранее было отмечено в ПС [7].

Вольтамперная характеристика переходного тока $j_r \propto F_0^\delta$ нелинейна в сильных полях, например, при напряженности электрического поля 4×10^7 В/м $\delta = 1.9$. Данный факт свидетельствует о том, что вклад свободных носителей заряда в электропроводность уже значителен. Именно по указанной причине для проведения экспериментов было выбрано приведенное выше значение электрического поля.

Экспериментальные результаты, показывающие влияние предварительного облучения на нестационарную радиационную электропроводность ППМИ, представлены на рис. 2. До дозы порядка 3×10^3 Гр кривая переходного тока вообще не чувствительна к радиационной обработке. При дозе 10^4 Гр кривая тока 2 едва заметно больше исходной кривой 1. Это превышение возрастает почти до 4 раз для дозы 10^5 Гр (кривая 4). Пребывание облученного полимера в вакууме в течение 1 суток сказалось на ходе кривой переходного тока только в области времен $t \geq 0.01$ с (кривая 3).

В облученном полимере отмечено значительное увеличение темновой электропроводности полимера. Измеренная сразу после облучения (доза 10^5 Гр), она составила $\sim 10^{-9}$ Ом $^{-1}$ м $^{-1}$, что почти в 3 раза выше пикового значения тока при радиационно-импульсном зондировании облученного полимера. Регистрация нестационарной радиационной электропроводности для кривой 2 проведена спустя 3 мин после набора дозы, когда темновая электропроводность упала в 65 раз. В этих условиях надежное измерение полезного сигнала уже не представляет особых трудностей.

Из изложенного выше следует, что форма кривой переходного тока претерпевает изменения, противоположные ожидаемым. Вместо снижения проводимости зарегистрировано ее увеличение во все время наблюдения, а темп спада тока заметно замедляется ($t^{-0.8}$ для кривых 1 и 2, $t^{-0.4}$ и

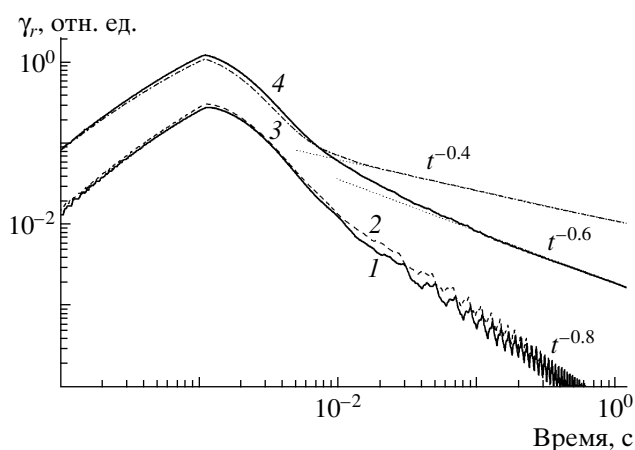


Рис. 2. Экспериментальные кривые переходного тока при дозе предварительного облучения 0 (1), 10^4 (2) и 10^5 Гр (3, 4), измеренные спустя 3 мин (2, 3) и 24 ч (4) после окончания облучения. $RC = 1$ мс. Мощность дозы зондирующего облучения 1.7×10^3 Гр/с.

$t^{-0.6}$ – для кривых 3 и 4). Совершенно очевидно, что здесь вступает в игру дополнительный фактор, который не учитывается теорией Роуза–Фаулера–Вайсберга.

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ И ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ

Параметры модели

Для проведения численного моделирования дозовых эффектов в ППМИ необходимо знать параметры модели Роуза–Фаулера–Вайсберга. На данном этапе исследований их точное определение не представляется возможным. Дело в том, что в отличие от большинства технически важных полимеров ППМИ обладает заметной фотопроводимостью в ближней УФ-области [9]. Предполагается, что в исходном состоянии участки макромолекул могут образовывать межмолекулярные комплексы с переносом заряда [10, 11] либо участки с удлиненной системой сопряжения [12], что находит свое отражение в естественной светло-желтой окраске полимера. Этот факт сильно осложняет трактовку процесса генерации свободных носителей заряда в полимерах по сравнению со случаем фотооблучения [11]. Ведь при радиационном воздействии кроме изолированных ионных пар образуются и треки, диссоциация которых уже не описывается теорией Онзагера, справедливой для ионных пар [3].

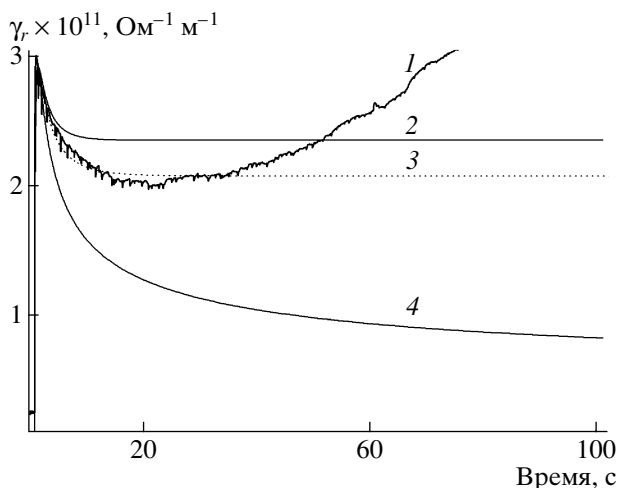


Рис. 3. Экспериментальная (1) и расчетные (2–4) кривые переходного тока при непрерывном облучении. Мощность дозы 300 Гр/с (скорость объемной генерации $5.3 \times 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$). $\chi = 0.2$ (2), 0.1 (3) и 0 (4). Для всех теоретических кривых использовано значение $G_{fi} = 0.2$. Электрическое поле $4 \times 10^7 \text{ В/м}$. Время достижения максимума переходного тока $t_m \approx 0.14 \text{ с}$. Облучение начато спустя 1 с после начала регистрации.

Не ясны и причины упомянутого ранее противоречия, связанного с ходом кривых переходного тока на этапах возгорания и спада. В работах [13, 14] предложено возможное объяснение, основанное на учете геминальной рекомбинации, которая в условиях дисперсионного транспорта сильно затянута. Однако достаточно полной экспериментальной проверки эта гипотеза еще не прошла. В такой ситуации при параметризации радиационной электропроводности ППМИ мы вынуждены ограничиться приближенным подходом.

Энергия образования электрон-дырочной пары в ППМИ определенно несколько ниже, чем в нефотопроводящем ПС, так что начальное разделение зарядов в геминальных парах окажется меньшим именно в ППМИ. По этой причине вероятность разделения пар на свободные заряды в нем также заметно уменьшится.

Примем, что полный радиационно-химический выход геминальных пар $G_i = 5.0$ (на 100 эВ поглощенной энергии). Мгновенная компонента радиационной электропроводности $K_p = 4 \times 10^{-15} \text{ Ф/м Гр}$ (в расчете на единицу мощности дозы) [3]. Радиационно-химический выход стабилизированных электронов G_{tr} полагаем равным 1.3. Такой информации достаточно, чтобы оценить суммар-

ный сдвиг генерированных носителей заряда до первого захвата еще на этапе термализации в единичном электрическом поле $\bar{\mu}_0 \bar{\tau}_0 \approx 3 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}$ (плотность полимера 1.4 г/см^3). Отождествляем найденное значение с аналогичной величиной в модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, как это сделано ранее для ПС [7].

Микроскопическую подвижность термализованных дырок (основных носителей заряда) μ_0 можно положить равной $10^{-5} \text{ м}^2/\text{В с}$. Тогда среднее время жизни до захвата на ловушки τ_0 составит $3 \times 10^{-11} \text{ с}$ (для теории важно именно произведение $\mu_0 \tau_0$). Константа бимолекулярной рекомбинации по Ланжевону $k_{rL} = 5.2 \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$ (относительная диэлектрическая проницаемость полимера $\epsilon = 3.5$). Дисперсионный параметр α и частотный фактор ν_0 оценивали по результатам импульсного облучения ППМИ как в ранних публикациях [4, 5], так и в настоящей работе (рис. 1).

Дисперсионный параметр принят равным 0.35. Эта величина на 0.05 больше его кажущегося значения на участке нарастания кривой переходного тока и на 0.15 на участке спада, что в целом согласуется с аналогичными результатами для ПС [7]. Частотный фактор ν_0 ($4 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$) найден подгонкой под значение радиационной электропроводности в момент окончания импульса длительностью 1 мс в электрическом поле $4 \times 10^7 \text{ В/м}$ (ее значение в расчете на единицу мощности дозы составляет $6.0 \times 10^{-14} \text{ Ф/м Гр}$). Выход зарядов G к 1 мс после их генерации снижен до 0.77 [13, 14]. Пробные расчеты проведены численно ([1, 7]).

Для определения выхода свободных зарядов G_{fi} использованы данные по непрерывному облучению [6, 8] (рис. 3). По результатам подгонки $G_{fi} = 0.2$. На рисунке хорошо видно, что переходной ток очень быстро достигает максимума, а затем начинает спадать. Однако после 20-й секунды облучения (доза облучения к этому моменту составляет только $6 \times 10^3 \text{ Гр}$) его спад сменяется устойчивым ростом. Эта особенность ППМИ хорошо известна [4, 5, 15, 16]. Резко возрастающая с дозой проводимость не исчезает после обрыва облучения, а только медленно (в течение нескольких часов) уменьшается. Возврат полимера в свое исходное состояние достигается после введения воздуха в измерительную ячейку. Естественно связать необычный дозовый эффект,

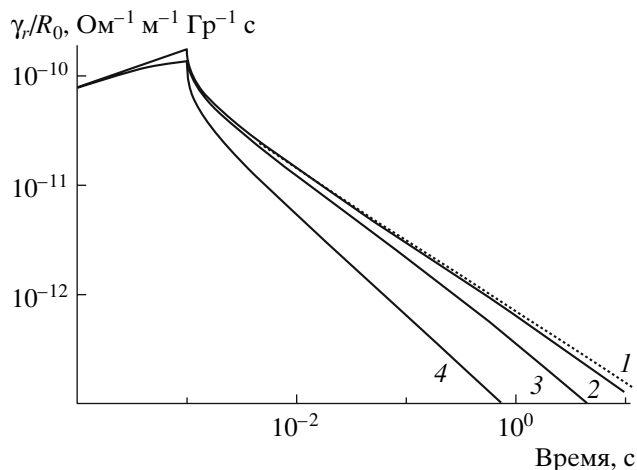


Рис. 4. Расчетные кривые переходного тока в исходном полимере при все возрастающей мощности дозы (в пересчете на единицу мощности дозы R_0). Доза за импульс предельно мала (1), 3 (2), 30 (3) и 300 Гр (4).

приведенный выше на рис. 2, с проявлением этой особенности исследуемого полимера.

Численные расчеты

Полная система уравнений биполярной модели Роуза–Фаулера–Вайсберга, учитывающая образование радиационных ловушек в процессе облучения, приведена в работе [1]. Там же подробно изложена методика проведения численных расчетов.

Параметр биполярности $\chi = \mu'_0/\mu_0$ ($\tau'_0 = \tau_0$) составлял 0.1 или 0 (величины со штрихом относятся к электронам). Коэффициент введения радиационных ловушек λ , представляющий собой отношение радиационно-химических выходов стабилизированных макрорадикалов и свободных зарядов [1], варьировали в пределах от нуля до 10^{-3} .

Расчетные кривые на рис. 4 свидетельствуют о том, что контрольные измерения при дозе за импульс 4.2 Гр (мощность дозы 4.2×10^3 Гр/с) действительно проведены в режиме малого сигнала.

На рис. 5–7 приведены результаты анализа дозового эффекта при варьировании параметров χ и λ , имеющих наибольшее значение для изучаемого явления.

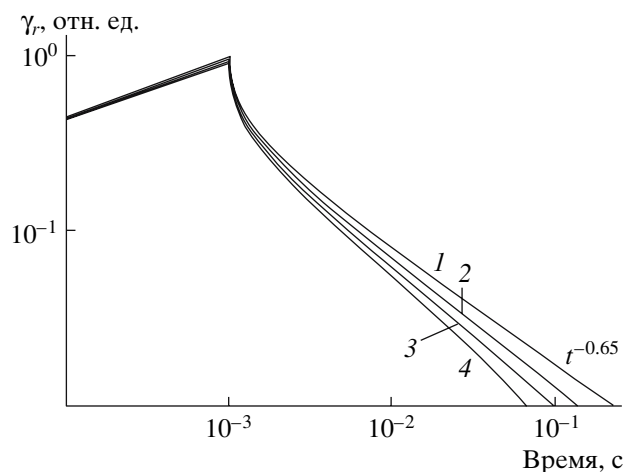


Рис. 5. Расчетные кривые переходного тока в исходном (1) и облученном дозой 10^3 Гр полимере (2–4) при времени паузы между окончанием облучения и началом импульсного зондирования 100 (2), 10 (3) и 1 с (4). Доза зондирующего импульса 3 Гр. Все кривые нормированы на значение тока в конце импульса для кривой 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основная цель настоящей работы состояла в прямом наблюдении медленно обратимого дозового эффекта при регистрации импульсной кривой переходного тока в режиме малого сигнала. К сожалению, эта задача оказалась невыполнимой.

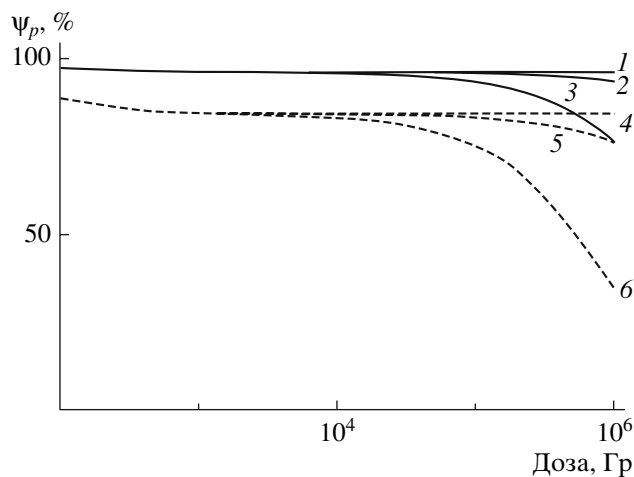


Рис. 6. Расчетные кривые, иллюстрирующие дозовый эффект для нестационарной радиационной электропроводности ППМИ (в процентах от исходного значения). Измерение переходного тока произведено в момент окончания импульса излучения (1–3) и спустя 19 мс после его окончания (4–6). $\lambda = 0$ (1, 4), 10^{-4} (2, 5) и 10^{-3} (3, 6). Длительность зондирующего импульса 1 мс, мощность дозы 10^3 Гр/с ($g_0 = 6.7 \times 10^{22} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$).

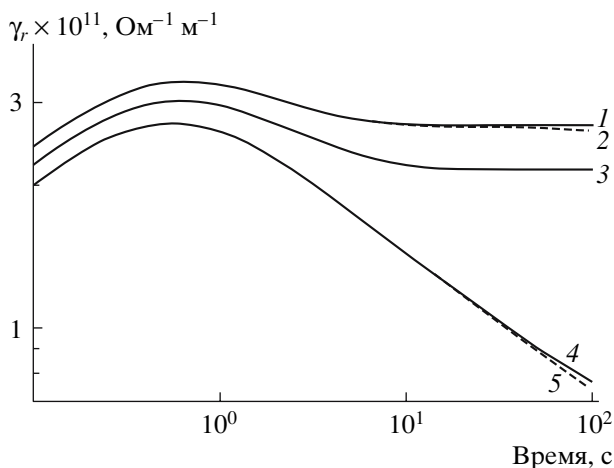


Рис. 7. Расчетные кривые переходного тока при непрерывном облучении. Мощность дозы 300 Гр/с (скорость объемной генерации $5.3 \times 10^{21} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$). $\chi = 0.2$ (1, 2), 0.1 (3) и 0 (4, 5); $\lambda = 0$ (1, 3, 4) и 0.01 (2, 5).

Для малых доз, не превышающих нескольких десятков тысяч Грей, дозовый эффект отсутствовал. При больших дозах ($\geq 10^5$ Гр) измеряемый сигнал относился, по-видимому, уже к полимеру с радиационно модифицированной остаточной проводимостью. В таком состоянии ППМИ, вероятно, характеризуется не пониженной, а наоборот, повышенной радиационной электропроводностью с затянутой кинетикой спада (рис. 2). Наблюдающаяся ситуация совершенно аналогична таковой в поливинилкарбазоле за исключением того факта, что в последнем для этого требуются существенно меньшие дозы (порядка 10^2 Гр) [17].

Заметим, что модификация темновой проводимости обоих полимеров происходит в условиях, когда и химические (структура элементарного звена полимера), и физические (спектр молекулярных движений) свойства полимеров практически не изменяются [9, 10]. В частности, подобные изменения полностью обратимы. Адекватная физическая модель этого явления в настоящее время отсутствует. Представляет интерес сопоставление обсуждаемого явления с резким увеличением проводимости тонких полимерных пленок (на десять или двадцать порядков) в результате слабых физических воздействий [18].

Тем не менее, косвенное подтверждение обратимого дозового эффекта существует. Оно следует из результатов изучения непрерывного облучения ППМИ (рис. 3). Формирование максимума

переходного тока, как и последующий его спад до 20-й секунды удовлетворительно согласуются с предсказаниями теории: экспериментальное значение параметра $D(\alpha) = (\gamma_{rm} t_m) / \epsilon_0$, равное 0.47, близко к теоретическому для $\alpha = 0.35$ (0.48). Здесь γ_{rm} и t_m – ток в максимуме и время его достижения, а ϵ_0 – электрическая постоянная.

Обработка полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что справедливы следующие оценки: $\lambda \leq 10^{-4}$ и $\chi \approx 0.1$. При их выполнении достигается практически полное отсутствие дозового эффекта в миллисекундном диапазоне времен наблюдения для доз предварительного облучения, меньших 10^4 Гр (рис. 2, 5 и 6). Вместе с тем предсказываемое теорией снижение переходного тока после прохождения максимума, связанное с накоплением в полимере зарядов и лежащее в основе обратимого дозового эффекта, действительно наблюдается (рис. 3 и 7). Для больших доз искомый обратимый эффект полностью теряется на фоне резко возрастающей радиационно модифицированной проводимости полимера (явление, не имеющее прямого отношения к теории Роуза–Фаулера–Вайсберга).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1279.
2. Хатинов С.А. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 5. С. 323.
3. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
4. Тютнев А.П., Саенко В.С., Тихомиров В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 99.
5. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Abramov V.N., Sichkar V.P., Karpechin A.I., Pozhidaev E.D., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi. A. 1985. V. 89. № 1. P. 311.
6. Тютнев А.П., Карпечин А.И., Боев С.Г., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 2. С. 32.
7. Тютнев А.П., Садовничий Д.Н., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 1971.

8. Модель космоса. Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ, 2007. Гл. 13.1.
9. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
10. Праведников А.И., Котов Б.В., Пибалк Д.В. // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1987.
11. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. Киев: Либідь, 1994.
12. Беляков В.К., Кособуцкий В.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2452.
13. Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 8. С. 61.
14. Тютнев А.П., Саенко В.С., Кундина Ю.Ф., Никитенко В.Р., Пожидаев Е.Д. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 4. С. 48.
15. Анненков Ю.М., Шеленин А.В. // Действие радиации на изоляционные материалы. Ташкент: ФАН, 1977. С. 52.
16. Казаков О.Г., Сичкарь В.П. // Пласт. массы. 1980. № 7. С. 46.
17. Тютнев А.П., Саенко В.С., Колесников В.А., Пожидаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 303.
18. Лачинов А.Н. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.

Specifics of Dose Effects in Radiation-induced Conductivity of Polypyromellitimide

A. P. Tyutnev^a, R. Sh. Ikhsanov^b, K. V. Marchenkov^a, V. S. Saenko^a, and E. D. Pozhidaev^a

^a Moscow State Institute of Electronics and Mathematics,
Trekhsvyatitel'skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia

^b Research Institute of Instrumentation,
promzona Turaevo 8, Lytkarino, Moscow oblast, 140080 Russia
e-mail: aptyutnev@yandex.ru

Abstract—Dose effects in radiation-induced conductivity of polypyromellitimide were numerically simulated in terms of the Rose–Fowler–Vaisberg model with allowance for dipolar carrier transport and the generation of radiation traps during irradiation. The reasons for the lack of a noticeable dose effect in this polymer upon pulse irradiation in light of its presence in the case of continuous irradiation are discussed.

УДК 541.64:536.7

**ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
В ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ
НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИУРЕТАНА
И ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
СОДЕРЖАЩИХ ХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ И ХРОМА**

© 2008 г. Л. Ф. Косянчук, Н. В. Бабкина, Н. В. Яровая, Н. В. Козак, Ю. С. Липатов

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 19.02.2007 г.

Принята в печать 26.09.2007 г.

Методами ДСК и ДМА изучено фазовое разделение в ходе формирования разных составов полу-взаимопроникающих полимерных сеток на основе сшитого ПУ и линейного ПММА, содержащих 1 мас. % хелатов железа, меди, хрома. Показано, что введение β -дикетонатов железа и меди в отличие от хелата хрома в полу-взаимопроникающих полимерных сетках ПУ : ПММА состава 50 : 50 приводит к торможению фазового разделения вследствие высоких скоростей образования ПУ и ПММА и возникновения комплексов хелатов с обоими компонентами смеси на межфазной границе. Более полное фазовое разделение в металлосодержащих полу-взаимопроникающих полимерных сетках ПУ : ПММА состава 70 : 30 происходит вследствие противоположного влияния химической кинетики и процессов комплексообразования. При этом преобладают последние и нивелируется влияние типа иона металла в хелате, преимущественно взаимодействующего с ПУ в смеси.

Многие бинарные несовместимые полимерные системы, сформированные *in situ* из исходных совместимых компонентов, термодинамически неравновесны вследствие незавершенности в них фазового разделения из-за кинетических причин и диффузионных ограничений. При прохождении в исследуемых системах химических реакций с образованием полимеров значительно увеличивается вязкость и снижается подвижность полимерных цепей. Фазовое разделение, начинающееся из однофазных смесей исходных и какой-то части образующихся высокомолекулярных компонентов, происходит на ранних стадиях реакции [1] при невысокой вязкости и в силу перечисленных выше причин будет неполным, а система – неравновесной. Системы состоят из двух выделившихся фаз и межфазной области между ними. Данная область может быть рассмотрена как область, в которой сохранена структура системы до начала фазового разделения и которая является неравновесной.

Проблема совместимости в многокомпонентных полимерных системах, полученных реакционным формованием (взаимопроникающие полимерные сетки – ВПС), несмотря на многочисленные публикации в течение последних 10–15 лет, остается актуальной и до настоящего времени. Введение совмещающих добавок (привитых и блок-сополимеров, состоящих из фрагментов полимерных смесей, различных низкомолекулярных и олигомерных соединений, способных к химическому и(или) донорно-акцепторному взаимодействию с компонентами смеси [2–6]) способствует усилению взаимодействия на межфазной границе [7] и тем самым стабилизации таких систем, что выражается в росте межфазной области из-за торможения микрофазового разделения в ходе реакции.

Известно [8], что хелаты многих металлов относятся к веществам, способным к сильному донорно-акцепторному (специфическому) взаимодействию с соединениями, содержащими донорные группы. В связи с этим мы попытались использовать хелаты (β -дикетонаты) железа,

E-mail: todos@ukrpack.net (Тодосийчук Тамара Тимофеевна).

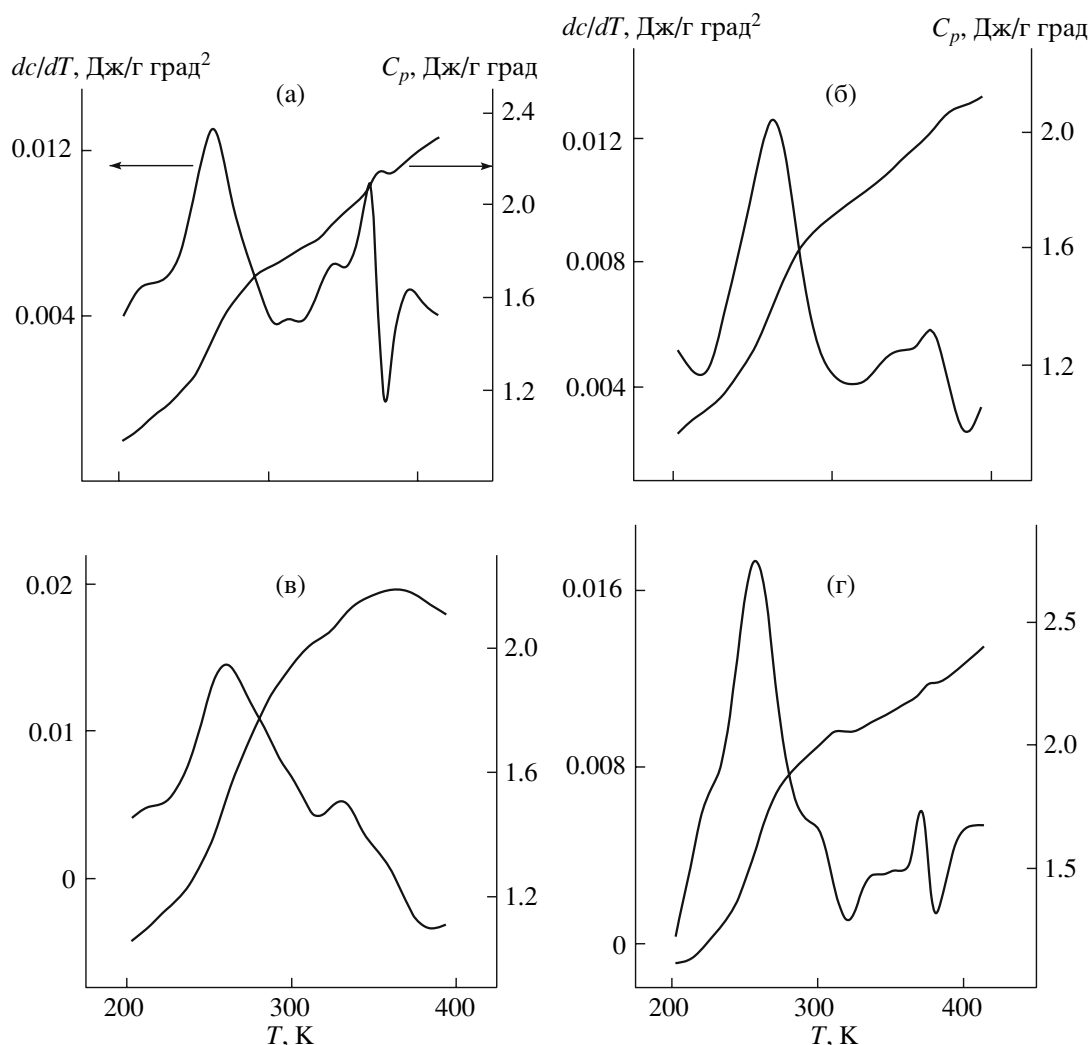


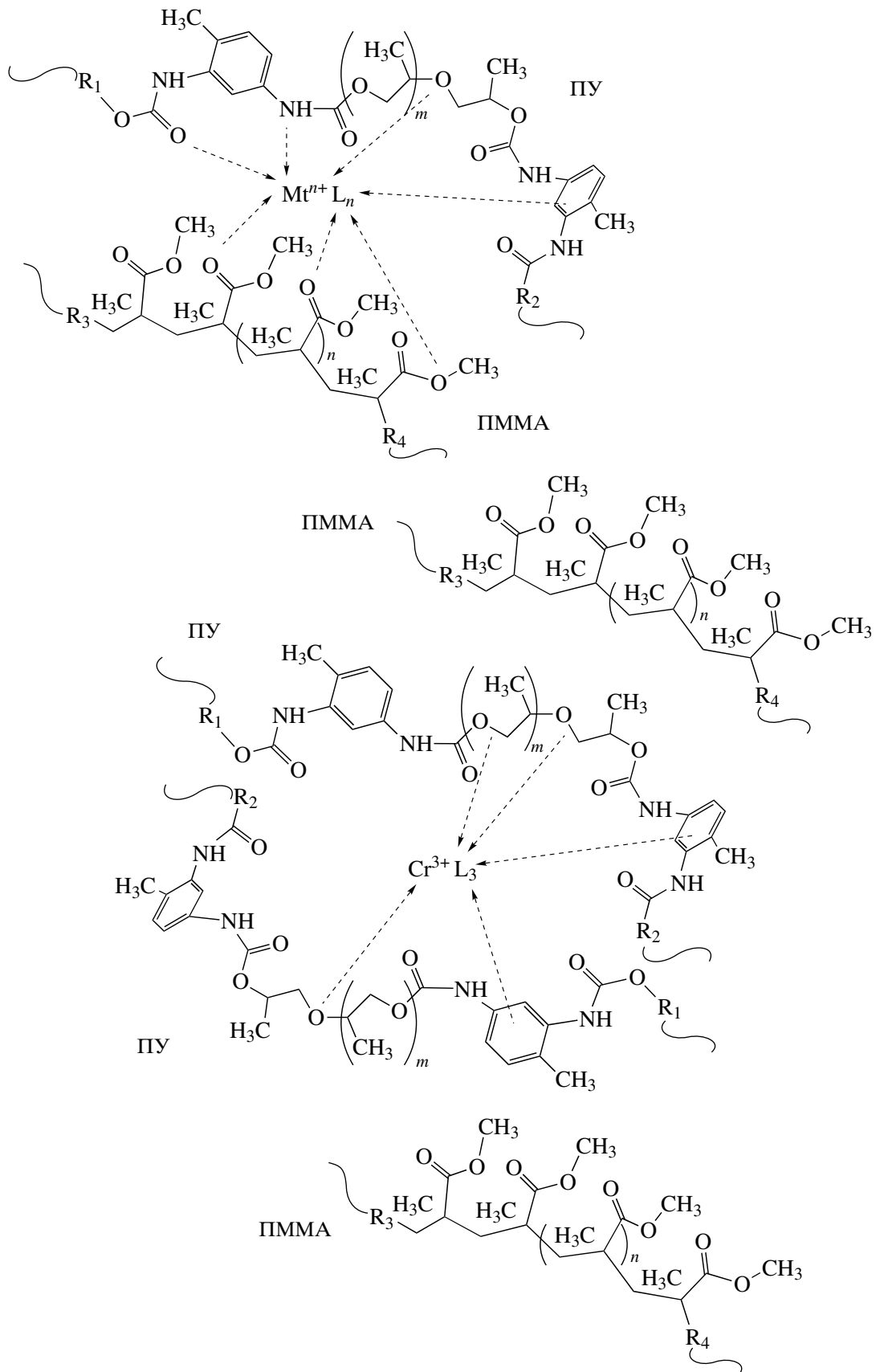
Рис. 1. Интегральные и дифференциальные температурные зависимости теплоемкости полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % без (а) и с 1 мас. % $\text{Cu}(\text{сAcAc})_2$ (б), $\text{Fe}(\text{сAcAc})_3$ (в) и $\text{Cr}(\text{сAcAc})_3$ (г).

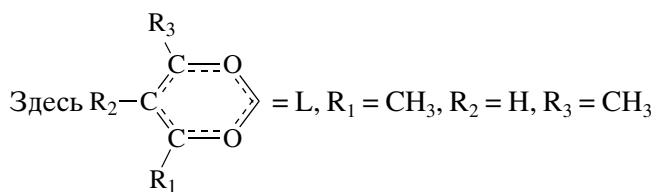
хрома, меди в качестве возможных компатибилизаторов при формировании полу-ВПС на основе шитого ПУ и линейного ПММА состава 50 : 50 мас.%. Ранее было показано [9, 10], что присутствие β -дикетонатов различных металлов влияет на фазовое разделение системы по-разному. Причины такого влияния состоят в изменении кинетики формирования полу-ВПС в присутствии хелатов разных металлов, а также в проходящем в системе комплексобразовании β -дикетонатов металлов с компонентами полу-ВПС.

Формирование полу-ВПС состава 50 : 50 в присутствии хелатов железа и меди приводит к значительному росту скорости реакций образования ПУ и ПММА [9]. β -Дикетонаты железа и меди в полу-ВПС формируют комплексы с полярными

группами обоих компонентов в местах расположения хелатов металлов на межфазной границе [10]. Оба указанных фактора способствуют расширению межфазной области. Напротив, взаимодействие β -дикетоната хрома в полу-ВПС происходит преимущественно с полиэфирной составляющей ПУ, так что скорость образования обоих компонентов полу-ВПС снижается. Хотя существенных изменений доли межфазной области не наблюдалось [9, 10], тем не менее, согласно рентгенографическим данным, уровень гетерогенности такой системы растет [11].

Схематическое изображение комплексов β -дикетоната железа, меди, хрома в полу-ВПС состава 5 : 50 приведено ниже.





или OC_2H_5 , $Mt^{n+} = Fe^{3+}$ или Cu^{2+} .

Особенности процессов комплексообразования хелат–полимерная матрица могут быть обусловлены различием электронной конфигурации центральных ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} в хелате, а также соотношением и типом электронодонорных групп, способных взаимодействовать с хелатами. Разные электронные конфигурации $Fe^{3+}(d^5)$, $Cu^{2+}(d^9)$, $Cr^{3+}(d^3)$ вероятно приводят к различию в комплексообразующей способности и геометрии образующихся комплексов, а соотношение электронодонорных групп – к образованию координационных связей с обоими или предпочтительно одним из компонентов смеси.

Для более полного представления о поведении ВПС в присутствии хелатов металлов целесообразно исследовать формирование таких систем при варьировании их состава, так как можно полагать, что в зависимости от соотношения компонентов смеси хелаты металлов будут по-разному влиять на макросвойства исследуемых полу-ВПС и их фазовую структуру.

Для этой цели в настоящей работе изучены теплофизические и вязкоупругие свойства полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %, не содержащих и содержащих 1 мас. % ацетилацетонатов железа, хрома, этилацетоацетата меди. Проведено сопоставление результатов с такими же данными для полу-ВПС состава 50 : 50.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали методом одновременного формирования сетчатого ПУ и линейного ПММА. Полиуретан готовили на основе макродиизоцианата, синтезированного из олигооксипропиленгликоля с $M = 1000$ и толуилендиизоцианата (смесь 2,4-, 2,6-ТДИ в соотношении 65 : 35) при соотношении 1 : 2, сшиватель 1,1,1-триметилпропан. В реакционную смесь вводили ММА с растворенным в нем инициатором 2,2-азо-бис-бутиронитрилом, концентрация которого 0.005 моль/л. В исходную реакционную смесь вводили ацетилацетонаты железа $Fe(АсАс)_3$, хрома $Cr(АсАс)_3$ и

этилацетоацетат меди $Cu(eAcAc)_2$ в количестве 1 мас. % при перемешивании до полного растворения. Совместные реакции полиприсоединения ПУ и свободнорадикальной полимеризации ММА проводили при 333 К.

Для исследования образцов методами ДСК и динамического механического анализа (ДМА) их формовали между двумя параллельно расположенными стеклянными пластинами на лавсановых подложках с использованием силиконовых ограничителей. Отверждение проводили при 333 К в течение 72 ч с последующим вакуумированием и высушиванием пленок до постоянной массы.

Теплофизические исследования осуществляли с помощью дифференциального сканирующего калориметра на диатермической оболочке в интервале 133–473 К, скорость нагревания 2 К/мин.

Для изучения вязкоупругих свойств использовали метод ДМА. Измерение динамических механических характеристик проводили на частотном релаксометре при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц в интервале 200–470 К. Из температурной зависимости механических потерь определяли значения температуры стеклования T_c (по максимуму $tg\delta$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплофизические свойства

Разные условия формирования полу-ВПС (изменение соотношения исходных компонентов и введение в исходную реакционную смесь хелатов железа, хрома, меди) сказываются на их теплофизическом поведении.

На рис. 1 и 2 приведены дифференциальные и интегральные температурные зависимости теплоемкости для чистых и содержащих β -дикетонаты железа, меди, хрома полувзаимоприникающих полимерных сеток ПУ : ПММА состава 70 : 30 мас. % (рис. 1) и 50 : 50 мас. % (рис. 2). Видно, что все термограммы имеют по два скачка теплоемкости, что свидетельствует о двухфазности всех исследуемых полу-ВПС. Определенные из этих зависимостей скачки теплоемкости ΔC_p и температуры стеклования T_c приведены в табл. 1. Из нее следует, что введение β -дикетонатов железа, хрома, меди по-разному сказывается на по-

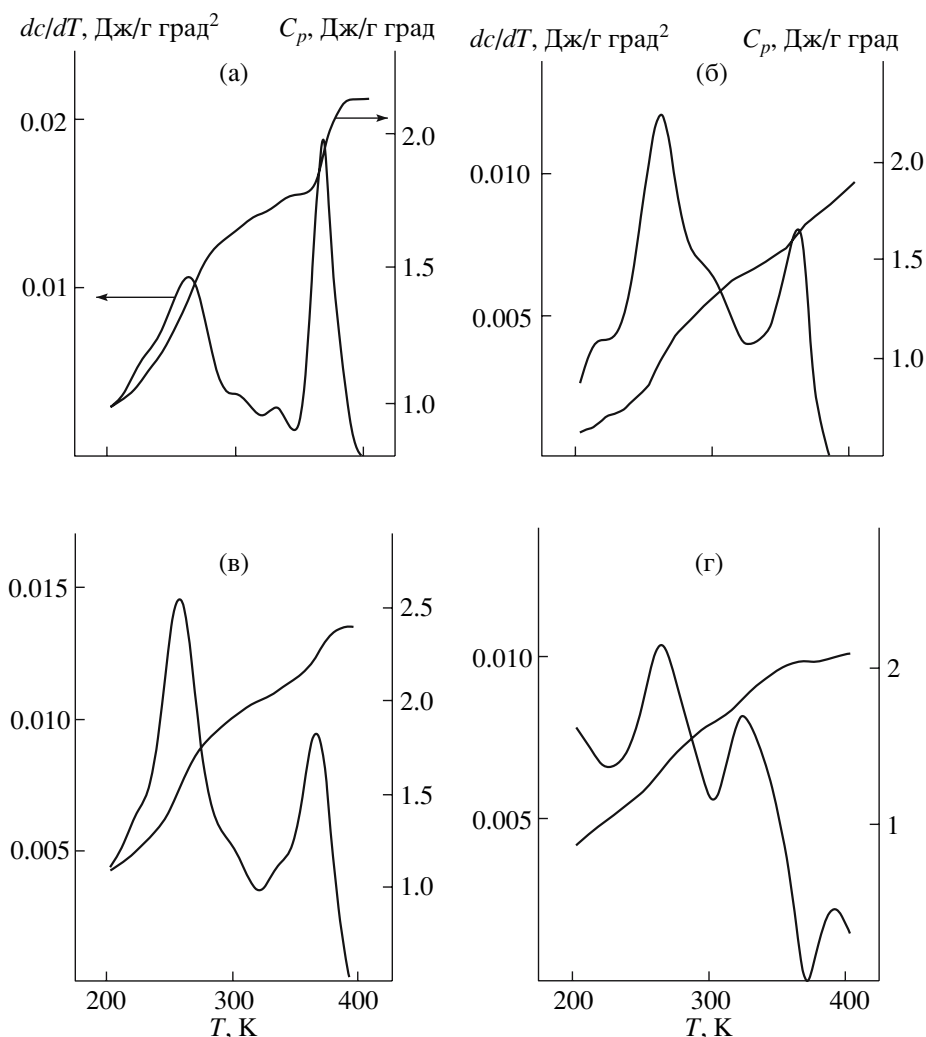


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные температурные зависимости теплоемкости полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % без (а) и с 1 мас. % $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$ (б), $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ (в) и $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ (г).

ложении T_c и ΔC_p обеих фаз полу-ВПС двух составов.

Температура стеклования фазы, обогащенной ПУ, падает в содержащих хелаты металлов полу-ВПС обоих составов в ряду β -дикетонатов металлов $\text{Fe}(\text{AcAc})_3 < \text{Cu}(\text{eAcAc})_2 < \text{Cr}(\text{AcAc})_3$. При этом T_c фазы, обогащенной ПУ, в железосодержащих полу-ВПС выше, чем T_c этой же фазы чистых полу-ВПС, а соответствующие T_c медь- и хромсодержащих – ниже, но все T_c выше, чем T_c чистого ПУ.

Анализ изменения T_c фазы, обогащенной ПММА, при введении хелатов металлов в полу-ВПС обоих составов показал, что наблюдается значительное падение T_c в железосодержащих полу-ВПС и некоторое повышение этой температуры

при введении $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$ и $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$. При этом T_c фазы, обогащенной ПММА, во всех полу-ВПС ниже, чем T_c чистого ПММА.

Из таблицы также следует, что ΔC_p обеих фаз во всех полу-ВПС ниже ΔC_p соответственно чистых ПУ и ПММА. При этом в полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % скачок теплоемкости фазы, обогащенной ПУ, при введении хелатов падает, а в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % растет по сравнению с соответствующими исходными полу-ВПС. Причины такого поведения неясны.

Что касается ΔC_p фазы, обогащенной ПММА, то в металлосодержащих системах скачок теплоемкости ниже ΔC_p как для исходных полу-ВПС соответствующих составов, так и для чистого ПММА. При этом ΔC_p фазы, обогащенной

Таблица 1. Теплофизические характеристики полу-ВПС

Состав ВПС ПУ : ПММА, %	Хелат металла	T_c , К	ΔC_p , Дж/г К	$1 - F$
100 : 0	–	258/–	0.62/0	–
0 : 100	–	–/373	–/0.35	–
50 : 50	–	268/370	0.35/0.31	0.32
	Fe(АсАс) ₃	273/333	0.18/0.28	0.53
	Cu(eАсАс) ₂	263/368	0.30/0.17	0.48
	Cr(АсАс) ₃	260/363	0.35/0.29	0.34
	–	263/367	0.42/0.16	0.37
70 : 30	–	263/367	0.42/0.16	0.37
	Fe(АсАс) ₃	266/331	0.60/0.11	0.16
	Cu(eАсАс) ₂	260/365	0.48/0.12	0.31
	Cr(АсАс) ₃	259/369	0.49/0.10	0.31

Примечание. В числителе – для фазы, обогащенной ПУ, в знаменателе – для фазы, обогащенной ПММА.

ПММА, в полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % выше, чем в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %, что может быть связано с большим содержанием ПММА в смеси.

О степени разделения системы мы судили по доле межфазной области, которую оценивали, пользуясь приближением Фрида [12]

$$1 - F = 1 - \frac{W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}}{W_1 \Delta C_{p1}^0 + W_2 \Delta C_{p2}^0},$$

где W_1, W_2 – общие массовые доли компонента; $\Delta C_{p1}, \Delta C_{p2}$ – скачки теплоемкости выделившихся

фаз; $\Delta C_{p1}^0, \Delta C_{p2}^0$ – скачки теплоемкости индивидуальных компонентов. Полученные данные приведены в табл. 1. Как видно, влияние одних и тех же хелатов металлов на фазовое разделение полу-ВПС разных составов различно. Так, если введение Fe(АсАс)₃ в полу-ВПС состава ПУ : ПММА = 50 : 50 тормозит этот процесс и выражается в росте межфазной области по сравнению с ее долей в чистой полу-ВПС такого состава [8, 9], то присутствие такого же количества β-дикетоната железа в полу-ВПС состава 70 : 30 приводит к более полному фазовому разделению (до-

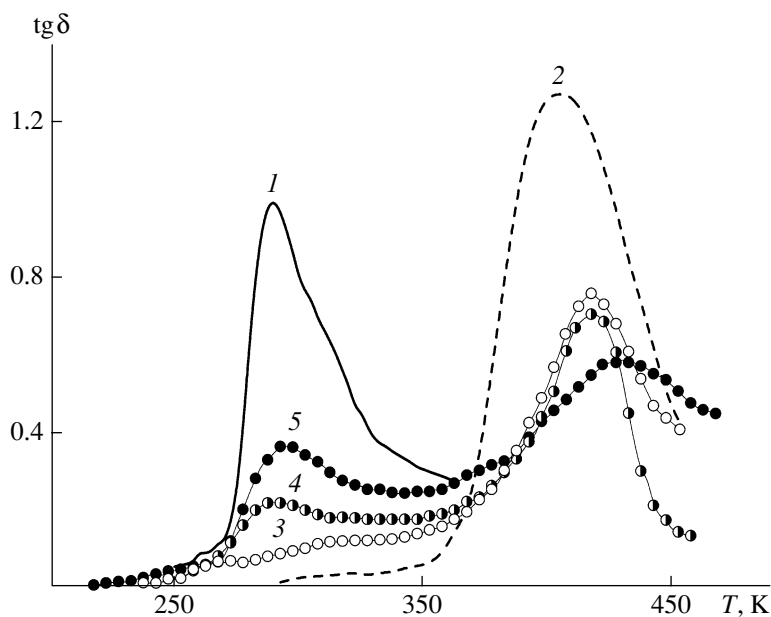


Рис. 3. Температурные зависимости механических потерь $\text{tg } \delta$ для сетчатого ПУ (1), линейного ПММА (2) и полу-ВПС состава 30 : 70 (3), 50 : 50 (4) и 70 : 30 мас. % (5).

Таблица 2. Параметры релаксационных переходов для исходных и модифицированных хелатами металлов полу-ВПС на основе ПУ и ПММА

ПУ : ПММА, мас. %	Хелат металла	T_c , К		$\text{tg } \delta_{\text{max}}$		S_M
		ПУ	ПММА	ПУ	ПММА	
100 : 0	–	290	–	1.0	–	–
0 : 100	–	–	405	–	1.23	–
30 : 70	–	–	415	–	0.75	–
50 : 50	–	290	418	0.23	0.73	32
	Fe(АсАс) ₃	298	385	0.21	1.09	43
	Cu(eAcAc) ₂	280	412	0.22	1.13	76
	Cr(АсАс) ₃	293	413	0.31	0.50	34
	–	290	425	0.36	0.59	22
	Fe(АсАс) ₃	295	370	0.25	0.90	7
	Cu(eAcAc) ₂	305	420	0.26	0.90	10
70 : 30	–	290	370	0.59	0.34	11
	Fe(АсАс) ₃	295	370	0.25	0.90	7
	Cu(eAcAc) ₂	305	420	0.26	0.90	10
	Cr(АсАс) ₃	290	370	0.59	0.34	11

ля межфазной области падает с 0.37 для чистой до 0.16 для железосодержащей полу-ВПС).

Если введение Cu(eAcAc)₂ в полу-ВПС состава ПУ : ПММА = 50 : 50 также тормозит фазовое разделение, но в меньшей степени по сравнению с железосодержащей полу-ВПС такого же состава, то его присутствие в полу-ВПС состава 70 : 30 практически не влияет на фазовое разделение.

Хромсодержащие полу-ВПС обоих составов ведут себя примерно одинаково. Доля межфазной области в полу-ВПС состава 50 : 50 практически не меняется, а в смеси состава 70 : 30 падает по сравнению с соответствующими чистыми полу-ВПС.

Таким образом, по влиянию на степень фазового разделения в полу-ВПС разных составов хелатные соединения можно расположить в ряд Cr(АсАс)₃ < Cu(eAcAc)₂ < Fe(АсАс)₃, что хорошо согласуется с полученными ранее [12] данными ЭПР-исследований с применением парамагнитного зонда, где наблюдалась та же тенденция изменения электронно-спиновых параметров комплексного парамагнитного зонда.

Вязкоупругие свойства

Динамические механические исследования подтверждают двухфазность полувзаимопроникающих полимерных сеток ПУ–ПММА. Из рис. 3, на котором приведены температурные зависимости механических потерь для исходных полиме-

ров (сетчатого ПУ и линейного ПММА) и полученных на их основе полу-ВПС с соотношением компонентов 30 : 70, 50 : 50 и 70 : 30 мас. %, видно, что для полу-ВПС характерно существование двух релаксационных переходов, при этом T_c и высота релаксационного максимума (максимума $\text{tg } \delta$) для каждой из составляющих фаз определяются составом полу-ВПС (табл. 2). Для системы ПУ : ПММА = 30 : 70 мас. % релаксационный переход, соответствующий ПУ-фазе, выражен слабо и проявляется на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ в виде плеча (рис. 3, кривая 3).

В настоящей работе изучено вязкоупругое поведение полу-ВПС, содержащих 1 мас. % ацетилацетоната железа, этилацетоацетаната меди и ацетилацетоната хрома для ПУ : ПММА = 70 : 30 мас. %, температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для которых представлены на рис. 4. Для анализа и сопоставления результатов приведены также аналогичные зависимости для полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % (рис. 5), полученные ранее [8].

Из рис. 4 и 5 следует, что металлосодержащие полу-ВПС обоих составов – двухфазные системы. Однако введение хелатов металлов существенно изменяет их релаксационное поведение по сравнению с исходными образцами полу-ВПС в зависимости от типа используемого β -дикетоната.

Из рис. 4 видно, что введение 1 мас. % Fe(АсАс)₃ и Cu(eAcAc)₂ в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % приводит к расширению максимума

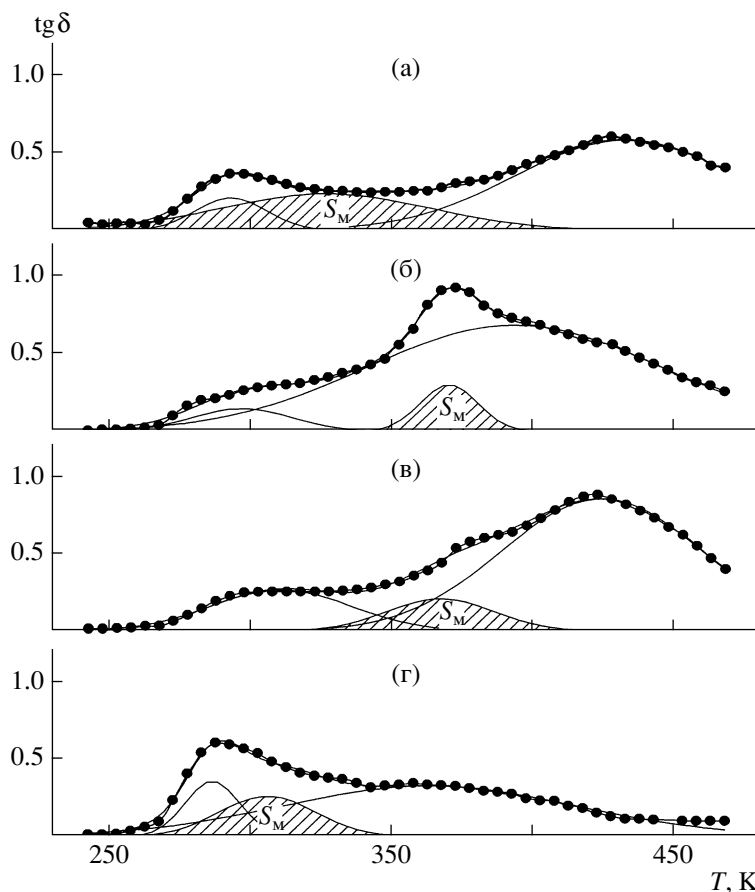


Рис. 4. Температурные зависимости механических потерь $\text{tg } \delta$ для полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %, формирующихся без хелата металла (а) и в присутствии 1 мас. % $\text{Fe}(\text{AscAc})_3$ (б), $\text{Cu}(\text{eAscAc})_2$ (в) и $\text{Cr}(\text{AscAc})_3$ (г). Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретическое разложение релаксационных кривых по распределению Гаусса, S_M – площадь промежуточного максимума.

механических потерь, несимметричности его формы и возрастанию $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в области релаксационного перехода, соответствующего ПММА-составляющей (рис. 4б, 4в). Это указывает на проявление дополнительных релаксационных процессов в рассматриваемой области. Для полу-ВПС, содержащей β -дикетонат железа, наблюдается также значительное смещение $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в область более низких температур (рис. 4б, табл. 2). Такие изменения зависимости $\text{tg } \delta(T)$ в области релаксационного перехода для фазы, обогащенной ПММА, имеют место и для железо- и медьсодержащих полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % (рис. 5б, 5в, табл. 2). Следует отметить, что значительное снижение T_c , соответствующей высоко-температурному релаксационному переходу, для железосодержащих полу-ВПС обоих составов подтверждается также данными ДСК (табл. 1).

В то же время релаксационный переход, соответствующий ПУ-составляющей, для железо- и медьсодержащих полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % становится менее интенсивным (рис. 4б, 4в) по сравнению с соответствующим максимумом для полу-ВПС, не содержащей металл (рис. 4а, табл. 2), и проявляется в виде плечеобразного повышения потерь (рис. 4б, 4в). Это свидетельствует об исключении некоторых релаксационных мод из процесса расстекловывания ПУ-фазы, возможно, в результате взаимодействия уретановых групп с хелатами железа или меди [13]. Данное предположение подтверждается также тем, что в случае введения такого же количества (1 мас. %) $\text{Fe}(\text{AscAc})_3$ и $\text{Cu}(\text{eAscAc})_2$ в процессе формирования полу-ВПС с меньшим содержанием ПУ, а именно ПУ : ПММА = 50 : 50 мас. %, релаксационный максимум, соответствующий фазе, обогащенной ПУ, становится еще менее выраженным

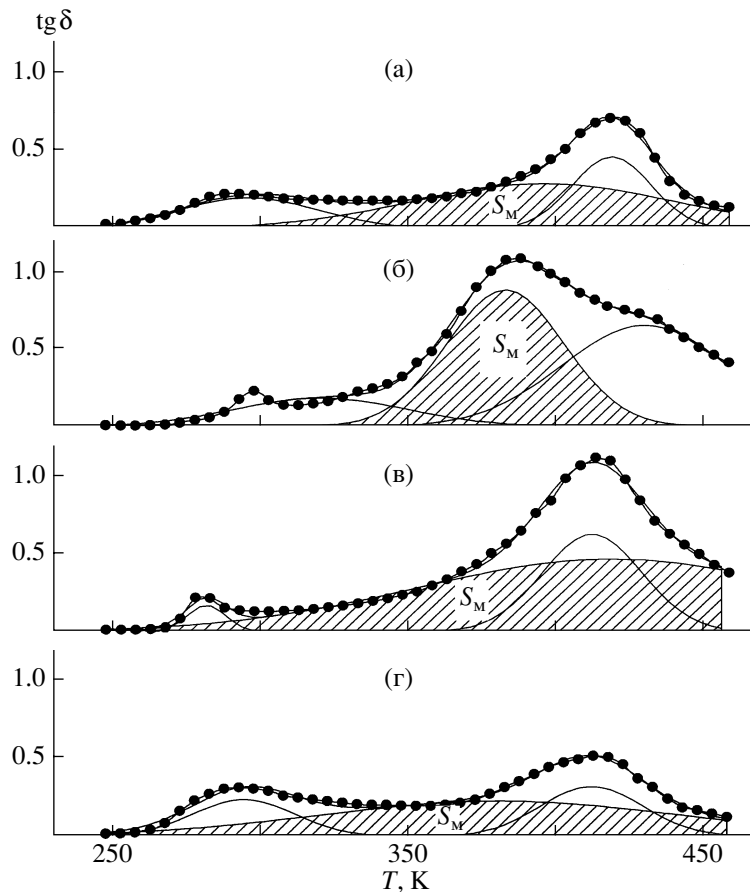


Рис. 5. Температурные зависимости механических потерь $\text{tg } \delta$ для полу-ВПС состава 50 : 50 мас. %, формирующихся без хелата металла (а) и в присутствии 1 мас. % $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ (б), $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$ (в) и $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ (г). Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – теоретическое разложение релаксационных кривых по распределению Гаусса, S_M – площадь промежуточного максимума.

и проявляется в очень узком интервале температур (рис. 5б, 5в).

Совершенно иной характер релаксационного поведения наблюдается для полу-ВПС, содержащих β -дикетонат хрома (рис. 4г и 5г). В отличие от железо- и медьсодержащих полу-ВПС, для систем с 1 мас. % $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ дополнительные релаксационные процессы наблюдаются в области растекловывания ПУ-фазы, и число таких релаксационных мод увеличивается при повышении содержания ПУ. На это указывает возрастание $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ в области релаксационного перехода фазы, обогащенной ПУ, как относительно соответствующего значения для полу-ВПС, не содержащих металла, так и при повышении содержания ПУ в полу-ВПС с β -дикетонатом хрома (рис. 4г и 5г, табл. 2). В то же время для хромсодержащих полу-ВПС наблюдается снижение значений

$\text{tg } \delta_{\text{max}}$ для фазы, обогащенной ПММА, вплоть до вырождения данного перехода для системы ПУ : ПММА = 70 : 30 мас. % (рис. 4г).

Таким образом, релаксационное поведение металлосодержащих полу-ВПС определяется не только типом используемого β -дикетаната, но и соотношением компонентов в системе.

Сложный характер зависимостей $\text{tg } \delta(T)$ для металлосодержащих полу-ВПС, несимметричность релаксационных максимумов (рис. 4 и 5) позволяют предположить, что релаксационные переходы в данных системах могут быть результатом наложения нескольких релаксационных процессов. В настоящей работе для анализа полученных результатов предложен способ теоретического разложения экспериментальных релаксационных кривых с помощью распределения

Гаусса. Конечно, следует учитывать формальность этого подхода. Однако он позволяет описать зависимость $\text{tg } \delta$ суперпозицией максимумов [14], а функция Гаусса оперирует таким показателем, как значение ширины максимума на уровне $1/2$ его высоты, который является важной относительной оценкой вклада релаксаторов в релаксационный процесс.

Для исследуемых полу-ВПС зависимость $\text{tg } \delta$ может быть представлена суперпозицией трех кривых с максимумами, из которых крайние соответствуют фазам, обогащенным ПУ и ПММА, а наличие промежуточного максимума (заштрихованная область на рис. 4 и 5) может определять релаксационный переход, соответствующий межфазной области. Значение площади под максимумом потерь определяется суммарным вкладом различного типа структурных единиц в релаксационный процесс [1, 15]. Поэтому ДМА может дать способ оценки доли межфазной области в системе по величине площади промежуточного максимума S_m . Значения S_m приведены в табл. 2.

В результате оценки значений S_m для полу-ВПС, не содержащих металл и содержащих $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ и $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$ (табл. 2), показано, что введение β -дикетанатов железа и меди в полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % приводит к увеличению доли межфазной области (S_m изменяется с 32 до 43 и 76 соответственно), в то время как введение тех же хелатов в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %, наоборот, приводит к снижению доли межфазной области (S_m изменяется с 22 до 7 и 10 соответственно). Полученные результаты согласуются с приведенными выше расчетами величины межфазной области при использовании приближения Фрида: для железо- и медьсодержащей полу-ВПС состава 50 : 50 мас. % значение $(1 - F)$ выше, чем для исходной системы, а для полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % – ниже (табл. 1). Таким образом, анализ как теплофизических, так и вязкоупругих свойств показывает, что введение $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ и $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$ в полу-ВПС вызывает торможение микрофазового разделения для ПУ : ПММА = 50 : 50 мас. % и его увеличение для полу-ВПС состава 70 : 30 мас. %.

В отличие от полу-ВПС, формирующихся в присутствии $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ и $\text{Cu}(\text{eAcAc})_2$, введение $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ практически не влияет на величину доли межфазной области в полу-ВПС состава 50 : 50

мас. %, о чем свидетельствуют значения как S_m (табл. 2), так и $(1 - F)$ (табл. 1). При увеличении содержания ПУ-составляющей (ПУ : ПММА = 70 : 30 мас. %) введение β -дикетоната хрома способствует повышению микрофазового разделения в системе, на что указывает уменьшение доли межфазной области в результате расчетов S_m по данным ДМА и $(1 - F)$ по данным ДСК.

Таким образом, расчет площади промежуточного максимума, основанный на разложении экспериментальной релаксационной кривой $\text{tg } \delta(T)$ с помощью функций Гаусса, может быть эффективным способом оценки доли межфазной области, что в свою очередь позволяет судить об уровне фазового разделения в полимерной двухфазной системе.

Проведенные исследования показали, что в зависимости от соотношения ПУ и ПММА в смеси влияние на фазовое разделение хелатов железа и меди меняется на противоположное, тогда как влияние β -дикетоната хрома нечувствительно к изменению состава полу-ВПС. Для медь- и железосодержащих полу-ВПС состава ПУ : ПММА = 50 : 50 мас. % доля межфазной области выше, а в полу-ВПС состава 70 : 30 мас. % ниже доли межфазной области соответствующих чистых полу-ВПС. Для хромсодержащих полу-ВПС обоих составов фазовое разделение практически не меняется.

Для объяснения полученных данных были привлечены результаты исследований кинетики формирования полу-ВПС обоих составов, не содержащих и содержащих хелаты железа, меди, хрома, а также данные по комплексообразованию этих хелатов с компонентами смеси [12].

Известно [1], что фазовое разделение в несовместимых ВПС происходит в неравновесных условиях и определяется скоростями образования их составляющих. Высокие скорости и, следовательно, быстрое нарастание вязкости системы оказывают тормозящее действие на фазовое разделение. Напротив, медленные реакции должны приводить к более полному фазовому разделению.

Образование координационных связей хелатов металлов с обоими компонентами полу-ВПС также способствует торможению фазового разделения, а взаимодействие β -дикетонатов метал-

лов только с одним из составляющих полу-ВПС, наоборот, приводит к большему разделению смеси [10, 13].

С этих позиций понятны незначительные изменения процессов фазового разделения в хромсодержащих полу-ВПС обоих составов. Преимущественное связывание Cr(AcAc)₃ С–О–С-групп ПУ, а также меньшие скорости полимеризации ММА и уретанообразования в полу-ВПС в присутствии этого хелата по сравнению со скоростями подобных реакций в исходных полу-ВПС могут быть причинами малых изменений в значениях долей межфазной области.

Более сложная картина наблюдается в железо- и медьсодержащих полу-ВПС обоих составов. С одной стороны, при формировании таких ВПС состава 70 : 30 наблюдается еще больший рост скоростей образования ПУ и ПММА по сравнению со скоростями этих реакций в полу-ВПС состава 50 : 50 [12], что должно было бы привести к торможению микрофазового разделения. С другой стороны, было показано [13], что в изученных системах координационное связывание хелатов всех металлов предпочтительно происходит с гликолевыми фрагментами ПУ. Образование таких комплексов в противоположность кинетическим факторам должно способствовать фазовому разделению в железо- и медьсодержащих полу-ВПС состава 70 : 30. Данные табл. 1 и 2 о снижении доли межфазной области в этих системах свидетельствуют о превалирующей роли процессов комплексообразования над кинетикой формирования указанных смесей.

Таким образом, полученные результаты показали эффект торможения фазового разделения в железо- и медьсодержащих и практически неизменную долю межфазной области в хромсодержащих полу-ВПС состава 50 : 50. Это обусловлено синергизмом кинетики формирования таких полу-ВПС и процессов комплексообразования хелатов железа, меди и хрома с компонентами смеси. При увеличении доли ПУ в железо- и медьсодержащих полу-ВПС состава 70 : 30 происходит более полное разделение системы вследствие противоположного влияния химической кинетики и процессов комплексообразования. При этом

существенна роль последних при нивелировании типа иона металла в хелате, который предпочтительно взаимодействует с ПУ-компонентом полу-ВПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lipatov Yu.S.* Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
2. *Houston D.J., Schafer F.U.* // IPNs Around the Woorld. Science and Engineering / Ed. by S.C. Kim, L.H. Sperling. New York: Wiley, 1997.
3. *Hsieh K.H., Han J.L., Yu C.T., Fu S.C.* // Polymer. 2001. V. 42. № 6. P. 2491.
4. *Chen C.H., Chen W.J., Chen M.H., Li Y.V.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 5. P. 1977.
5. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Kosyanchuk L.F., Rosovitsky V.F., Babkina N.V.* // Polymer. 1999. V. 46. № 25. P. 7083.
6. *Alekseeva T.T., Lipatov Yu.S., Babkina N.V., Grishchuk S.I., Yarovaya N.V.* // Polymer. 2005. V. 46. № 2. P. 319.
7. *Lipatov Ju.S.* Polymer. Reiforcement. Toronto: Chem. Tech. Publ., 1995.
8. *Низельский Ю.Н.* Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. Киев: Наукова думка, 1983.
9. *Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Бабкина Н.В., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я., Антоненко О.И.* // Докл. НАН Украины. 2005. № 7. С. 134.
10. *Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Козак Н.В., Яровая Н.В., Менжерес Г.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 616.
11. *Козак Н.В., Низельский Ю.Н., Косянчук Л.Ф., Несин С.Д.* // Теорет. и эксперим. химия. 2005. Т. 41. № 4. С. 252.
12. *Fried J.R.* Thesis. Univ. of Massachusetts, 1976.
13. *Косянчук Л.Ф., Козак Н.В., Антоненко О.И., Менжерес Г.И., Липатов Ю.С.* // Теорет. и эксперим. химия. 2006. Т. 42. № 6. С. 351.
14. *Косянчук Л.Ф., Липатов Ю.С., Яровая Н.В., Бабкина Н.В., Нестеров А.Е., Антоненко О.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1549.
15. *Chang M.C.O., Thomas D.A., Sherling L.H.* // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 8. P. 1627.

Phase Separation in Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Crosslinked Poly(urethane) and Linear Poly(methyl methacrylate) Containing Iron, Copper, and Chromium Chelates

L. F. Kosyanchuk, N. V. Babkina, N. V. Yarovaya, N. V. Kozak, and Yu. S. Lipatov

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine
e-mail: todos@ukrpack.net*

Abstract—Phase separation that occurs during formation of semi-interpenetrating polymer networks of various compositions based on crosslinked poly(urethane) and linear poly(methyl methacrylate) containing 1 wt % iron, copper, and chromium chelates has been studied by the methods of DSC and DMA. It has been shown that, in contrast to chromium chelates, the incorporation of iron and copper β -diketonates into the semi-interpenetrating polymer networks (PU : PMMA = 50 : 50) causes retardation of phase separation owing to high rates of poly(urethane) and poly(methyl methacrylate) formation and appearance of chelate complexes with both blend components at the interface. A more complete phase separation in metal-containing semi-interpenetrating polymer networks (PU : PMMA = 70 : 30) is associated with the fact that chemical kinetics and complexation processes act in opposite directions. The latter processes prevail, and the influence of the type of metal ion in a chelate that predominantly interacts with PU in the blend is diminished.

УДК 541.64:532.72

ПЕРВАПОРАЦИЯ СПИРТОВ ЧЕРЕЗ ПЛЕНКИ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМОГО ПОЛИМЕРА РІМ-1¹

© 2008 г. С. В. Адымканов*, Ю. П. Ямпольский*, А. М. Поляков*,
Р. М. Budd**, К. J. Reynolds**, N. В. McKeown ***, К. J. Msayib***

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**School of Chemistry, The University of Manchester
Manchester, M13 9PL, UK

***School of Chemistry, Cardiff University
Cardiff, CF10 3AT, UK

Поступила в редакцию 21.02.2007 г.

Принята в печать 01.08.2007 г.

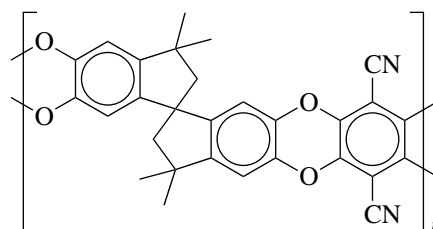
Поликонденсационный материал РІМ-1 привлек внимание исследователей своими высокими транспортными параметрами при газоразделении и большим свободным объемом. В настоящей работе систематически изучены его первапорационные характеристики. В качестве объектов исследования выбраны низшие алифатические спирты (СН₃ОН, С₂Н₅ОН, *n*-С₄Н₉ОН), а также вода. Измерены скорости массопереноса индивидуальных компонентов при разной температуре, а также процесс разделения бинарной смеси этанол–вода. Пленки на основе исследуемого полимера проявляют свойства органофильной мембраны и характеризуются высокой проницаемостью по спиртам. Кажущаяся энергия активации проницаемости сравнительно низкая, что является общим свойством первапорационных мембран на основе стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом. Параметры разделения водно-спиртовой смеси превосходят соответствующие величины, наблюдаемые для типичных органофильных мембран на основе ПДМС; они сравнимы со значениями, наблюдавшимися для политриметилсилилпропина. В то же время для РІМ-1 не характерно быстрое снижение проницаемости во времени.

ВВЕДЕНИЕ

Органоселективная и гидрофобная первапорация потенциально представляют собой чрезвычайно важные мембранные процессы, так как направлены на разделение разнообразных жидких смесей органических веществ и их выделение из водных растворов [1, 2]. Однако широкое распространение этих процессов сдерживается в значительной мере отсутствием высокопроизводительных мембранных материалов, селективных к органическим компонентам. В связи с этим внимание привлекают полимеры, отличающиеся высокой проницаемостью и(или) стабильностью при контакте с органическими веществами. Часто в качестве материалов первапорационных мембран обращаются к полимерам, обладающим

высокой газопроницаемостью, например ПДМС, политриметилсилилпропину (ПТМСП) или аморфным тефлонам АF [3–6].

Недавно были описаны новые поликонденсационные материалы, так называемые полимеры с внутренней микропористостью или РІМ [7]. Наиболее интересные газоразделительные свойства были обнаружены для полимера РІМ-1, синтезированного по реакции конденсации 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3, 3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 05-1000008-7862).

E-mail: Yampol@ips.ac.ru (Ямпольский Юрий Павлович).

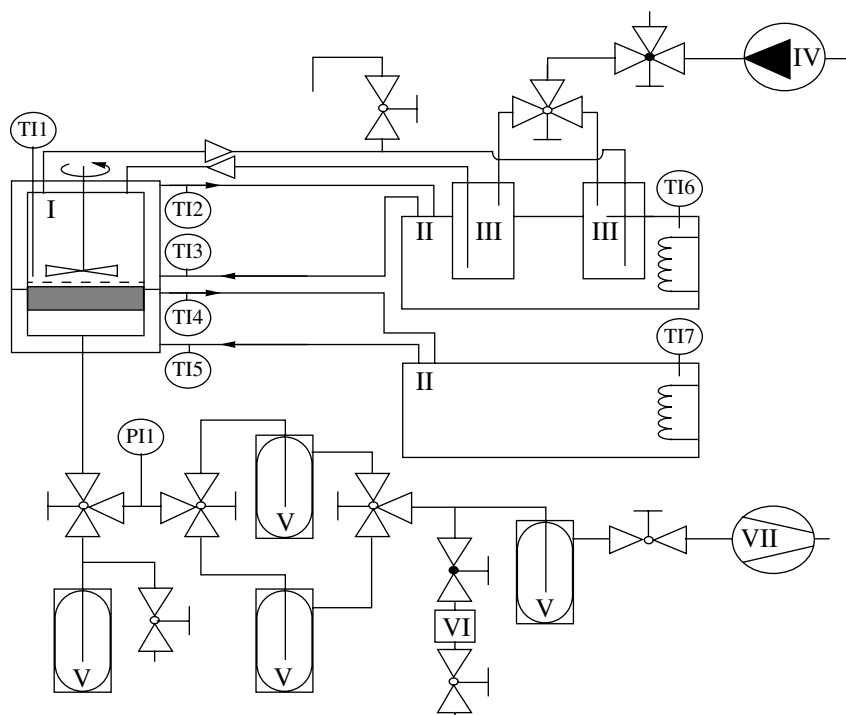


Рис. 1. Схема установки для изучения первапарации: I – мембранная ячейка, II – термостат, III – монтажу, IV – компрессор, V – ловушка, охлаждаемая жидким азотом, VI – осушитель, VII – вакуумный насос; TI – термометр, PI – вакуумметр.

Полимер был получен конденсацией 5,5',6,6'-тетрагидрокси-3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробисиндана и тетрафтортерефталонитрила, подробности синтеза описаны в работе [8]. Некоторые физико-химические свойства РИМ-1 таковы [7–9]: $M_w = 2.7 \times 10^5$, $M_n = 9.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.8$, $T_c > 350^\circ\text{C}$, плотность 1.09 г/см^3 , доля свободного объема 22%, средний диаметр элемента свободного объема 5 \AA , проницаемость по O_2 составляет 370 Баррер [7].

Как видно, РИМ-1 – аморфный полимер с относительно низкой плотностью и большим свободным объемом, оцененным как по методу Бонди (FFV) [9], так и по методу аннигиляции позитронов [10]. Судя по значениям газоразделительных параметров и свободному объему, РИМ-1 относится к группе высокопроницаемых полимеров, хотя и существенно уступает таким стеклообразным полимерам, как ПТМСП и аморфный тефлон AF2400. Тем не менее, имея в виду корреляцию между транспортными параметрами мембранных материалов в газоразделении и первапарации, исследование его проницаемости по отношению к

жидким пенетрантам несомненно представляет интерес.

Предварительные первапарационные исследования РИМ-1 были проведены ранее со смесями фенол–вода [8]. Они выявили гидрофобный характер полимера (пермеат был обогащен фенолом) и весьма высокую проницаемость, сравнимую со значениями, измеренными ранее для ПДМС [3]. В связи с этим в настоящей работе было предпринято систематическое исследование первапарации алифатических спиртов, воды и водно-спиртовой смеси через пленки на основе данного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом вакуумной первапарации, при котором движущая сила создается и поддерживается вакуумированием подмембранного пространства. Схема установки приведена на рис. 1. В эксперименте использовали гомогенные пленки толщиной 25–40 мкм, отлитые из раствора в ТГФ. Перед измерениями пленки освобождали от остаточного растворителя выдержкой в вакуумном шкафу при комнатной тем-

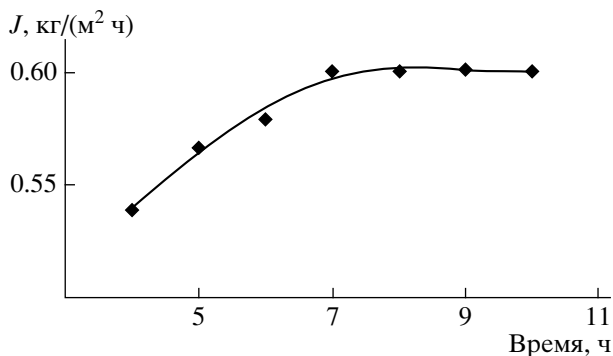


Рис. 2. Выход потока через мембрану J на стационарный режим. $T = 40^\circ\text{C}$, толщина мембраны 31 мкм.

пературе до постоянной массы. Первапарацию индивидуальных компонентов изучали в интервале $30\text{--}50^\circ\text{C}$ (отклонения температуры от заданной не превышали 0.5°C). Первапарацию смеси 10 мас. % этанола в воде изучали в диапазоне $30\text{--}60^\circ\text{C}$. Остаточное давление под мембраной $p_{\text{ост}}$ составляло менее 1 кПа; известно, что дальнейшее углубление вакуума не приводит к увеличению эффективности процесса [11]. Погрешность при измерениях потока пермеата и его состава не превышала 10%.

Для проведения эксперимента использовали снабженную мешалкой мембранную ячейку реакторного типа с рубашкой. Процесс выходил на стационарный режим за $\sim 7\text{--}8$ ч, как это видно из рис. 2. Проницаемость определяли гравиметрическим методом. Эксперименты по оценке селективности пленки РМ-1 при первапарации водно-этанольной смеси осуществляли с использованием газовой хроматографии на колонке с фазой Chromosorb-10, нанесенной на твердый носитель Inerton. Длина колонки 1.5 м. Опыты проводили на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий, температуру в термостате поддерживали на уровне 110°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первапарационные параметры

В первапарационных экспериментах измеряется поток пермеата J (кг/(м² ч)), который удобно пронормировать на толщину мембраны, получая проницаемость l . Иногда представляет интерес сопоставить транспортные параметры одного и того же материала в первапарации и газоразделе-

нии. Для этого проницаемость следует пронормировать на давление насыщенных паров проникающего через мембрану компонента, являющееся движущей силой процесса. Тогда можно получить величину коэффициента проницаемости P , выражаемого в (кг мкм)/(м² ч атм) или, что удобнее для сопоставления с газопроницаемостью, в Баррерах². Селективность первапарации можно характеризовать идеальными факторами разделения

$$\alpha_{12}^{\text{ид}} = J_1/J_2, \quad (1)$$

т.е. отношением потоков через мембрану компонентов 1 и 2.

Первапарация характеризуется сильным взаимодействием компонентов разделяемой смеси друг с другом или с материалом мембраны. Поэтому идеальные факторы разделения дают лишь предварительную оценку эффективности разделения бинарных или многокомпонентных смесей. В связи с этим процесс разделения бинарных смесей характеризуют фактором разделения, определяемым как

$$\alpha_{12} = y_1 x_2 / y_2 x_1 \quad (2)$$

(x_i и y_i – концентрация компонентов 1 и 2 в сырье и пермеате соответственно).

Процесс разделения также можно описать фактором обогащения

$$\beta = y_f/x_f \quad (3)$$

Здесь индекс f относится к легкопроникающему компоненту (применительно к рассматриваемым водно-спиртовым смесям в органофильных мембранах – к спирту).

Температурные зависимости скорости первапарации обычно передаются аррениусовскими зависимостями

$$J = J_0 \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

или

$$l = (l)_0 \exp(E_a/RT), \quad (5)$$

где E_a – кажущаяся энергия активации процесса первапарации, которая включает в себя член, ха-

² 1 Баррер = 10^{-10} (н-см³ см)/(см² с см рт. ст.).

рактирующей температурную зависимость движущей силы процесса, т.е. давления насыщенных паров. Чтобы учесть это обстоятельство, используют уравнение для истинной энергии активации E_p

$$E_p = E_a - \Delta H_V \quad (6)$$

Здесь ΔH_V – скрытая энтальпия парообразования [12].

Первапорация индивидуальных компонентов

Была измерена проницаемость РИМ-1 по индивидуальным компонентам – низшим алифатическим спиртам (СН₃ОН, С₂Н₅ОН, *n*-С₄Н₉ОН) и воде. Значения проницаемости приведены в табл. 1. Из этих данных рассчитаны величины идеальных селективностей по отношению к воде. Как видно, для спиртов величина проницаемости J снижается с увеличением размеров молекулы пенетранта.

Представляет интерес сравнить полученные результаты с тенденцией изменения проницаемости в гомологическом ряду алифатических спиртов в других полимерах. Для этой цели лучше всего подходит наиболее подробно изученный ПДМС (экспериментальные данные относятся преимущественно к водным растворам спиртов). Было показано [13–15], что проницаемость возрастает в гомологическом ряду от метанола к бутанолам. Это указывает на преобладающую роль термодинамических факторов – рост растворимости пенетранта в мембране, т.е. увеличение движущей силы. Такая же тенденция отмечена и для проницаемости спиртов С₁–С₄ в пленке ПТМСП [16], хотя для пары метанол–этанол в работе [17] отмечалась противоположная тенденция. В то же время в аморфном тефлоне АF2400 проницаемость спиртов снижается при переходе от метанола к этанолу [6]. По аналогии с этим подробно изученным мембранным материалом можно считать, что в полимере РИМ-1 решающее влияние на проницаемость оказывают изменения коэффициентов диффузии.

Интересно также сопоставить абсолютные значения проницаемости J в РИМ-1 и других полимерах. Данные, приведенные выше, свидетельствуют о том, что проницаемость РИМ-1 для спиртов на два порядка больше, чем для аморфного тефлона АF2400: для АF2400 $(J)_{EtOH} = 0.98$ (кг мкм)/(м² ч) [6]; для свежей пленки

Таблица 1. Проницаемость РИМ-1 по индивидуальным компонентам (30°C)

Пенетрант	Проницаемость, J , (кг мкм)/(м ² ч)	Идеальный фактор разделения α (ROH/H ₂ O)
H ₂ O	10.4	–
СН ₃ ОН	315.6	30.3
С ₂ Н ₅ ОН	113.1	10.9
<i>n</i> -С ₄ Н ₉ ОН	38.0	3.65

ПТМСП $(J)_{EtOH} = 270$ (кг мкм)/(м² ч). Однако вследствие быстрого старения уже через сутки $(J)_{EtOH}$ составляло 126 (кг мкм)/(м² ч) (процессы старения ПТМСП и сопровождающие их изменения проницаемости подробно изучены в работах [5, 18]). Таким образом, значения J для РИМ-1 близки к уровню наиболее проницаемого материала в органофильной первапорации – ПТМСП. Иными словами, он демонстрирует существенно большую проницаемость в органофильной первапорации, чем можно было бы ожидать по аналогии с мембранным газоразделением.

Приведенные идеальные факторы разделения для пары спирт–вода показывают, что в отличие от газоразделения в данном случае компенсационный эффект не наблюдается – большей проницаемости отвечает меньшая селективность. Наоборот, максимальное значение фактора разделения характерно для метанола, для которого отмечена максимальная проницаемость.

Температурная зависимость скорости первапорации

Температурные зависимости проницаемости H₂O, С₂Н₅ОН и С₄Н₈ОН были изучены в интервале 30–50°C. Результаты приведены на рис. 3. Видно, что энергия активации для воды заметно больше, чем для спиртов. В результате с ростом температуры селективность разделения на данной гидрофобной мембране ухудшается. Вычисленные по уравнению Аррениуса величины энергии E_a и E_p для изученных пенетрантов приведены в табл. 2. Сравнение со значениями энергий активации первапорации E_a , полученными для различных мембран [1], показывает, что для РИМ-1 характерны сравнительно низкие энергии актива-

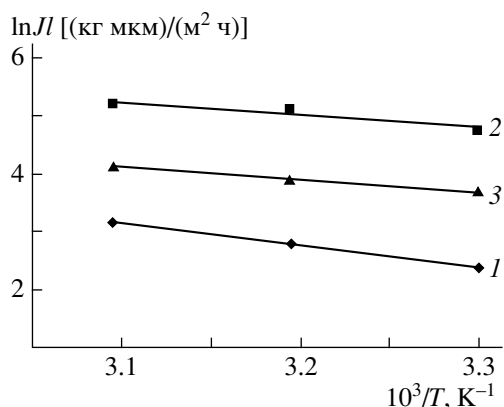


Рис. 3. Температурная зависимость проницаемости РИМ-1 по индивидуальным пенетрантам J_l : 1 – вода, 2 – этанол, 3 – *n*-бутанол.

ции, поэтому РИМ-1 имеет отрицательные значения истинной энергии активации E_p .

Для оценки полученного результата в табл. 3 сопоставлены энергии проницаемости для разных полимеров и спиртов, а также воды в качестве пенетрантов. Как для гидрофильных полимеров (поливинилового спирта), так и для гидрофобных каучуков (ПДМС) наблюдаются относительно высокие значения E_a и соответственно положительные величины E_p . В то же время для гидрофобных стеклообразных полимеров, отличающихся повышенным неравновесным свободным объемом (поливинилтриметилсилан, аморфный тефлон AF2400), характерны более низкие энергии активации E_a и отрицательные значения E_p . Природу этого явления применительно к газопроницаемости связывают с необычно низкими энергетическими барьерами диффузии (энергиями активации диффузии) [23] в указанных полимерах, так что преобладающее влияние на скорость переноса оказывает теплота сорбции. Аналогичная трактовка применима к

Таблица 2. Параметры температурной зависимости

Пенетрант	Кажущаяся энергия активации E_a , кДж/моль	Теплота испарения, кДж/моль [12]	Истинная энергия активации E_p , кДж/моль
H ₂ O	33.4	40.7	-7.3
C ₂ H ₅ OH	19.4	38.7	-19.3
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	19.0	44.0	-25.0

процессу первапорации в РИМ-1, полимере с относительно высоким свободным объемом.

Разделение смеси этанол–вода

Проницаемость по индивидуальным компонентам и идеальные факторы разделения дают лишь предварительную информацию о транспортных свойствах первапорационных материалов. Более полная характеристика может быть получена при изучении разделения смесей. В настоящей работе в качестве модельной была взята водно-этанольная смесь с содержанием этанола 10 мас. %. Опыты проводили в интервале 30–60°C в режиме повышающейся температуры. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 4. Как видно, с ростом температуры поток пенетранта J довольно резко увеличивается. Одновременно несколько снижается селективность разделения. Фактор обогащения β в изученном интервале температур составляет ~5.

Чтобы охарактеризовать разделительные свойства нового первапорационного материала РИМ-1, необходимо сравнить транспортные параметры для него и для других высокопроизводительных органофильных материалов. Поскольку поток пермеата J , проницаемость J_l и селективность разделения зависят от ряда параметров (в том числе состава исходной смеси и температуры), которые в опубликованных работах варьируются в значительных пределах, такое сравнение приходится делать по данным разных работ. Результаты представлены в табл. 5, где в качестве мембранных материалов (или мембран) взяты различные гидрофобные материалы, в том числе ПДМС и ПТМСП.

Приведенное сопоставление различных материалов показывает, что селективность разделения в пленках полибутадиена и сополимера диметилсилоксана и винилтриметилсилана ниже по сравнению с РИМ-1. Учитывая разброс условий экспериментов в разных публикациях, можно полагать, что мембраны на основе ПДМС характеризуются примерно такими же значениями J и J_l , что и для РИМ-1. В то же время наблюдаемые селективности разделения смесей этанол–вода в случае РИМ-1 заметно выше.

Сравнение с транспортными параметрами ПТМСП дополнительно осложнено физическим

Таблица 3. Энергия активации проницаемости воды и спиртов в различных полимерах

Полимер	Пенетрант	E_a	E_p	Литература
		кДж/моль		
ПВС (сшитый)	H ₂ O	42–54	11–13.7	[19]
ПВС	C ₂ H ₅ OH	91	52	[20]
ПДМС	CH ₃ OH	49.6	14.3	[21]
	C ₂ H ₅ OH	43.3	4.6	
ПТМСП	H ₂ O	31.3	–9.4	[22]
	C ₂ H ₅ OH	27.7	–11	
Аморфный тефлон AF2400	CH ₃ OH	26.8	–8.5	[6]
	C ₂ H ₅ OH	17.1	–21.6	

Таблица 4. Проницаемость и селективность для 10%-ного раствора этанол–вода в диапазоне 30–60°C

T, °C	Поток, кг/(м ² ч)	Проницаемость, (кг мкм)/(м ² ч)	Селективность	Содержание этанола в пермеате, %
30	0.47	14.6	10.7	54
40	0.65	20.1	10.2	52
50	1.10	34.2	9.7	51
60	1.40	43.3	9.3	50

Таблица 5. Транспортные параметры органофильных первапорационных материалов: разделение смесей этанол–вода

Мембрана	Содержание этанола в сырье, %	T, °C	α	J, кг/(м ² ч)	Jl, (кг мкм)/(м ² ч)	Литература
Полибутадиен	7	30	6.5	–	–	[24]
Блок-сополимер*	7	30	4.8	–	–	[24]
ДМС и ВТМС	5	40	3.7	–	16.2	[14]
		40		0.3	24	[15]
		40		0.6	–	[25]**
ПТМСП	10	75	8–11	0.54	54	[26]
		40	18.5	0.97	19–24	[22]
		30	10	–	2–3	[24]
		40	13.5	–	75	[27]

* Сополимер диметилсилоксана (70%) и винилтриметилсилана.

** Сравнивали две промышленные мембраны на основе ПДМС – CMG-OM-010 и 1060-SULZER.

старением этого полимера – быстрым снижением во времени его проницаемости для жидкостей и газов [24, 28, 29]. Тем не менее собранные в табл. 5 данные нескольких работ позволяют прийти к определенным выводам. По данным ряда авторов, начальные потоки J пермеата и соответствующие проницаемости Jl весьма высоки, однако резко снижаются во времени, иногда с одновре-

менным падением селективности [17, 24, 26]. Так, согласно Волкову с соавторами [24], начальные значения Jl составляют 4–6 (кг мкм)/(м² ч), однако через две недели работы мембраны проницаемость снижается до 2–3 (кг мкм)/(м² ч). Представленные в табл. 4 величины позволяют считать найденные транспортные параметры РИМ-1 весьма привлекательными в первапорации при усло-

вии, что разделение водно-спиртовой смеси не сопровождается аналогичными явлениями старения. Известно, что старение ПТМСП ускоряется при повышенных температурах [29]. Явления такого рода могли наблюдаться при изучении температурной зависимости Jl и α . Однако было показано, что увеличение температуры в интервале 30–60°C в течение 70 ч (“чистое время” экспериментов при их общей длительности 2 месяца) не приводило к заметному изменению потока: исходная величина Jl при 30°C составляла 10.4 (кг мкм)/(м² ч), тогда как значение, полученное при той же температуре после завершения всей серии опытов составило 10.0 (кг мкм)/(м² ч), что укладывается в погрешность измерения потока.

ВЫВОДЫ

Исследование первапорации индивидуальных спиртов C₁–C₄ и водно-этанольной смеси через пленки на основе органотфильного стеклообразного полимера РИМ-1 продемонстрировало высокую проницаемость этого мембранного материала. В ряду алифатических спиртов от метанола к бутанолу проницаемость снижается, что может указывать на преобладающую роль кинетических факторов (снижение коэффициентов диффузии) при транспорте этих пенетрантов. При исследовании температурной зависимости проницаемости была обнаружена сравнительно низкая кажущаяся энергия активации первапорации и в результате – отрицательные истинные энергии активации. Такое поведение – общее для нового полимера РИМ-1 и других материалов с высоким свободным объемом, таких как ПТМСП или аморфный тефлон AF2400. Опыты по разделению водно-этанольной смеси показали, что РИМ-1 характеризуется высокими потоками пермеата J и проницаемостями Jl , близкими к соответствующим значениям, опубликованным для ПТМСП. В то же время для РИМ-1 не отмечено быстрого снижения проницаемости во времени, что может рассматриваться как достоинство этого нового первапорационного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pervaporation Membrane Separation Processes / Ed. by R.Y.M. Huang. Amsterdam: Elsevier, 1991.
2. Волков В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 208.
3. Bennett M., Brisdon B.J., England R., Field R.W. // J. Membr. Sci. 1997. V. 137. № 1. P. 63.
4. Masuda T., Tang B.-Z., Higashimura T. // Polym. J. 1986. V. 18. № 7. P. 565.
5. Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Ya.A., McMillan J.D., Kelley S.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. № 5. P. 2271.
6. Polyakov A.M., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P. // J. Membr. Sci. 2003. V. 216. № 1–2. P. 241.
7. Budd P.M., Msayib K.J., Tattershall C.E., Ghanem B.S., Reynolds K.J., McKeown N.B., Fritsch D. // J. Membr. Sci. 2005. V. 251. № 1. P. 263.
8. Budd P.M., Elabas S.E., Ghanem B.S., Makhseed S., McKeown N.B., Msayib K.J., Tattershall C.E., Wang D. // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 5. P. 456.
9. Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968.
10. Shantarovich V.P., Suzuki T., Ito Y., Kondo K., Yu R.S., Budd P.M., Yampolskii Yu.P., Berdonosov S.S., Eliseev A.A. // Proc. 14 Int. Conf. Positron Annihilation, Report Post-95. McMaster University, Canada, 2006.
11. Дытнерский Ю.И., Быков И.П. // Хим. пром-сть. 1989. № 8. С. 9.
12. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
13. Shaban H.I., Ali S.H., Mathew J. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 13. P. 3164.
14. Osorio-Galindo M., Iborra-Clar A., Alcaina-Miranda I., Ribes-Greus A. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 81. № 3. P. 546.
15. Favre E., Nguen Q.T., Bruneau S. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1996. V. 65. № 3. P. 221.
16. Fujii Y., Fusaoka Y., Aoyama M., Imazu E., Iwatani H. // Prepr. 6 Int. Symp. “Synthetic Membranes in Science and Industry”. Tuebingen, 1989. P. 74.
17. Tanimura S., Yamaguchi K., Nakao S., Kimura S. // J. Chem. Eng. Jpn. 1992. V. 25. № 5. P. 580.
18. Fadeev A.G., Selinskaya Ya.A., Kelly S.S., Meagher M.M., Litvinova E.G., Khotimskii V.S., Volkov V.V. // J. Membr. Sci. 2001. V. 186. № 2. P. 205.
19. Yeom C.K., Lee K.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 7. P. 1271.
20. Yeom C.K., Lee S.H., Lee J.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 79. № 6. P. 703.

21. Mohammadi T., Aroujalian A., Bakhshi A. // Chem. Eng Sci. 2005. V. 60. № 7. P. 1875.
22. Liu Y., Wu Y., Zheng G., Qiu X. // J. Funct. Polym. 1998. V. 11. № 1. P. 34.
23. Merkel T.C., Bondar V., Nagai K., Freeman B.D., Yampolskii Yu.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 25. P. 8427.
24. Volkov V.V., Khotimskii V.S., Plate N.A. // Proc. 4 Int. Conf. on Pervaporation Processes in Chemistry and Industry, Fort Lauderdale, USA. 1989. P. 169.
25. Molina J.M., Vatai G., Bekassy-Molnar E. // Desalination. 2002. V. 149. № 1. P. 89.
26. Gonzales-Velasco J.R., Lopez-Dehesa C., Gonzales-Marcos J.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. № 8. P. 2255.
27. Gonzalez-Velasco J.R., Gonzalez-Marcos J.A., Lopez-Dehesa C. // Desalination. 2002. V. 149. № 1. P. 61.
28. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 721.
29. Masuda T., Nagai K. // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yampolskii Yu., Pinnau I., Freeman B.D. Chichester: Wiley, 2006. P. 231.

Pervaporation of Alcohols through Highly Permeable PIM-1 Polymer Films

S. V. Adymkanov^a, Yu. P. Yampolskii^a, A. M. Polyakov^a,
P. M. Budd^b, K. J. Reynolds^b, N. B. McKeown^c, and K. J. Masaib^c

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

^b School of Chemistry, University of Manchester,
Manchester, M13 9PL, UK

^c School of Chemistry, Cardiff University,
Cardiff, CF10 3AT, UK

e-mail: Yampol@ips.ac.ru

Abstract—Polycondensation material PIM-1 has attracted the attention of researchers owing to its high transport parameters in gas separation and a high free volume. Pervaporation characteristics of PIM-1 have been systematically studied. Lower aliphatic alcohols (CH₃OH, C₂H₅OH, and *n*-C₄H₉OH) and water were selected as objects of research. The rates of mass transfer for individual components at various temperatures have been estimated, and for the ethanol–water binary mixture, the process of separation has been examined. The films based on the polymer under study exhibit the properties of organophilic membranes and are characterized by high permeability with respect to alcohols. The apparent activation energy of permeability is low. This behavior is common for pervaporation membranes based on glassy polymers with a high free volume. The parameters of separation for the water–alcohol mixture surpass corresponding values for typical organophilic membranes based on PDMS. These parameters are commensurable with the values observed for membranes based on poly(trimethylsilylpropyne). At the same time, PIM-1 does not reveal rapid decrease in permeability in the course of time.

УДК 541.64:532.72

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА В СМЕСИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО¹

© 2008 г. **А. В. Чертович***, **Д. В. Гусева***, **Я. В. Кудрявцев****, **А. Д. Литманович****

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*

*Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы*

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

*Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Принята в печать 21.09.2007 г.

С помощью динамического континуального метода Монте-Карло проведено моделирование реакции межцепного обмена в смеси, состоящей из двух контактирующих слоев несовместимых гомополимеров А и В. Впервые исследована эволюция локальных молекулярно-массового и блочно-массового распределений в зависимости от эффективной температуры и скорости реакции. Показано, что взаимное проникновение компонентов происходит по мере образования сополимера в межфазном слое и уменьшения средней длины блока ниже определенного значения, зависящего от температуры. В системе устанавливается состояние динамического равновесия, характеристики которого определяются в основном температурой. Время установления этого состояния и интенсивность компатибилизации на ранних стадиях процесса контролируются скоростью реакции. Проведенные исследования позволяют оценить вклад реакции и диффузии в процессы межцепного обмена.

ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсационные полимеры – полиэфиры, полиамиды, поликарбонаты – находят широкое применение благодаря разнообразию их полезных свойств. На основе таких полимеров изготавливают материалы, обладающие повышенной ударной прочностью или термостойкостью, мембраны, композиты с заданной микроструктурой.

При нагревании конденсационных полимеров в процессе переработки протекают реакции межцепного обмена. Наиболее ярко эти реакции проявляются в смесях, приводя к быстрому образованию блок-сополимеров, которые при высокой температуре (250–300°C) постепенно превращаются в сополимеры со случайным распределением звеньев [1–4]. Межцепной обмен может

предотвращать или замедлять макроскопическое фазовое разделение гомогенизированных полимерных смесей [5–7]. В неоднородных смесях сополимер, образованный *in situ* по реакции межцепного обмена, оказывает компатибилизирующее действие, понижая поверхностное натяжение на межфазных границах и увеличивая адгезию между исходными компонентами смеси.

В настоящее время принципы контроля за протеканием обменных реакций разработаны слабо, что препятствует их направленному использованию для получения материалов, обладающих хорошо выраженной морфологией на микро- и наноуровне. В этой связи исследование модельных систем методом Монте-Карло может оказаться чрезвычайно полезным для понимания того, как различные факторы влияют на кинетику обменных реакций и строение их продуктов.

Наиболее детальное моделирование межцепного обмена в однородной системе провели Кононенко с сотрудниками [8], следя непосредственно за изменением ММР и распределения по длине блоков в сополимере (блочно-массовое распреде-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00988), грантов Президента РФ для молодых ученых (МД-4684.2006.3) и ведущих научных школ (НШ-4676.2006.3), гранта NWO (047.019.003) и Фонда содействия отечественной науке.

E-mail: yar@ips.ac.ru (Кудрявцев Ярослав Викторович).

ление, **БМР**). Полученные результаты для смесей, исходно состоящих из компонентов как мультимодальных, так и имеющих ММР Флори, хорошо согласуются с предсказаниями теории [9, 10].

Для неоднородных смесей важность численных экспериментов значительно возрастает, поскольку теоретические расчеты пока не проведены даже для простых моделей.

Jo и другие [11] моделировали межцепной обмен в смеси полимеров А и В состава 25 : 75, каждый из которых имел среднечисленную степень полимеризации 20. Сначала цепи размещали на кубической решетке размером $60 \times 60 \times 60$ со степенью заполнения 60%. Звенья А и В, находящиеся в соседних узлах, отталкивались с энергией E_{AB} , значение которой выбирали в диапазоне $(0.05-0.20)k_B T$. В результате такого взаимодействия в смеси происходило фазовое разделение и формировалась структура, состоящая из двух четко выраженных доменов А и двух В. После этого проводили межцепной обмен и наблюдали постепенное уменьшение различий в составе доменов без существенного изменения их характерного размера. Варьируя параметр E_{AB} , авторы [11] обнаружили, что в сильно несовместимой смеси реакция долгое время протекает только на границах доменов, в то время как при малом значении энергии E_{AB} границы расплываются, по-видимому, в результате взаимодиффузии.

Большой интерес представляет изучение строения продукта межцепного обмена – сополимера АВ. Как показали Youk и Jo [12], если контакты между звеньями А и В энергетически невыгодны, то средняя длина блоков А и В в равновесном состоянии превышает значения, характерные для полностью случайного сополимера. В цитируемой работе исследовали также модель, в которой наиболее длинные блоки А кристаллизуются. В реагирующей системе степень кристалличности сополимера оказывается выше за счет постоянного образования длинных блоков А в аморфной фазе в результате межцепного обмена. Этот эффект был подтвержден экспериментально [13] для сополимера триметилтерефталата и бисфенол-А карбоната. В работе [14] изучали равновесные характеристики сополимера в трехкомпонентной смеси, исходно содержащей гомополимеры А и В, между которыми может протекать

межцепной обмен, и гомополимер С (реагирующий или нет), при различных значениях энергии взаимодействия между звеньями А, В и С.

He и сотрудники [15] моделировали динамику расплава, исходно состоявшего из двух плоских слоев несовместимых гомополимеров А и В. Реакционноспособные группы находились в каждом звене полимера А и в концевых звеньях полимера В. В ходе межцепного обмена образовывался сополимер, содержащий блоки В постоянной длины и блоки А, средняя длина которых уменьшалась со временем. Это способствовало диффузии сополимера в сторону слоя В, в результате чего профиль концентрации звеньев каждого типа становился асимметричным. Накопление сополимера на межфазной границе улучшало адгезионные свойства смеси, однако приводило к заметному снижению скорости реакции со временем. Отметим, что начальная скорость межцепного обмена, принятая в работе [15], существенно превышает характерные экспериментальные значения.

Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на успехи, достигнутые при моделировании методом Монте-Карло динамики полимерных смесей в ходе реакции межцепного обмена, ряд принципиальных вопросов до сих пор оставался неисследованным.

Во-первых, строение образующегося сополимера описывали либо проводя усреднение по всей системе [12, 14], либо ограничиваясь самой грубой локальной характеристикой – составом цепи [15]. В первом случае удавалось получить лишь общие сведения о глубине протекания реакции, во втором было показано, что состав сополимера существенно изменяется в направлении, перпендикулярном межфазной границе. Естественным обобщением этих исследований представляется описание в терминах локальной функции БМР сополимера, что позволило бы детализировать процесс реакционной компатибилизации и получить информацию об эволюции различных характеристик реагирующей смеси во времени и пространстве.

Во-вторых, во всех цитированных работах динамика полимеров моделировалась на кубической решетке по алгоритму флуктуирующей длины связи [16, 17]. Вместе с тем известно [18], что при наличии в системе случайных сополимеров

использование решеточных методов может приводить к появлению артефактов, проявляющихся в существенном замедлении релаксационных процессов. Таким образом, не вполне ясно, в какой степени наблюдавшееся в работе [15] уменьшение скорости межцепного обмена при накоплении сополимера на межфазной границе отражает реальные свойства исследуемой системы. Возможное решение этой проблемы связано с использованием континуальных моделей [18–20], в которых решетка не используется и описанные выше трудности не возникают.

Наконец, представляет интерес изучение наиболее общей модели обменной реакции, когда оба компонента смеси содержат реакционноспособные группы и на концах цепей, и в каждом внутреннем мономерном звене, а подвижность цепей и константа скорости обмена (или набор констант) могут варьироваться как независимые параметры.

В данной работе предпринята попытка решить проблемы, поставленные выше. Нами проведено моделирование межцепного обмена с участием концевой группы в расплаве смеси несовместимых полимеров методом Монте-Карло. Примерами реакций такого типа служат алкоголиз, ацидолиз, аминолит. В качестве исходной системы рассмотрены два соприкасающихся слоя гомополимеров А и В. Основной целью являлось описание реакционно-диффузионных процессов на межфазной границе в терминах локальных ММР и БМР. Для этого впервые был применен динамический континуальный метод Монте-Карло, в котором для описания внутрицепных и межцепных взаимодействий использованы соответственно потенциал гармонического осциллятора и потенциал Морзе.

До настоящего времени моделирование динамики расплавов полимеров сопряжено с существенными ограничениями на общий размер системы. Поэтому нами изучено поведение достаточно коротких цепей (среднечисленной длиной 16) в ячейке $16 \times 16 \times 16$, линейный размер которой лишь вчетверо превышает равновесный (гауссов) размер средней макромолекулы. Предварительные расчеты показали, что исследование реакционной компатибилизации в такой системе возможно, если ввести в модель запрет на образование наиболее коротких цепей А и В. Более

детально такое ограничение обсуждается в следующем разделе, содержащем подробное описание модельной смеси и метода исследования.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Для моделирования диффузии и химической реакции в расплаве смеси полимеров использовали динамический континуальный метод Монте-Карло, впервые предложенный в работе [19] и позволяющий избегать возникновения решеточных артефактов. В рамках выбранной модели макромолекула представляется системой “бусинок” (звеньев), соединенных “пружинками” (связями). Каждая бусинка включает группу атомов в основной цепи и является центром приложения потенциалов, а пружинки заменяют химические связи, которые могут разрываться и образовываться вновь в ходе реакции межцепного обмена.

Полная энергия полимерного расплава (в единицах $k_B T$) складывается из двух составляющих:

$$U = U_{\text{bond}} + U_{\text{nonbond}}$$

где U_{bond} – энергия ковалентных связей в макромолекулах, U_{nonbond} – энергия объемных взаимодействий между мономерными звеньями.

Энергия связей дается формулой

$$U_{\text{bond}} = m_N \sum_{i=1}^N U(l_i)$$

Здесь m_N – число цепей, включающих N реакционноспособных связей, l_i – расстояние между двумя соседними по цепи звеньями. Взаимодействие между такими звеньями описывается обрезанным потенциалом гармонического осциллятора

$$U(l) = k_s(l-l_0)^2, \quad l_{\min} < l < l_{\max}$$

$$U(l) = \infty, \quad l \leq l_{\min}, \quad l \geq l_{\max}$$

$$l_0 = \frac{l_{\min} + l_{\max}}{2},$$

где k_s , l_{\min} , l_{\max} – соответственно жесткость, минимальная и максимальная разрешенная длина каждой пружинки. Потенциалы валентных углов и углов внутреннего вращения не вводились в силу выбранной степени огрубления модели.

Объемные взаимодействия между звеньями задаются потенциалом Морзе

$$U_{\text{nonbond}} = \sum_{i < j} U_M(r_{ij})$$

$$U_M(r)/E = \exp[-2\alpha(r - r_{\text{min}})] - 2\exp[-\alpha(r - r_{\text{min}})]$$

Параметр r_{min} определяет положение минимума потенциала, α – радиус взаимодействия, E – характерное значение потенциала в единицах $k_B T$.

Выбирая параметры равными $E = 0.1\text{--}1.0$, $\alpha = 24$, а внутренние единицы длины таким образом, что $r_{\text{min}} = 0.9$, с высокой степенью точности можно считать, что $U_M(1) \approx 0$. Это позволяет использовать алгоритм связанного списка [21] для быстрого составления таблицы взаимодействующих звеньев с линейным размером ячейки, равным единице, что значительно повышает производительность программы. При выборе параметров $l_{\text{min}} = 0.4$, $l_{\text{max}} = 1$, $k_s = 10$ вероятность пересечения связей полимера во время случайного перемещения звеньев пренебрежимо мала, и делать соответствующую проверку не нужно, что также заметно повышает скорость счета. В работе [20], где с помощью аналогичной версии метода Монте-Карло моделировали равновесные свойства дендримеров в растворе, исследовали вопрос о соответствии внутренних программных единиц реальным. На основе сопоставления результатов моделирования с экспериментальными было показано, что одна внутренняя единица длины равна ~ 0.38 нм, т.е. длине трех связей С–С макромолекулы. Поскольку значения параметров потенциалов U_{bond} и U_{nonbond} , использованные нами и в работе [20], близки, можно предположить, что сделанная оценка приближенно верна и для данной работы, т.е. средняя длина пружинки ($l_0 \approx 0.7$) близка к длине двух связей С–С.

Более подробно описание модели, ее применения для исследования различных полимерных систем и сопоставление с экспериментальными результатами приведены в обзоре [18].

Диффузионная подвижность мономерных звеньев приводит к изменению конформации макромолекул, в то время как обменные реакции влияют на распределение цепей по длине (ММР) и звеньев в этих цепях (БМР). Конформационную динамику системы моделировали по известному

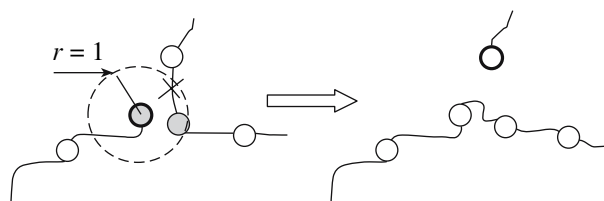


Рис. 1. Схема реакции межцепного обмена.

алгоритму Метрополиса. Каждое новое положение макромолекулы получали из предыдущего смещением произвольно выбранного звена (бусинки) на вектор $\Delta r = \{\Delta x, \Delta y, \Delta z\}$, где $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ – случайные величины, равномерно распределенные в интервале $(-0.25, +0.25)$. Вероятность такого перехода определяется разностью потенциальной энергии ΔU в конечном и исходном состояниях: изменение конформации происходит, если величина $W = \exp(-\Delta U/T)$ (T – эффективная температура) превысит случайное число из интервала $(0, 1)$, в противном случае конформация макромолекулы остается прежней.

После определенного количества τ конформационных шагов Монте-Карло проводили реакционный шаг, моделирующий межцепной обмен с концевой группой (рис. 1). Алгоритм этого шага был следующим: 1) случайным образом выбирали концевое звено; 2) из всех звеньев, удаленных от этого звена менее, чем на единичное расстояние, и не являющихся его соседями по цепи, случайно выбирали одно внутреннее; 3) разрывали связь между звеном, выбранным в пункте 2, и одним из двух его ближайших соседей по цепи; 4) образовывали связь между звеньями, выбранными в пунктах 1 и 2, при этом ближайший сосед второго из них становился новым концевым звеном. За один реакционный шаг перебирали все концевые звенья, т.е. каждое концевое звено при наличии рядом звена другой цепи (что выполнялось в подавляющем большинстве случаев) вступало в реакцию. Малые значения τ , которое варьировали в пределах $10^3\text{--}10^6$, соответствуют быстрой реакции (диффузионно контролируемый режим), а большие – медленной (кинетически контролируемый режим).

Проведенный нами анализ литературных данных в обзорах [3, 4], в которых сообщались сведения как о константе скорости k обменной реак-

ции, так и о средней длине цепи \bar{N} реагирующих полимеров, показал, что во всех случаях выполнялось неравенство $\bar{N}kt_R < 1$, где t_R – время диффузионного смещения цепи средней длины на величину своего среднеквадратического радиуса; таким образом, реакция протекала в кинетически контролируемом режиме. Вместе с тем можно ожидать, что указанное неравенство будет нарушено при увеличении длины цепи (для длинных цепей гомополимера $t_R \sim \bar{N}^{3.4}$, а для цепей случайного сополимера зависимость может быть существенно более резкой [22, 23]) или добавлении катализатора межцепного обмена, приводящем к увеличению k . В связи с изложенным моделирование динамики смесей при различном соотношении скорости реакции и диффузии несомненно представляет интерес.

В настоящей работе использовали кубическую ячейку XYZ $16 \times 16 \times 16$ (во внутренних единицах длины), в которую в исходном состоянии помещали 256 регулярно расположенных гомополимерных цепей из 16 звеньев (128 цепей гомополимера А в одной половине ячейки – при $0 \leq z \leq 8$ и 128 цепей гомополимера В – при $8 \leq z \leq 16$). В целом в системе находилось 4096 мономерных звеньев, что соответствовало объемной доле полимера ≈ 0.27 . Вдоль осей X и Y использовали периодические граничные условия, а вдоль оси Z предполагали существование непроницаемой стенки на границах ячейки.

Прежде всего необходимо было сформировать начальное состояние смеси – два слоя несовместимых гомополимеров А и В, имеющих ММР Флори. Для этого моделировали динамику системы по алгоритму Метрополиса при значительно более выгодном притягивающем взаимодействии однотипных звеньев ($E_{AA} = E_{BB} = 10E_{AB}$). Одновременно с фазовым разделением проводили межцепной обмен между звеньями одного типа по механизму, описанному выше, с целью формирования наиболее вероятного ММР Флори для каждого из компонентов смеси.

В исследуемой модельной системе с относительно небольшой средней длиной цепи (16 звеньев) в ходе реакции образуется достаточно много коротких цепей, что приводит к заметному улучшению совместимости смеси, поскольку мономеры совместимы практически при всех иссле-

дованных температурах. Чтобы приблизить характеристики исследуемой модели к свойствам реальных несовместимых смесей полимеров, в которых короткие цепи не играют заметной роли, в численных экспериментах вводили ограничения на возможность образования таких цепей при межцепном обмене. Для этого запрещали реакцию с внутренним звеном, если его отделяют от конца цепи менее, чем l звеньев (l – параметр). Данное ограничение приводит также к уменьшению доли звеньев, содержащихся в циклах, поскольку равновесная численная функция ММР гораздо быстрее спадает с длиной цепи для циклических цепей, чем для линейных. Как правило, в вычислениях использовали значение $l = 4$.

Контроль за достижением системой равновесного состояния осуществляли путем расчета среднеквадратичного смещения d мономерного звена относительно его исходного положения. За время формирования начальной расслоенной системы принимали такое количество конформационных шагов Монте-Карло, за которое каждое мономерное звено сместится на расстояние порядка размера слоя ($4 < d < 8$). Чтобы уменьшить это время, при приготовлении начального состояния увеличивали как подвижность цепей (за счет повышения эффективной температуры), так и скорость межцепного обмена.

На рис. 2 показана моментальная фотография начального состояния двуслойной системы, а на рис. 3 – ММР линейных цепей в таком состоянии (общее число цепей $m = 243$, среднечисленная длина цепи $\bar{N} = 15.45$, минимальная длина цепи $l = 4$), которое хорошо описывается теоретической кривой распределения Флори: $m_i = (m/\bar{N})(1 - 1/\bar{N})^{i-l}$, где m_i – количество цепей длиной i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После формирования начального состояния изучали процесс реакционной компатибилизации смеси. С этой целью проводили межцепной обмен между близко расположенными концевым и внутренним звеньями как одного типа (А и А, В и В), так и разных типов (А и В), и моделировали динамику системы. Варьировали эффективную температуру T процесса ($0.5 < T < 2.0$), определяющую, согласно алгоритму Метрополиса, интен-

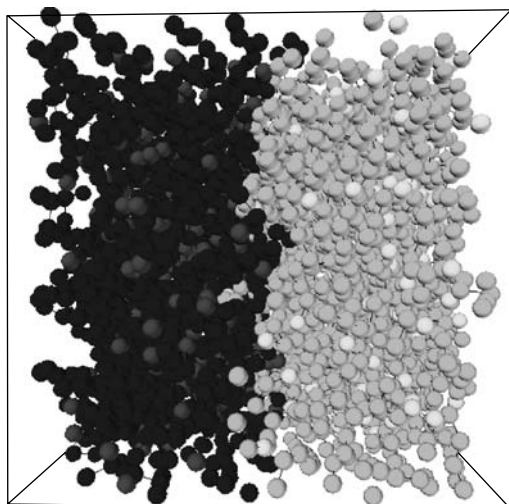


Рис. 2. Моментальная фотография двуслойной системы – начального состояния смеси полимеров А и В, светлым оттенком показаны концевые группы цепей.

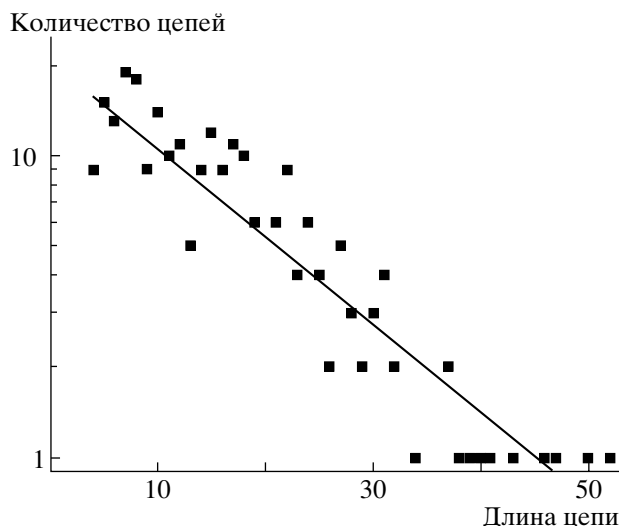


Рис. 3. Численная функция ММР линейных цепей (точки) для начального состояния смеси и распределение Флори (прямая) в полулогарифмическом масштабе.

сивность конформационных перестроек макромолекул, и скорость реакции – число τ конформационных шагов Монте-Карло, после которого проводится реакция (ниже будем говорить о быстрой реакции при $\tau = 2^{12} \approx 4.1 \times 10^3$ и о медленной при $\tau = 2^{20} \approx 1.0 \times 10^6$). Для простоты полагаем, что T и τ – независимые параметры.

В качестве первичной характеристики эволюции смеси рассчитывали зависимости средней длины цепи N и средней длины блока L_A, L_B из звеньев А и В от эффективного времени t (числа конформационных шагов Монте-Карло) для системы в целом. Средняя длина цепи со временем не изменяется, как и должно быть при межцепном обмене. Зависимость $L_A(t)$ построена на рис. 4, 5 для различных значений температуры и скорости реакции. Видно, что уменьшение длины блоков происходит наиболее интенсивно на начальном этапе, а в последующем заметно медленнее. Спустя некоторое время, которое определяется в основном скоростью реакции, средняя длина блока принимает постоянное значение L_{Amin} : оно тем меньше, чем выше температура (рис. 6) и ниже скорость реакции (ср. кривые 1, 2 на рис. 4, 5). Отметим, что зависимость $\lg L_A(t)$ не описывается прямой линией, как должно быть для однородной смеси [10], а величина L_{Amin} при всех исследованных параметрах T и τ превышает значение два, характерное для однородной смеси

состава 1 : 1. Таким образом, даже исходя из характеристик системы как целого, можно сделать вывод, что в ней сохраняются неоднородности вплоть до установления состояния динамического равновесия. Это обусловлено существенно большим притяжением между контактирующими звеньями одного типа и согласуется с результатом

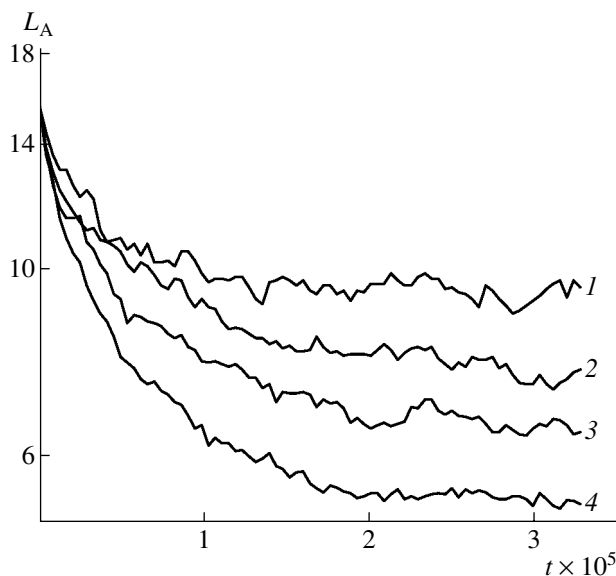


Рис. 4. Зависимость средней длины L_A блока А от времени t (числа шагов Монте-Карло) при эффективной температуре $T = 0.6$ (1), 0.8 (2), 1.5 (3) и 2.0 (4) в случае быстрой обменной реакции ($\tau = 4.1 \times 10^3$).

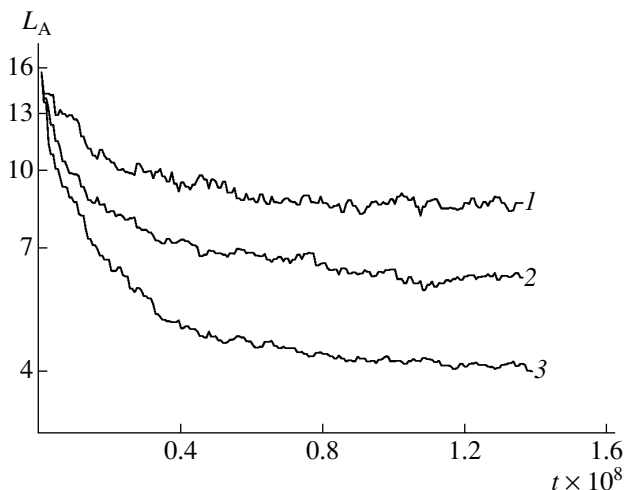


Рис. 5. Зависимость средней длины L_A блока А от времени t (числа шагов Монте-Карло) при эффективной температуре $T = 0.6$ (1), 0.8 (2) и 1.0 (3) в случае медленной обменной реакции ($\tau = 1.0 \times 10^6$).

работы [12], в которой полагали, что такие звенья не взаимодействуют, а контактирующие звенья разного типа отталкиваются.

Практически в любой момент времени ММР и БМР для системы в целом хорошо описываются распределением Флори. В качестве примера на рис. 7 построена зависимость числа блоков l_{Ai} из i звеньев А от длины блока i для случая быстрой реакции при $T = 0.6$ в момент времени $t = 2.0 \times 10^7$ и распределение Флори $l_{Ai} = (l_A/L_A)(1 - 1/L_A)^{i-1}$, где $l_A = 194$ и $L_A = 10.56$ – общее число блоков А и средняя длина блока А в рассматриваемом состоянии смеси.

Более детальная информация о структуре реагирующей системы была получена при изучении эволюции профилей численной плотности звеньев А и В (n_A, n_B) и диад АВ (n_{AB}) вдоль оси Z, перпендикулярной границе между исходными слоями (рис. 8–10). Здесь и ниже мы понимаем под численной плотностью количество звеньев (диад, блоков), приходящееся на единицу длины вдоль выбранной оси Z. Профили $n_A(z)$ и $n_B(z)$ описывают неоднородность состава смеси, в то время как плотность диад $n_{AB}(z)$ характеризует блочность сополимера – продукта межцепного обмена. Для сглаживания кривых проводили усреднение данных, соответствующих близким моментам времени.

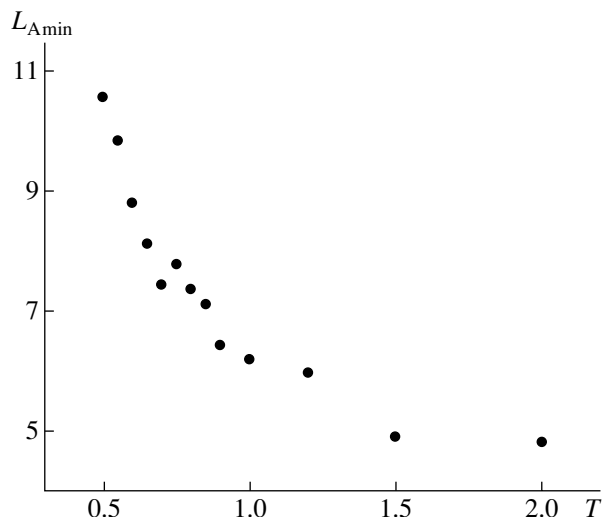


Рис. 6. Зависимость средней длины L_{Amin} блока А в равновесном состоянии от эффективной температуры T в случае быстрой обменной реакции.

При высокой температуре ($T = 2.0$) смесь практически совместима и без реакции, диффузионное перемешивание очень быстрое, межцепной обмен почти с самого начала протекает во всем объеме. В равновесном состоянии система макроскопически однородна по составу (рис. 8, кривая 4), однако, как отмечалось выше, средняя длина блока превышает два, по-видимому, за счет микросегрегации наиболее длинных блоков.

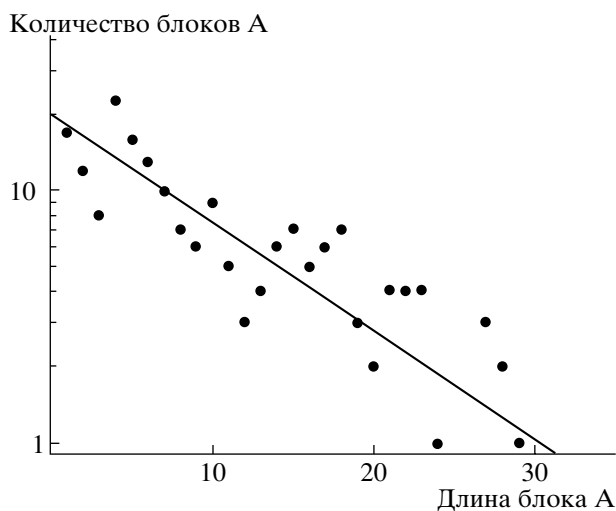


Рис. 7. Численная функция БМР звеньев А (точки) в момент времени $t = 2.0 \times 10^7$ для быстрой реакции при $T = 0.6$ и распределение Флори (прямая) в полулогарифмическом масштабе.

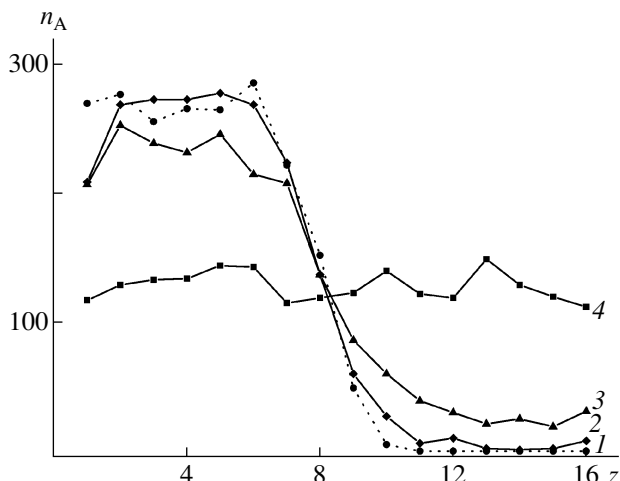


Рис. 8. Численная плотность n_A звеньев А в зависимости от координаты z . Показаны исходный профиль (пунктирная кривая 1) и стационарные профили ($t = 1.4 \times 10^8$) при $T = 0.6$ (2), 1.0 (3) и 2.0 (4) в случае медленной реакции.

При $T = 1.0$ можно наблюдать размытие межфазной границы, после чего формируется неоднородное равновесное состояние (кривая 3 на рис. 8). Как следует из рис. 9, в области контакта исходных полимеров образуется сополимер АВ, со временем степень его блочности увеличивается и благодаря взаимодиффузии растет содержание диад АВ в толще исходных слоев. В равновесии содержание диад АВ в середине слоя примерно вдвое больше, чем вблизи границ системы.

При более низкой температуре ($T < 1.0$) исходная неоднородность по составу релаксирует слабо, поскольку образовавшийся сополимер локализуется в межфазном слое. Из рис. 10а следует, что на ранней стадии наиболее существенным фактором является скорость реакции, однако в дальнейшем важную роль начинает играть величина T (рис. 10б), которая и определяет ширину области, занятой сополимером, и степень его блочности в состоянии динамического равновесия (рис. 10в). Отметим также, что в случае медленной реакции небольшая часть диад АВ в равновесии локализована у границ системы.

Самая подробная информация о ходе реакционной компатибилизации содержится в БМР смеси, которое описывали зависимостью численной плотности блоков различной длины от координаты z для разных моментов времени. Эти результаты представлены в виде двумерных гистограмм

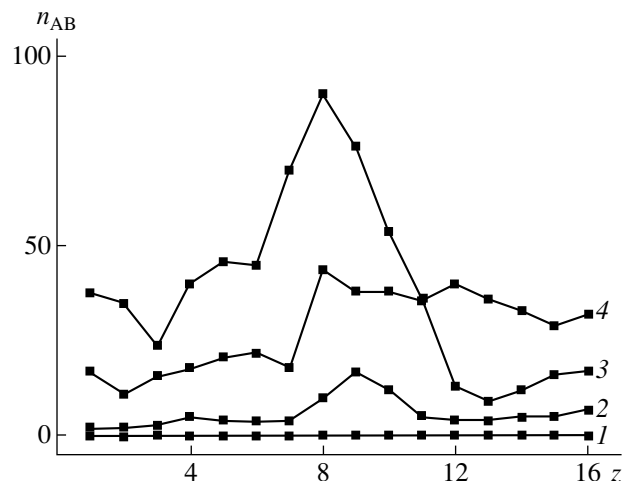


Рис. 9. Численная плотность n_{AB} диад АВ в зависимости от координаты z при $T = 1.0$ для моментов времени $t = 5.9 \times 10^5$ (1), 5.2×10^6 (2), 2.0×10^7 (3) и 1.15×10^8 (4) в случае медленной реакции.

на рис. 11–13 (для удобства показаны блоки не более чем из 16 звеньев).

На рис. 11 представлена детальная картина процесса при $T = 1.0$. В начальном состоянии все звенья А находятся в одной половине системы (слое гомополимера А). Ранняя стадия характеризуется диффузией коротких цепей А в фазу В и наоборот в силу термодинамической совместимости таких цепей при данной температуре, реакция при этом еще не идет, поскольку в рассматриваемый момент времени ($t = 5.9 \times 10^5$) диады АВ практически отсутствуют (рис. 9, кривая 1). Позднее становится заметным вклад реакции, проявляющийся в уменьшении числа длинных блоков в фазе А и образовании большего числа коротких блоков, которые диффундируют в фазу В и к моменту формирования равновесного состояния оказываются распределенными по всей системе почти равномерно, в то время как более длинные блоки локализируются в своей фазе. Возникающее в системе равновесие является динамическим. Если в ходе межцепного обмена в фазе В формируется более длинный блок А, то он вытесняется в фазу А, где со временем распадается на короткие блоки, которые снова могут продиффундировать в фазу В и т.д. Аналогичную картину наблюдали и при других значениях температуры с той разницей, что при понижении T доля цепей, способных проникнуть в чужую фазу без реакции, уменьшается. Так, при $T = 0.6$ совместимы только цепи из

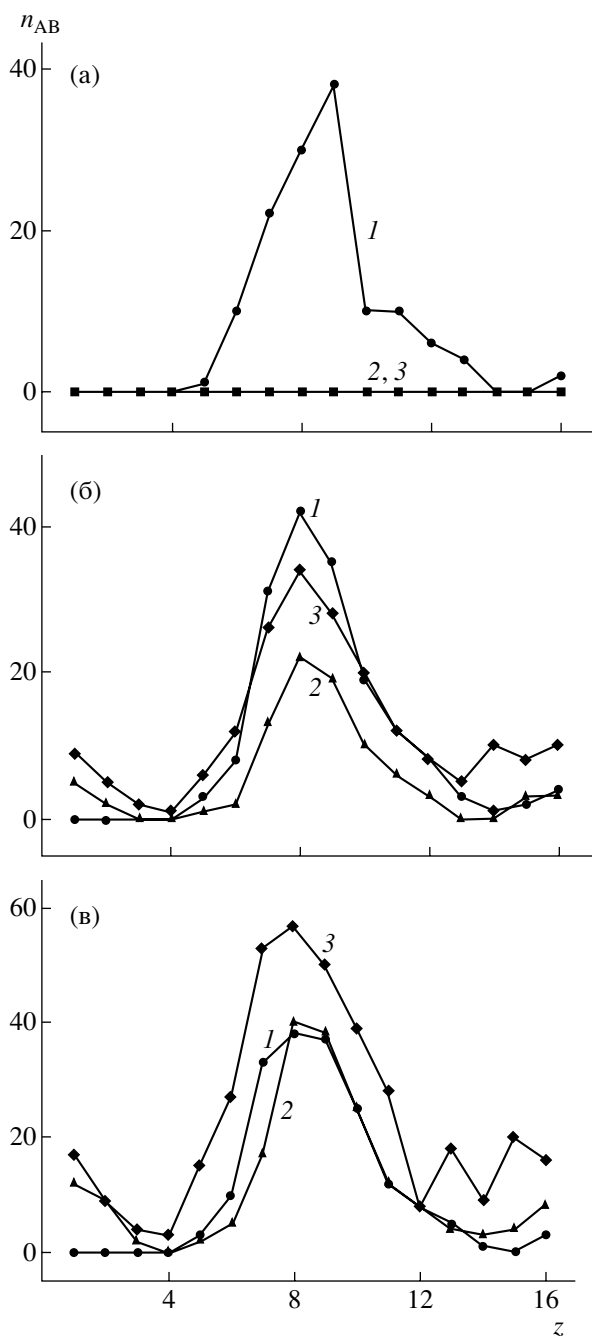


Рис. 10. Численная плотность n_{AB} диад АВ в зависимости от координаты z для быстрой реакции при $T = 0.6$ (1) и медленной реакции при $T = 0.6$ (2) и 0.8 (3). Профили построены для моментов времени $t = 5.9 \times 10^5$ (а), 2.0×10^7 (б) и 1.4×10^8 (в).

одного-трех звеньев, отсутствующие в силу наложенных ограничений в исходной системе, поэтому взаимодиффузия не начинается, пока блоки соответствующей длины не образуются в ходе обменной реакции.

Скорость реакции оказывает существенное влияние на раннюю стадию процесса. Из рис. 12 видно, что в случае быстрой реакции при $T = 0.6$ блоки из одного-двух звеньев успевают образоваться и проникнуть в фазу В в достаточном количестве быстрее, чем при $T = 0.8$ (и тем более, чем при $T = 0.6$) происходит диффузия имеющихся совместимых цепей из одного-пяти звеньев. Соответственно время установления равновесного состояния для быстрой реакции гораздо меньше, чем для медленной. Структура смеси в этом состоянии определяется в основном температурой. Как следует из рис. 13, доля звеньев А при $z > 8$ (т.е. в области, исходно занимаемой гомополимером В) и количество звеньев вблизи $z = 8$ (а значит, и ширина межфазного слоя) заметно выше при $T = 0.8$, нежели при $T = 0.6$. Описанная картина полностью соответствует поведению зависимостей $n_{AB}(z)$ на рис. 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами проведено моделирование методом Монте-Карло процесса реакционной компатибилизации в ходе межцепного обмена между исходно несовместимыми гомополимерами А и В. В данной работе впервые достигнута степень детализации численного эксперимента, позволяющая изучать эволюцию структуры смеси не только на уровне средних по системе характеристик строения цепей, но и локальных функций ММР и БМР при различных значениях скорости реакции и эффективной температуры. Используемая модель позволяет исследовать процессы, происходящие в межфазном слое смеси несовместимых полимеров на масштабах, близких к характерным параметрам полимерной цепи, сопоставить вклад реакции и диффузии. Необходимо подчеркнуть, что с точки зрения практики реакционной компатибилизации, проводимой в условиях принудительного перемешивания и сопровождающейся постоянным обновлением межфазной поверхности, наибольший интерес представляют как раз исследования реакционно-диффузионных процессов в межфазном слое и вблизи него. Таким образом, полученные результаты вносят вклад в развитие методов контроля реакционной компатибилизации и создания новых многокомпонентных и multifункциональных материалов на основе конденсационных полимеров, а также дают

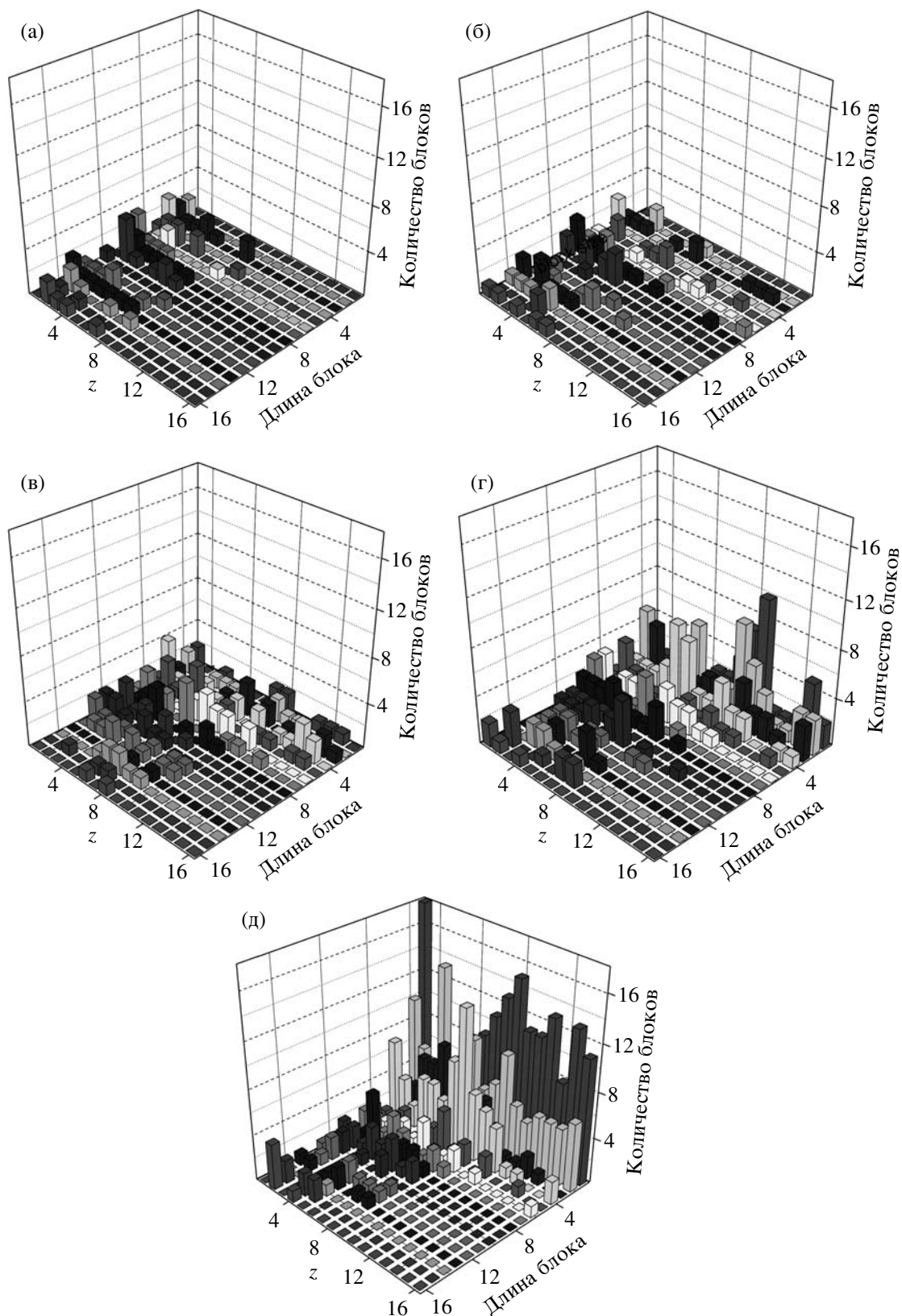


Рис. 11. Эволюция локального БМР звеньев А в реагирующей смеси полимеров. На гистограммах представлена зависимость численной плотности блоков А от их длины и координаты z для медленной реакции при $T = 1.0$ для моментов времени $t = 0$ (а), 5.9×10^5 (б), 5.2×10^6 (в), 2.0×10^7 (г) и 1.15×10^8 (д). Блоки разной длины (не более 16 звеньев) показаны различными оттенками.

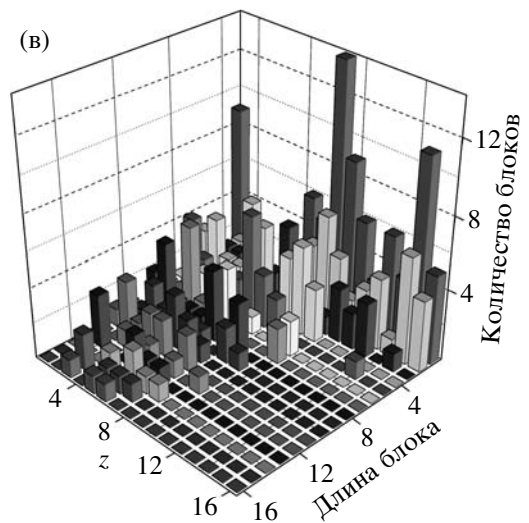
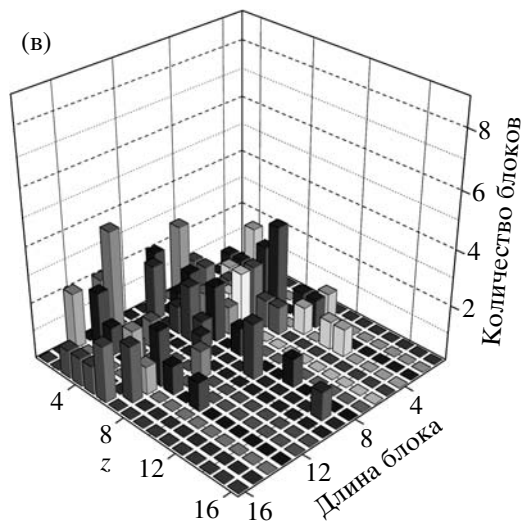
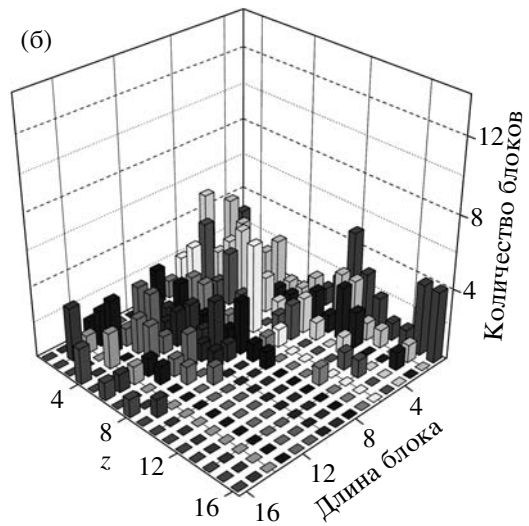
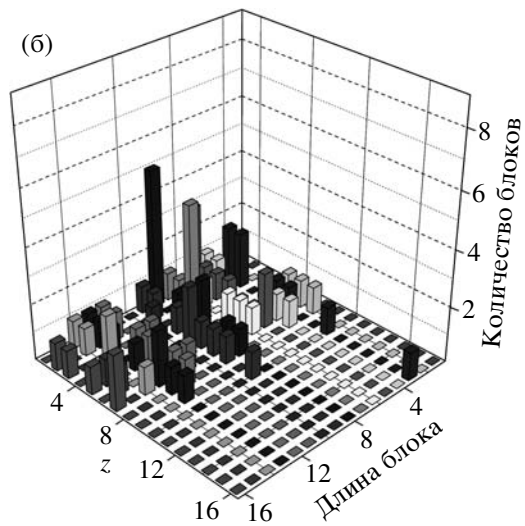
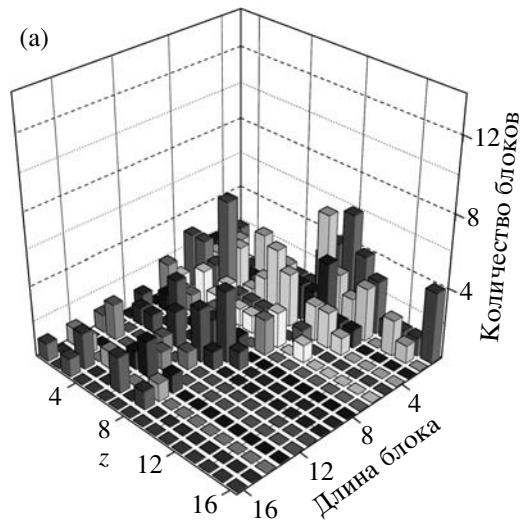
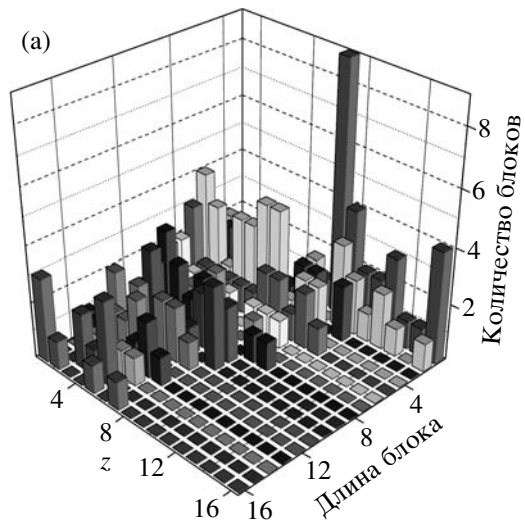


Рис. 12. Начальная стадия компатибилизации смеси полимеров А и В в ходе реакции межцепного обмена. Зависимость численной плотности блоков А от их длины и координаты z для $t = 5.9 \times 10^5$ в случае быстрой реакции при $T = 0.6$ (а) и медленной при $T = 0.6$ (б), 0.8 (в).

Рис. 13. Динамическое равновесие в реагирующей смеси полимеров А и В. Зависимость численной плотности блоков А от их длины и координаты z для $t = 1.4 \times 10^8$ в случае быстрой реакции при $T = 0.6$ (а) и медленной при $T = 0.6$ (б), 0.8 (в).

ценный материал для разработки соответствующих теоретических моделей.

В настоящей работе для моделирования динамики реагирующей полимерной смеси впервые применен алгоритм трехмерного континуального моделирования Монте-Карло с реалистичными потенциалами взаимодействия звеньев. Это позволило исключить эффект замедления динамики образующихся в ходе обменной реакции случайных сополимеров за счет замораживания и кристаллизации – артефактов методов моделирования, использовавшихся ранее в литературе.

Нами показано, что компатибилизация происходит за счет проникновения в чужую фазу как коротких цепей, обладающих повышенной совместимостью, так и коротких блоков сополимера, формирующихся в межфазном слое в ходе реакции. В системе более длинных цепей, близкой к полимерным смесям, исследуемым на практике, доля коротких цепей невелика, и второй из указанных эффектов должен играть основную роль.

В рассмотренной модели в широком диапазоне значений эффективной температуры система не становится однородной, т.е. не происходит полной компатибилизации смеси. В дальнейшем представляет несомненный интерес изучение характеристик неоднородного равновесного состояния в зависимости от размеров системы и средней длины цепи. Другое возможное направление исследований заключается в моделировании реакции прямого межцепного обмена с целью сопоставления с результатами настоящей работы, в которой был изучен обмен с участием концевой группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Transreactions in Condensation Polymers* / Ed. by S. Fakirov. Weinheim: Wiley, 1999.
2. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопан Н.С.* Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
3. *Litmanovich A.D., Platé N.A., Kudryavtsev Y.V.* // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27. № 5. P. 915.
4. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 11. С. 1834.
5. *Tanaka H., Suzuki T., Hayashi T., Nishi T.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 17. С. 4453.
6. *Rabeony M., Hsieh D.T., Garner R.T., Peiffer D.G.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 6. P. 4505.
7. *Bang H.J., Lee J.K., Lee K.H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 20. P. 2625.
8. *Кононенко О.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 8. С. 1412.
9. *Kudryavtsev Y.V.* // *Macromol. Theory Simul.* 2001. V. 10. № 4. P. 355.
10. *Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N.* // *e-Polymers.* 2003. № 063.
11. *Jo W.H., Kim J.G., Jang S.S., Youk J.H., Lee S.C.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 5. P. 1679.
12. *Youk J.H., Jo W.H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001. V. 39. № 12. P. 1337.
13. *Bae W.J., Jo W.H., Park Y.H.* // *Macromol. Res.* 2002. V. 10. № 3. P. 145.
14. *Youk J.H., Jo W.H.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 21. P. 7530.
15. *He X., Nagel J., Lehmann D., Heinrich G.* // *Macromol. Theory Simul.* 2005. V. 14. № 5. P. 305.
16. *Carmesin I., Kremer K.* // *Macromolecules.* 1988. V. 21. № 9. P. 2819.
17. *Deutsch H., Dickman R.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. № 12. P. 8983.
18. *Binder K., Milchev A.* // *J. Comp.-Aided Mater. Design.* 2002. V. 9. № 1. P. 33.
19. *Milchev A., Paul W., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 6. P. 4786.
20. *Гальперин Д.Е., Иванов В.А., Мазо М.А., Хохлов А.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 1. С. 78.
21. *Allen M., Tildesley D.* *Computer Simulation of Liquids.* Oxford: Oxford Univ. Press, 1987.
22. *Bouchaud J.P., Cates M.E.* // *J. Phys. II (France).* 1993. V. 3. № 8. P. 1171.
23. *Semenov A.N.* // *Phys. Rev. E.* 1999. V. 60. № 3. P. 3076.

Monte Carlo Simulation of the Interchain Exchange Reaction in a Blend of Incompatible Polymers

A. V. Chertovich^a, D. V. Guseva^a, Ya. V. Kudryavtsev^b, and A. D. Litmanovich^b

^a Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^b Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The interchain exchange reaction in a blend composed of two contacting layers of incompatible A and B homopolymers was simulated by means of the dynamic off-lattice Monte Carlo method. The evolution of local molecular-mass and block mass distributions, depending on the effective temperature and the reaction rate, was studied for the first time. It was shown that the components interpenetrate as the copolymer forms in the interphase layer and the average block length decreases below a certain, temperature-dependent value. The state of dynamic equilibrium, whose characteristics are determined mainly by temperature, is established in the system. The time of establishment of the equilibrium and the intensity of compatibilization at the early steps of the process are controlled by the rate of the reaction. The results of the study allow the contribution of the reaction to the interchange processes to be evaluated.

УДК 541.64:537.226

РАСЧЕТНАЯ СХЕМА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТАНГЕНСА УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ПОЛИМЕРАХ

© 2008 г. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, Г. Л. Слабкая, Л. В. Лучкина, О. В. Коврига, А. И. Иоффе

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 22.01.2007 г.

Принята в печать 21.08.2007 г.

На основе теории Дебая развита расчетная схема для количественной оценки тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ в линейных и сетчатых полимерах. Расчет проведен как для полярных, так и для неполярных диэлектриков в широком диапазоне частот от 10^2 до 10^6 Гц. Для проведения расчетов необходимо знать только химическое строение повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки. Проведены эксперименты по оценке частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ для полимерных сеток на основе полиуретанов и полиизоциануратов различного состава. Найдено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных и показана тенденция изменения $\operatorname{tg} \delta$ при увеличении содержания объемистых изоциануратных узлов сетки, вызывающих специфическое поведение при действии переменных механических и электрических полей.

Согласно работе [1], молярная поляризация $P(\omega)$ выражается следующим образом:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = P(\omega) = \frac{4\pi N_A}{3} \left[\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right] \quad (1)$$

Здесь ε – диэлектрическая проницаемость, M – молекулярная масса вещества (в нашем случае – ММ повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки), ω – круговая частота ($\omega = 2\pi f$, где f – частота, выраженная в Гц), N_A – число Авогадро, α_0 – упругая поляризуемость молекулы, μ – собственный дипольный момент молекулы, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, τ – время релаксации, $i = \sqrt{-1}$.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ можно получить из уравнения (1). Как следует из работы [1], он будет равен

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)x}{\varepsilon_1 + \varepsilon_0 x^2}, \quad (2)$$

где ε_0 и ε_1 определяются из условий

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{M}{\rho} &= \frac{4\pi N_A}{3} \alpha_0 \\ \text{и} \quad \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M}{\rho} &= \frac{4\pi N_A}{3} \left[\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right], \end{aligned} \quad (3)$$

а

$$x = \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \omega\tau \quad (4)$$

Согласно [2, 3], выражения (3) можно записать так:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{\sum_i \Delta V_i}{k} = \sum_i R_i = R \quad (5)$$

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{\sum_i \Delta V_i}{k} = \sum_i R_i + \sum_i \Delta P_i = P \quad (6)$$

Здесь R_i – рефракции и инкременты отдельных атомов и групп, R – молярная рефракция, ΔP_i – добавки к рефракциям для вычисления поляризуе-

E-mail: andrey@ineos.ac.ru (Аскадский Андрей Александрович).

мости, P – молярная поляризуемость, $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки, k – коэффициент молекулярной упаковки.

Численные значения R_i и ΔP_i табулированы в работах [2, 3].

Из выражений (5) и (6) следует, что

$$\varepsilon_0 = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}R}{1 - \frac{\rho}{M}R} \quad (7)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}P}{1 - \frac{\rho}{M}P} \quad (8)$$

Подставляя уравнения (7) и (8) в соотношение (2), получаем

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\left(\frac{1 + 2\frac{\rho}{M}P}{1 - \frac{\rho}{M}P} - \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}R}{1 - \frac{\rho}{M}R} \right) x}{\frac{1 + 2\frac{\rho}{M}P}{1 - \frac{\rho}{M}P} + \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}R}{1 - \frac{\rho}{M}R} x^2} \quad (9)$$

На основании (9) и (4) можно записать формулу

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{Ax}{B + Cx^2}, \quad (10)$$

в которой $A = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}P}{1 - \frac{\rho}{M}P} - \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}R}{1 - \frac{\rho}{M}R}$, $B = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}P}{1 - \frac{\rho}{M}P}$,

$$C = \frac{1 + 2\frac{\rho}{M}R}{1 - \frac{\rho}{M}R}, \quad D = \frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2}, \quad x = D\omega\tau.$$

Тогда

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{AD(\omega\tau)}{B + CD^2(\omega\tau)^2} \quad (11)$$

Выражение (11) может быть преобразовано к виду

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A}{\sqrt{BC}} \frac{\omega/\omega_{\max}}{1 + (\omega/\omega_{\max})^2}, \quad (12)$$

где ω_{\max} – частота максимума $\operatorname{tg} \delta$, $\omega_{\max} = (\sqrt{B/C})/(\tau D)$.

Время релаксации τ определяется по соотношению

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT} \quad (13)$$

(τ_0 – предэкспоненциальный множитель, U – энергия активации процесса диэлектрической релаксации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура).

Известно, что дебаевское уравнение (12), в котором A , B , C и D являются константами, не совсем точно передает экспериментальные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты (теоретическая кривая “уже” экспериментальной кривой). Этот недостаток выражения (12) можно скомпенсировать, рассматривая параметры A , B и C как эффективные, которые зависят от частоты. В данном случае уравнение (12) можно записать как

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A(\omega)}{\sqrt{B(\omega)C(\omega)}} \frac{\omega/\omega_{\max}}{1 + (\omega/\omega_{\max})^2} \quad (14)$$

Если $\omega/\omega_{\max} \ll 1$, то, учитывая, что $\omega_{\max}\tau = 1$, получаем

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A(\omega)}{\sqrt{B(\omega)C(\omega)}} \omega\tau \quad (15)$$

При $\omega/\omega_{\max} \gg 1$ имеем

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{A(\omega)}{\sqrt{B(\omega)C(\omega)}} \frac{1}{\omega\tau} \quad (16)$$

В уравнения (15) и (16) нужно подставить значения τ , которые определяются по формуле (13). Входящая в нее энергия активации U складывается из компонентов энергии отдельных атомов и атомных групп. Чтобы найти указанные ком-

Таблица 1. Численные значения величин d_i для отдельных атомов при разных частотах f

Атом	Значения d_i				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
C	-0.77650	-0.58255	-0.31407	-1.95941	-1.31583
O	1.57926	1.80674	2.22513	2.53358	3.24946
H	0.87953	0.80332	0.59074	1.32710	0.90637
N	3.42258	4.43276	3.56456	4.34022	3.23995
F	1.52747	1.24679	1.97541	2.52043	2.08883
S	0.10039	3.24939	-0.27859	0.90188	-1.50601
Cl	4.06076	4.75600	3.68090	4.71854	4.14816

поненты, уравнение (16) удобно представить в виде

$$\operatorname{tg} \delta = e^{\frac{\sum d_i}{100 \frac{i}{M}}} \cdot 10^5 \quad (17)$$

или

$$\ln \operatorname{tg} \delta = 100 \frac{\sum d_i}{M} - 11.513, \quad (18)$$

где d_i – атомные и групповые константы, связанные с энергией межмолекулярного взаимодействия; M – молекулярная масса повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки.

Таким образом, учет реальной частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ происходит через частотные зависимости констант d_i . Однако сначала нужно показать, что действительно соблюдаются условия $\omega/\omega_{\max} \ll 1$ или $\omega/\omega_{\max} \gg 1$. Для этого решим квадратное уравнение (11). Его решение имеет вид

$$(\omega\tau) = \frac{A}{2CD \operatorname{tg} \delta} \pm \sqrt{\left(\frac{A}{2CD \operatorname{tg} \delta}\right)^2 - \frac{B}{CD^2}} \quad (19)$$

Если известен $\operatorname{tg} \delta$, можно найти значения $\omega\tau$. Приведем конкретный пример расчета. Для ПММА при комнатной температуре $\operatorname{tg} \delta = 0.00547$ (на частоте $f = 100$ Гц). Параметры уравнения (10) имеют следующие значения: $A = 0.7498$, $B = 2.9692$, $C = 2.2194$, $D = 1.324$ (физические параметры, входящие в формулы для расчета пара-

метров A, B, C и D , оценены с помощью ЭВМ-программы CHEOPS, “MillionZillion Software Company”, США). Подставляя величины A, B, C и D в уравнение (19), получаем $(\omega\tau)_1 = 46.6317$ и $(\omega\tau)_2 = 0.016286$. На частоте $f = 1000$ Гц при комнатной температуре $\operatorname{tg} \delta = 0.01235$. Тогда $(\omega\tau)_1 = 20.624$ и $(\omega\tau)_2 = 0.037$.

Аналогичные расчеты были проделаны нами для ряда других полярных полимеров, температура стеклования которых существенно удалена от комнатной. При этом, если $(\omega\tau) \ll 1$, то $CD^2(\omega\tau)^2 \ll B$, и выражение (11) преобразуется в формулу

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{AD\omega\tau}{B} \quad (20)$$

Для калибровки метода (нахождения констант d_i) использованы экспериментальные данные по величинам $\operatorname{tg} \delta$, надежно и многократно измеренным на различных частотах для так называемых полимерных стандартов. Полимерными стандартами служили, например, ПЭ, ПП, ПММА, ПК, ПЭТФ и многие другие. Для решения задачи была составлена избыточная система уравнений на основе соотношения (18), решение которой было проведено методом наименьших квадратов. В результате был получен набор значений d_i для каждого атома, а также для специфического межмолекулярного взаимодействия, возникающего из-за наличия в звене отдельных полярных групп, циклов и т.д. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Величины d_i для групп атомов и выделенных структурных особенностей рассматриваемой струк-

Таблица 2. Величины d_i для групп атомов и выделенных структурных особенностей рассматриваемой структуры

Группа	Значения d_i				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
Ароматический цикл	3.34519	1.90102	1.97409	8.72933	7.43053
Алифатический цикл	-0.34436	-1.32105	-0.54683	1.71924	1.04865
Группа C≡N	1.22433	-0.29105	0.25041	2.05772	2.29044
Двойная связь	0.68904	0.02221	0.20939	2.54530	2.86422
Н-связь	-3.07179	-3.42018	-1.64552	-2.32473	0.53993
Двойная связь с кислородом >C=O	2.78958	2.23972	2.31170	4.38634	3.40370
Простая эфирная связь	1.57926	1.80674	2.22513	2.53358	3.24946
С1, <i>мета</i> -замещение	6.94391	6.96755	5.76474	6.30723	4.43655
С1, <i>пара</i> -замещение	2.30991	2.17155	1.90274	3.13923	3.67237
Нафталиновый цикл	0.90462	2.22796	0.38782	-0.56766	-1.12806
Поправка для атома водорода, находящегося в алифатических углеводородах	-0.267	-0.337	-0.219	-0.157	-0.087
Поправка для атома водорода, находящегося в ароматических углеводородах	-0.150	0	-0.047	-0.069	-0.266

туры представлены в табл. 2. Если соединение состоит только из атомов углерода и водорода, то для констант d_i для водорода следует вводить поправки для разных частот в соответствии с двумя последними строчками в табл. 2.

Для оценки величин $\text{tg } \delta$ написана ЭВМ-программа, которая добавлена в существующую программу CHEOPS. При этом проводится анализ структуры, находятся параметры, определяющие d_i для каждого атома, группы атомов или связи в соответствии с приведенными выше таблицами для заданной частоты. Если частота отличается от одной из "базовых" частот, значение каждого параметра, участвующего в расчете, определяется линейной интерполяцией между значениями для соседних частот. Величину $\text{tg } \delta$ можно найти по соотношению (17). Оно справедливо для полярных диэлектриков, для которых эффективный дипольный момент отличается от нуля. В связи с этим рассмотрим возможность расчета $\text{tg } \delta$ для неполярных диэлектриков с использованием той же формулы, но содержащей другие параметры.

Исследование динамических свойств диэлектриков показывает, что в случае неполярных диэлектриков зависимость действительной и мнимой частей ϵ имеет такой же характер, как и в случае полярных диэлектриков. Учтем последнее

с помощью уравнения Лоренц–Лорентца путем предельного перехода в область низких частот.

Рассмотрим оптический аналог формулы Клаузиуса–Моссотти – формулу Лоренц–Лорентца:

$$\Phi_{\text{Л-Л}} = R \quad (21)$$

Здесь $\Phi_{\text{Л-Л}} = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)\rho$, $R = 4\pi\beta/(3M)$, где

$$\beta = \sum_i \frac{e_i^2}{m_i(\omega_i^2 - \omega^2)} \quad (22)$$

$$\omega_i^2 = \kappa_i/m_i \quad (23)$$

(ω_i – собственная частота колебаний i -го заряда) $\Phi_{\text{Л-Л}}$ переходит в $\Phi_{\text{К-М}}$ при $\omega \rightarrow 0$. Этот элементарный переход позволяет, воспользовавшись выражением для β , найти ряд новых соотношений.

В работе [4] получено уравнение для модуля упругости E аморфного полимера, которое в наших обозначениях и для наших целей можно записать следующим образом:

$$\frac{\sum_i \Delta V_i}{E \sum_i \frac{S_i \Delta V_i}{\kappa_i l_i}} = 1 \quad (24)$$

Здесь $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки, складывающийся из объемов отдельных атомов ΔV_i ; S_i – ван-дер-ваальсова поверхность i -го атома, через которую передается давление; $l_i = \Delta V_i/S_i$; κ_i – коэффициент упругости i -й связи.

Если соотношение (22) при $\omega \rightarrow 0$ домножить на выражение (24), то β можно записать как

$$\beta = \alpha/E, \quad (25)$$

где

$$\alpha = \sum_i \frac{e_i^2 \sum_i \Delta V_i}{\kappa_i E \sum_i \frac{S_i \Delta V_i}{\kappa_i l_i}}$$

Величина α представляет собой константу, которая может быть вычислена по формулам (22) и (24).

Рассмотренный выше подход к определению функции Клаузиуса–Моссотти позволяет определить воздействие переменного электрического поля на диэлектрики. Поскольку при действии неоднородного электрического поля внутри диэлектрика возникают пондеромоторные силы, которые приводят к деформации полимерных молекул, зависимость функции Клаузиуса–Моссотти от частоты $\Phi_{К-М}(\omega)$ (вдали от резонансных частот атомов) можно записать как

$$\Phi_{К-М}(\omega) = \text{const}/E(\omega) \quad (26)$$

($E(\omega)$ – динамический модуль упругости, который будем определять обычным путем).

Если сравнить выражение (26) с соответствующей формулой Дебая для поляризации полярных диэлектриков [1], то можно увидеть, что оба выражения формально совпадают. Но если выражение Дебая справедливо только для полярных диэлектриков, то уравнение (26) справедливо как для полярных, так и для неполярных диэлектриков. Появление частотной составляющей связано с поворотно-изомерным движением цепи, а влияние различных физических факторов (например, полярных групп) отразится только на времени ре-

лаксации τ и модулях (упругом E_e и поворотно-изомерном E_r).

Таким образом, можно записать формулу

$$\Phi_{К-М}(\omega) = \frac{\text{const}}{E_r} \left(a + \frac{1}{1 + i\omega\tau_1} \right), \quad (27)$$

где $a = E_r/E_e \ll 1$, τ_1 – время релаксации элементов полимерной цепи под действием пондеромоторных сил.

Константу в выражении (27) определим из условия, что при $\omega \rightarrow \infty$ (к сколь угодно большому значению, но ниже резонансных частот атомов) $\Phi_{К-М} \rightarrow \frac{4\pi N_A}{3M} \alpha_0$. Она будет равна

$$\text{const} = \frac{4\pi N_A}{3M} \alpha_0 E_e,$$

а соотношение (27) окончательно примет вид

$$\Phi_{К-М}(\omega) = \frac{4\pi N_A}{3M} \left(\alpha_0 + \frac{P_{pm}}{1 + i\omega\tau_1} \right) \quad (28)$$

Здесь $P_{pm} = \alpha_0/a$. Выражение (28) имеет такой же вид, что и уравнение Дебая (отличие только в смысле P_{pm} и τ_1). Поэтому все соотношения, рассмотренные ранее для полярных диэлектриков, могут быть применены и для неполярных диэлектриков после замены в них P на P_{pm} и τ на τ_1 соответственно.

В табл. 3 приведены значения расчетных и экспериментальных величин $\text{tg } \delta$ для ряда полярных и неполярных полимеров. Экспериментальные значения $\text{tg } \delta$ были заимствованы из источников [5, 6]. Следует заметить, что экспериментальные значения $\text{tg } \delta$ для каждого полимера не являются постоянными, а попадают в некоторый интервал, составляющий 0.5–1.0 десятичный порядок. Это объясняется тем, что величина $\text{tg } \delta$, зависящая в основном от химического строения полимера, также зависит от метода измерения, влажности, способа приготовления образца (получение пленки из раствора или расплава, температурный режим приготовления, природа используемого растворителя) и т.д. Поэтому соответствие экспериментальных и расчетных данных можно считать удовлетворительным.

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные значения $\text{tg } \delta$ для ряда полимеров*

Полимер	Значения $\text{tg } \delta$				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
Полистирол	0.00017	0.00034	0.00039	0.00020	0.00007
	0.00015	0.00020, 0.00030			
Полиэтилен	0.00024	0.00012	0.00021	0.00015	0.00010
	0.00040	0.00006, 0.00037	0.00025		0.00008, 0.00031
Полипропилен	0.00024	0.00012	0.00021	0.00015	0.00010
	0.00015			0.00015	0.00010
Поли- <i>n</i> -ксилилен	0.00017	0.00034	0.00039	0.00020	0.00007
	0.00020	0.00034	0.00039	0.00020	0.00007
Политетрафторэтилен	0.00095	0.00046	0.00144	0.00474	0.00306
	0.00025	0.00015			
Полиизобутилен	0.00024	0.00012	0.00021	0.00015	0.00010
	0.00040	0.00010			
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	0.00057	0.00038	0.00053	0.00052	0.00147
	0.00056	0.00034	0.00042	0.00042	
Поли- <i>N</i> -винилкарбазол	0.00101	0.00101	0.00145	0.00103	0.00147
	0.00130	0.00090	0.00060	0.00050	0.00040
Поливинилциклогексан	0.00186	0.00119	0.00113	0.00066	0.00018
	0.00150	0.00020			
Полизопрен	0.00282	0.00180	0.00140	0.00140	0.00180
	0.00280	0.00180	0.00140	0.00140	0.00180
Поли- <i>n</i> -гидроксibenзоат	0.00046	0.00048	0.00241	0.00089	0.01040
	0.00289	0.00316	0.00336	0.00348	0.00325
Поливинилбутираль	0.00528	0.00515	0.00893	0.00911	0.00924
	0.00380	0.00400	0.00560	0.00880	0.01240
Полициклогексилметакрилат	0.00226	0.00255	0.00443	0.00150	0.00197
	0.00460	0.00475	0.00600	0.00500	0.00280
Поливинилацетат	0.00488	0.01199	0.02508	0.00416	0.02327
	0.00490	0.00500	0.00520	0.00560	0.00650
Поливинилформаль	0.00388	0.00330	0.01154	0.01993	0.03677
	0.00540	0.01000	0.01540	0.01900	0.01900
Поливинилацеталь	0.00441	0.00397	0.01037	0.01440	0.02072
	0.00650	0.00700	0.01000	0.01400	0.01800
Поли- ϵ -капролактam	0.00463	0.01355	0.02297	0.00686	0.03120
	0.00650	0.01000	0.01400	0.01900	0.02400
Поли-3,4-дихлорстирол	0.00846	0.00647	0.00477	0.00423	0.00420
	0.00850	0.00700	0.00570	0.00500	0.00420
Полигексаметиленадипамид	0.00463	0.01355	0.02297	0.00686	0.03120
	0.00850	0.01250	0.01800	0.02150	0.02500
Полигексаметиленсебацамид	0.00550	0.01379	0.01686	0.00502	0.01275
		0.01500	0.01700	0.02000	0.02100
Полиизобутилметакрилат	0.00673	0.01303	0.01311	0.00272	0.00442
	0.01110	0.00700	0.00500	0.00370	0.00350
Поливинилхлорид	0.03768	0.14787	0.02253	0.02100	0.00878
	0.01300	0.01850	0.02250	0.02100	0.01600

Таблица 3. Окончание

Полимер	Значения tg δ				
	10 ² Гц	10 ³ Гц	10 ⁴ Гц	10 ⁵ Гц	10 ⁶ Гц
Поли- <i>m</i> -хлорстирол	0.01610	0.01204	0.00858	0.00514	0.00256
	0.01570	0.01072	0.00676	0.00410	0.00252
Полихлортрифторэтилен	0.00440	0.00542	0.02229	0.01311	0.00798
	0.02100	0.02700	0.02300	0.01350	0.00820
Поли- <i>o</i> -винилпиридин	0.0124	0.01797	0.01224	0.03718	0.01674
	0.0360	0.04600	0.05600	0.06000	0.05600
Полиэтилметакрилат	0.00596	0.01263	0.01675	0.00319	0.00827
	0.04200	0.02940	0.01850	0.01180	0.00900
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	0.00673	0.01303	0.01311	0.00272	0.00442
	0.0605	0.03600	0.02000	0.01250	0.00800
Полиметилметакрилат	0.00547	0.01235	0.01992	0.00358	0.01290
	0.06050	0.04650	0.03000	0.02000	0.01400
Поли-12-аминододекановая кислота	0.00670	0.01408	0.01183	0.03500	0.00457
	0.0700	0.05000	0.04500	0.03500	
Поли-11-аминоундекановая кислота	0.00645	0.01402	0.01267	0.00375	0.00557
		0.06000			
Поли-4,4'-изопропилиден дифеноксиди(4-фенилен)сульфон	0.00105	0.00112	0.00121	0.00352	0.00351
		0.00080			0.00510
Поли-4,4'-сульфон дифеноксиди(4-фенилен)сульфон	0.00152	0.00245	0.00140	0.01368	0.00604
		0.00240			0.00400
Поли- α -винилнафталин	0.00098	0.00098	0.00067	0.00075	0.00075
		0.00095	0.00067	0.00075	0.00087
Поликарбонат на основе бисфенола А	0.00086	0.00080	0.00234	0.00126	0.00595
		0.00110	0.00210	0.00490	0.01000
Полиимид Ultem	0.00073	0.00094	0.00258	0.00093	0.00449
		0.00130			
Политетраметилентерефталат	0.00141	0.00210	0.00630	0.00167	0.01147
		0.00200			
Полидихлор- <i>n</i> -ксилилен	0.00440	0.00802	0.00400	0.00420	0.00468
		0.00300			0.00200
Полиэтилентерефталат	0.00104	0.00158	0.00654	0.00172	0.01913
		0.00500			0.01600
Полихлор- <i>n</i> -ксилилен	0.00201	0.00244	0.00191	0.00163	0.00208
		0.01900			0.01300
Полиакрилонитрил	0.11381	0.08546	0.06333	0.04828	0.03318
		0.08500			0.03300
Полиэфирэфиркетон	0.00039	0.00029	0.00117	0.00076	0.00500
			0.00200		
Поли[окси(2,6-диметил-1,4-фенилен)]	0.00120	0.00095	0.00208	0.00175	0.00475
					0.00090
Полигексаметиленазеламид	0.00532	0.01374	0.01800	0.00536	0.01540
					0.02000
Найлон-6,12	0.00586	0.01388	0.01507	0.00447	0.00921
					0.02000

* В числителе приведены расчетные данные, а в знаменателе – экспериментальные.

Таблица 4. Результаты расчетов $\text{tg } \delta$ для структур I–IV

Структура	Значения $\text{tg } \delta$					M
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц	
I	0.00095	0.00152	0.00798	0.00556	0.08687	149
II	0.02427	0.04449	0.04071	0.02838	0.03503	58
III	0.01038	0.02608	0.01530	0.02030	0.01903	292
IV	0.02350	0.05850	0.02063	0.0152	0.11546	541

РАСЧЕТ ВЕЛИЧИН $\text{tg } \delta$
ДЛЯ ПОЛИУРЕТАН-ИЗОЦИАНУРАТНЫХ
СЕТОК

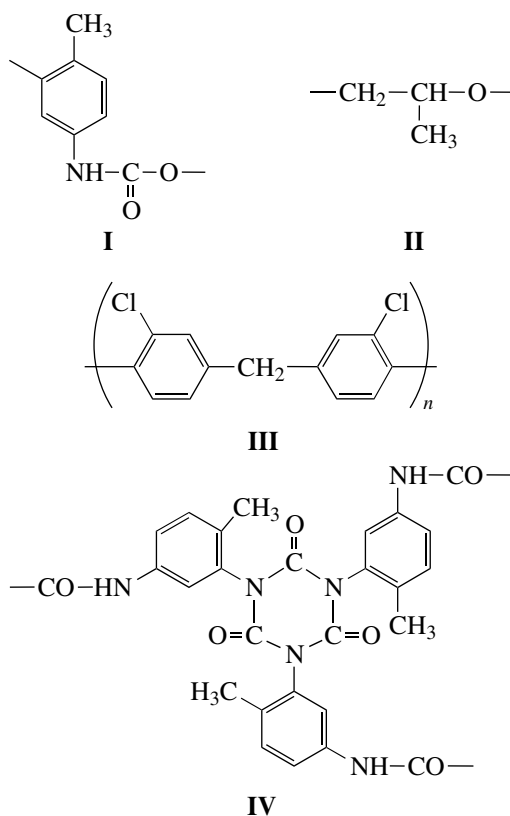
Для сополимеров уравнение (18) приобретает вид

$$\ln \text{tg } \delta = \frac{\sum_{n=1}^{n=k} \alpha_i M_i \ln(10^5 \text{tg } \delta_i)}{\sum_{n=1}^{n=k} \alpha_i M_i} - 11.513, \quad (29)$$

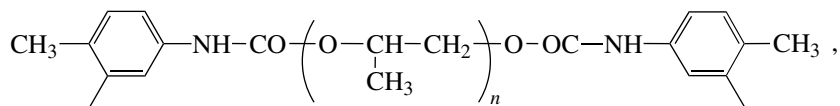
где α_i – мольная доля i -го компонента, M_i – молекулярная масса i -го компонента, $\text{tg } \delta_i$ – тангенс угла диэлектрических потерь i -го компонента, k – количество компонентов.

В нашем случае полиуретан-изоциануратные полимеры содержат следующие компоненты: олигоэфирдиизоцианат, 2,4-толуилендиизоцианат и ароматический диамин – куралон. Для каждого из них были рассчитаны величины $\text{tg } \delta$ с помощью программы SNEOPS, в которую была добавлена соответствующая опция. В результате получены данные, представленные в табл. 4.

Анализируемые структуры показаны ниже.



Расчет проводили следующим образом. Сначала был оценен $\text{tg } \delta$ для структуры А



которая содержит 2 моля структуры I и 38 молей структуры II. Тогда мольная доля структуры I $\alpha_1 = 0.05$, а мольная доля структуры II

$\alpha_{II} = 0.95$. Согласно уравнению (29) величина $\ln \text{tg } \delta$ для структуры А на частоте 10^3 Гц будет равна

$$\ln \text{tg } \delta = \frac{0.05 \times 149 \times \ln 152 + 0.95 \times 58 \times \ln 4449}{0.05 \times 149 + 0.95 \times 58} - 11.513$$

и, следовательно, $(\text{tg } \delta)_A = 0.0298$.

Таблица 5. Результаты расчетов $\operatorname{tg} \delta$ для системы ПИЦ–ПУ

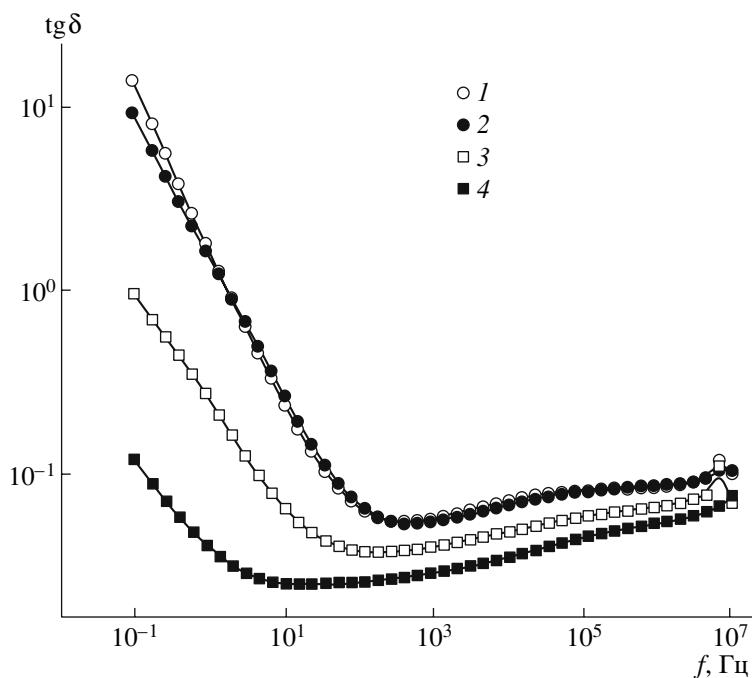
Содержание ПУ, мол. %	Значения $\operatorname{tg} \delta$				
	10^2 Гц	10^3 Гц	10^4 Гц	10^5 Гц	10^6 Гц
100	0.0158	0.0294	0.0311	0.0230	0.0365
25	0.0186	0.0385	0.0300	0.0198	0.0570
50	0.0178	0.0355	0.0304	0.0208	0.0501
75	0.0168	0.0322	0.0293	0.0218	0.0522
85	0.0191	0.0397	0.0299	0.0194	0.0616

ММ остатка олигодиизоцианата (**ОЭЦ**) равна $M_A = 149 \times 2 + 58 \times 38 = 2502$. Для получения пленки, содержащей только полиуретан, брали 0.9453 г ОЭЦ и 0.0969 г куралона. Тогда количество молей ОЭЦ равно 0.000377818, а количество молей куралона – 0.000331849. Мольная доля ОЭЦ $\alpha_A = 0.532$, куралона $\alpha_{\text{ПЦ}} = 0.468$. С этими данными и данными табл. 4 по уравнению (29) для полиуретана (при $f = 10^3$ Гц) получаем $(\operatorname{tg} \delta)_{\text{ПУ}} = 0.0294$.

Для системы, содержащей как полиуретан, так и полиизоцианурат, расчет усложняется. Рассмотрим пример, когда в системе находится 50% полиуретана и 50% полиизоцианурата. Исходные данные для изоциануратного цикла (структура

IV) приведены в табл. 4. Количество молей структуры IV равно $0.2635/541 = 0.00048706$; количество молей структуры А составляет $0.2635/2502 = 0.00010503$. Тогда мольная доля структуры IV $\alpha_{\text{IV}} = 0.822$, мольная доля структуры А $\alpha_A = 0.178$. Величина $\operatorname{tg} \delta$ для полиизоцианурата (**ПИЦ**), рассчитанная из этих данных по уравнению (29), составляет $\operatorname{tg} \delta_{\text{ПИЦ}} = 0.04174$.

Для системы, содержащей 50 мол. % полиуретана и 50 мол. % полиизоцианурата, найденная аналогичным образом величина $\operatorname{tg} \delta$ будет равна $\operatorname{tg} \delta_{\text{ПИЦ+ПУ}} = 0.0355$. Следует заметить, что это значение хорошо совпадает с экспериментальным.

**Рис. 1.** Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь полиуретан-полиизоциануратных пленок от частоты. Содержание ПУ в пленке 100 (1), 75 (2), 50 (3) и 25 мол. % (4).

Таким же образом были рассчитаны все величины $\text{tg}\delta$ при разных частотах для всех четырех исследованных систем (пленок), содержащих различные соотношения полиуретана и полиизоцианурата. Полученные данные сведены в табл. 5.

Измерения $\text{tg}\delta$ проводили на пленочных образцах толщиной 130–140 мкм. На пленки наносили электроды с двух сторон распылением алюминия на вакуумной установке ВИТ-2, диаметр рабочего электрода 14 мм. Вокруг него с помощью специальной маски наносили охранный электрод в виде кольца с внутренним диаметром 16 мм и наружным 20 мм. Измерения выполняли на установке BDS-40 фирмы “Nova Control” (Германия) в интервале частот 10^{-1} – 10^7 Гц. Результаты представлены на рис. 1.

Сравнивая полученные данные с экспериментальными значениями $\text{tg}\delta$ (рис. 1), можно заметить, что как по порядку величины, так и по численным значениям они близки.

В целом, чем больше содержание полиизоцианурата в образцах, тем величина $\text{tg}\delta$ становится меньше. Это коррелирует с результатом динамических механических измерений [7, 8], согласно

которым упругое поведение (малые механические потери) наилучшим образом проявляется для полиизоциануратных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Debye P.* Polar Molecules. New York: Dover Publications, 1945.
2. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.
3. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Int. Sci. Publ., 2003.
4. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
5. *Bicerano J.* Prediction of Polymer Properties. New York: Marcel Dekker, 1995.
6. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
7. *Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 763.
8. *Аскадский А.А., Голенева Л.М.* // Каучук и резина. 2005. № 2. С. 21.

A Calculation Scheme for Estimation of Dielectric Loss Factors in Polymers

**A. A. Askadskii, Yu. I. Matveev, G. L. Slabkaya,
L. V. Luchkina, O. V. Kovriga, and A. I. Ioffe**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: andrey@ineos.ac.ru

Abstract—For the quantitative estimation of dielectric loss tangent $\text{tan}\delta$ in linear and network polymers, the calculation scheme based on the Debye theory is proposed. The calculation is performed for both polar and non-polar dielectrics in a wide frequency interval ranging from 10^2 to 10^6 Hz. This calculation requires knowledge of only the chemical structure of a repeating unit in a linear polymer or a repeating fragment in a polymer network. Experiments on the estimation of frequency dependences of $\text{tan}\delta$ are conducted for polymer networks based on poly(urethanes) and poly(isocyanurates) of different compositions. A fair correlation between calculation and experimental data is obtained. It has been shown that $\text{tan}\delta$ tends to change with the increasing content of bulky isocyanurate network junctions that are responsible for the specific behavior of the system under the action of alternating mechanical and electric fields.

УДК 541.64:536.2

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ. МОДЕЛЬ

© 2008 г. А. В. Марков

Белорусский государственный технологический университет
220050 Минск, ул. Свердлова, 13а

Поступила в редакцию 01.03.2007 г.
Принята в печать 22.10.2007 г.

Предложен метод расчета коэффициента теплопроводности полимеров, наполненных дисперсными частицами. Модель основана на определении средней толщины полимерной прослойки между частицами, имеющими статистическое распределение в пространстве. Она позволяет учитывать влияние размера частиц, взаимодействие компонентов и их свойства при изготовлении материала методом экструзии.

ВВЕДЕНИЕ

Теплофизические свойства наполненных полимеров играют важную роль как в процессах переработки термопластов, так и при эксплуатации готовых изделий. При этом для твердых тел особенно важна их теплопроводность как один из способов переноса тепла.

Коэффициенты теплопроводности термо- и реактопластов, используемых в качестве корпусов, защитных кожухов, оснований и т.п. в электротехнике, машиностроении и других отраслях промышленности, очень малы (от 0.15 до 0.5 Вт/мК). Это приводит к плохому отводу тепла, нежелательному перегреву ответственных деталей и их преждевременному отказу. Необходимых показателей теплофизических свойств материала можно достичь при добавлении в полимер частиц с высокой теплопроводностью.

Исходя из анализа работ, посвященных изучению свойств наполненных полимеров, можно выделить следующие факторы, влияющие на теплопроводность материала.

1. Теплопроводность материала частиц наполнителя и их микроструктура; объемное содержание наполнителя; контактное термическое сопротивление между частицами [1–4].

2. Взаимодействие между частицами и полимером [5, 6, 8].

3. Теплофизические свойства матричного полимера [1, 7, 8].

4. Распределение частиц в объеме матрицы; технологический процесс изготовления [9, 10].

5. Условия эксплуатации [10, 11].

Наряду с экспериментальными исследованиями существует множество теоретических моделей, на основании которых можно оценить коэффициент теплопроводности наполненного материала.

Известны теоретические зависимости для расчета коэффициента теплопроводности наполненной системы λ_c , полученные суперпозицией проводимости полимера и наполнителя,

$$\lambda_c = \lambda_f v_f + \lambda_m (1 - v_f) \quad (1)$$

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{v_f}{\lambda_f} + \frac{1 - v_f}{\lambda_m} \quad (2)$$

$$\lambda_c = \lambda_f^{v_f} \lambda_m^{(1 - v_f)} \quad (3)$$

$$1 - v_f = \frac{\lambda_m - \lambda_c}{\lambda_f - \lambda_m} \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{1/3} \quad [12], \quad (4)$$

где v_f – объемное содержание наполнителя, λ_f – коэффициент теплопроводности наполнителя, λ_m – коэффициент теплопроводности матрицы.

Однако они дают большую погрешность по сравнению с экспериментом, поскольку учитыва-

E-mail: zuanlun@yahoo.com (Марков Александр Владимирович).

ют только теплопроводность компонентов и их объемное содержание [3].

Для расчета теплопроводности наполненной системы с концентрацией наполнителя F ($0 < v_f < F$) также предложена зависимость [8]

$$\lg \lambda_c = \lg \lambda_m + (\lg \lambda_f - \lg \lambda_m) \left(\frac{v_f}{F} \right)^N \quad (5)$$

(N – эмпирический коэффициент).

При допущении, что сферические частицы наполнителя окружены матричным полимером и между компонентами отсутствует взаимодействие, расчет λ_c при низких значениях объемного содержания наполнителя предлагалось проводить по формуле [13]

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{\lambda_f + 2\lambda_m + 2v_f(\lambda_f - \lambda_m)}{\lambda_f + 2\lambda_m - v_f(\lambda_f - \lambda_m)} \quad (6)$$

Для определения теплопроводности двухфазной твердой композиции Cheng и Vachon [14] модифицировали и развили модель Tsao [15]. В отличие от модели Tsao их теория не требует знания функции распределения дискретной фазы. Уравнение для коэффициента теплопроводности имеет вид

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1-B}{\lambda_m} + \frac{1}{\{CD[\lambda_m + BD]\}^{1/2}} \times \ln \frac{[\lambda_m + BD]^{1/2} + 0.5B[CD]^{1/2}}{[\lambda_m + BD]^{1/2} - 0.5B[CD]^{1/2}} \quad (7)$$

Здесь $B = \left(\frac{3v_f}{2}\right)^{1/2}$ и $C = -4\left(\frac{2}{3v_f}\right)^{1/2}$, $D = \lambda_f - \lambda_m$.

Okamoto и Ishida [16] дополнили эту модель, приняв выражение для объемной фракции наполнителя в следующей форме:

$$v_f = B^2 v_{\max}^d,$$

где v_{\max}^d отражает дисперсность и форму частиц наполнителя.

По аналогии с электрической проводимостью Russel [17] для определения коэффициента теплопроводности использовал соотношение

$$\lambda_c = \lambda_m \left[\frac{v_f^{2/3} + \frac{\lambda_m}{\lambda_f}(1 - v_f^{2/3})}{v_f^{2/3} - v_f + \frac{\lambda_m}{\lambda_f}(1 + v_f - v_f^{2/3})} \right] \quad (8)$$

В работах Lewis, Nielsen [18] и Hamilton [19] рассмотрен случай, в котором при расчете теплопроводности учитываются размер частиц наполнителя и их форма:

$$\lambda_c = \frac{1 + A^* B^* v_f}{1 - B^* \psi v_f} \quad (9)$$

Здесь

$$B^* = \frac{\lambda_f/\lambda_m - 1}{\lambda_f/\lambda_m + A^*}, \quad \psi = 1 + \frac{v_f(1 - \phi_m)}{\phi_m}$$

(A^* и ϕ_m – коэффициенты, зависящие от размера и формы частиц наполнителя).

Для частиц наполнителя сферической формы выражение для коэффициента теплопроводности получено в виде [20]

$$\lambda_c = \lambda_m \left[1 - \frac{a^2 \pi}{4} + \frac{a \pi p}{2} \left(1 - \frac{p}{a} \ln \left(1 + \frac{p}{a} \right) \right) \right], \quad (10)$$

где $p = \frac{\lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f}$, $a = \left(\frac{6v_f}{\pi}\right)^{1/3}$.

Agari и Uno модифицировали модель Максвелла, принимая, что частицы наполнителя образуют в матричном полимере проводящие каналы с некоторой вероятностью P [21, 22]. Согласно этой теории, коэффициент теплопроводности рассчитывается по уравнению

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{\lambda_f + 2\lambda_m + 2(1-P)(\lambda_f - \lambda_m)}{\lambda_f + 2\lambda_m - P(\lambda_f - \lambda_m)} + v_f P c^2 \lambda_f \quad (11)$$

Здесь

$$P = (v_f)^{(v_f)^{-2/3}}, \quad (12)$$

c^2 – поверхность поперечного сечения проводящих каналов, а $v_f = 3c^2 - 2c^3$ [22].

В работе [23] авторы на основе уравнений (1) и (2) получили новую модель для определения теплопроводности смеси, состоящей более чем из двух фаз:

$$\lg \lambda_c = v_f [P^* - \lg(C_1 \lambda_1)] - \lg(C_1 \lambda_1), \quad (13)$$

где $P^* = X_2 C_2 \lg \lambda_2 + X_3 C_3 \lg \lambda_3 + \dots$; C_i – фактор, учитывающий образование проводящих каналов в матрице; X_i – соотношение частиц наполнителя в смеси.

В настоящей работе предлагается новый способ определения коэффициента теплопроводности наполненного материала с учетом следующих факторов: объемного содержания компонентов и их собственной теплопроводности, среднего значения размера (диаметра) частиц наполнителя, взаимодействия между матрицей и наполнителем и между частицами наполнителя.

Кроме того, в модели используется статистическое распределение частиц наполнителя в полимерной матрице при смешении компонентов в двухшнековом экструдере.

МОДЕЛЬ

В зависимости от содержания наполнителя и распределения частиц в полимерной матрице рассматривалось два подхода для описания теплопередачи в выбранной системе (рис. 1): между частицами находится полимерный слой определенной толщины (сечение I–I); частицы имеют непосредственный контакт друг с другом (сечение II–II). В этом случае общее термическое сопротивление χ_0 материала можно представить в виде

$$\chi_0 = \chi_m v_m^0 + \chi_f v_f^0, \quad (14)$$

где χ_m – термическое сопротивление полимерной матрицы; v_m^0 – эквивалентное объемное содержание матрицы, зависящее от среднестатистической толщины полимерной прослойки между частицами; χ_f – термическое сопротивление проводящих каналов, зависящее от термического сопротивления самих частиц наполнителя и контактных сопротивлений между частицами; v_f^0 – эквивалентное объемное содержание наполните-

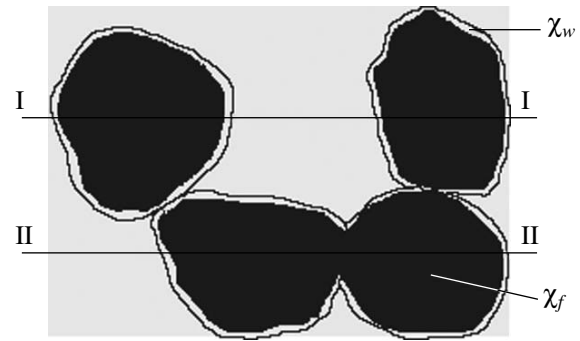


Рис. 1. Схема теплопроводности в наполненном материале. Пояснения в тексте.

ля; χ_w – термическое сопротивление граничного слоя. Параметр χ_w выражается в уравнении (14) неявно через термодинамическое взаимодействие между компонентами.

При определении упомянутых выше величин принималось, что частицы наполнителя смешиваются с расплавом полимера в результате сдвиговых деформаций при экструзии. При этом важно определить распределение частиц в объеме полимера, которое зависит от величины деформации, реологических свойств компонентов и характера взаимодействия между фазами. Рассмотрим поочередно факторы, влияющие на перенос тепла в наполненном материале, которые учитывались при разработке модели.

Теплопроводность дисперсного наполнителя

Общее термическое сопротивление дисперсного наполнителя определяется суммой термического сопротивления самих частиц наполнителя χ_{f1} и контактных термических сопротивлений между соприкасающимися частицами χ_{f2} (сечение II–II):

$$\chi_f v_f^0 = \chi_{f1}(v_f) + \chi_{f2}(v_f) \quad (15)$$

Контактное сопротивление в свою очередь зависит от природы и свойств частиц наполнителя, а также от приложенного давления [24, 25]:

$$\chi_{f2} = \frac{\pi \chi_f}{3 v_f^3 \sqrt{\frac{6 \pi p_f (1 - \mu^2)}{E}}} \quad (16)$$

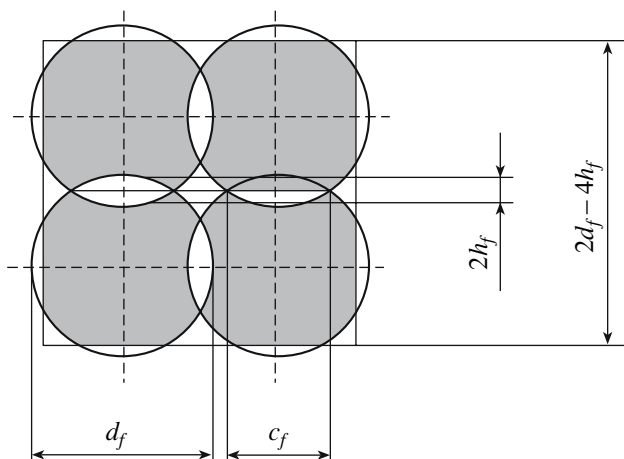


Рис. 2. Деформация частиц наполнителя под действием давления.

Здесь E – модуль упругости материала наполнителя, μ – коэффициент Пуассона, p_f – давление между частицами, χ_f – термическое сопротивление частиц наполнителя.

Для определения вероятности P образования проводящих каналов в смеси со статистическим распределением сферических частиц воспользуемся отношением (12), полученным в работе [22]. На основании уравнения (12) выражение (16) можно записать в виде

$$\chi_{f2} = \frac{\chi_f \pi P}{3v_f^3 \sqrt{\frac{6\pi p_f (1 - \mu^2)}{E}}} \quad (17)$$

Тогда термическое сопротивление частиц, между которыми контакт отсутствует, вычисляется как

$$\chi_{f1} = \frac{\chi_f (1 - P)}{v_f} \quad (18)$$

Контактное сопротивление зависит от радиуса контактной поверхности c_f , который можно определить при допущении, что диаметр и механические свойства соприкасающихся частиц одинаковы, по формуле [25]

$$c_f = \frac{d}{4} \sqrt[3]{\frac{6\pi p_f (1 - \mu^2)}{E}} \quad (19)$$

Очевидно, что контактное термическое сопротивление порошкообразного наполнителя зави-

сит от давления. Для оценки этого фактора рассмотрим элементарную ячейку, заполненную частицами наполнителя. При приложении давления плотность порошка изменяется от насыпной до плотности монолитного материала. Предположим, что после достижения минимального давления прессования происходит деформирование частиц наполнителя и увеличение радиуса контактной поверхности c_f . Это приводит к уменьшению расстояния между частицами на $2h_f$, уменьшению объема ячейки и соответственно к увеличению степени ее заполнения. Для простой кубической упаковки (рис. 2) объемная степень заполнения в случае контакта частиц (при высоких степенях заполнения и неоднородности распределения частиц наполнителя в объеме матрицы) выражается в виде

$$v_f = \frac{4}{3} \frac{\pi d_f^3}{(2d_f - 4h_f)^3}, \quad (20)$$

где

$$h_f = r_f - \frac{1}{2} \sqrt{4r_f^2 - c_f^2}, \quad (21)$$

d_f – средний диаметр частицы ($r_f = 0.5d_f$), c_f – радиус контактной поверхности.

Из формулы (20) видно, что при отсутствии контактной поверхности между частицами ($c_f = 0$) предельная степень заполнения элементарной ячейки равна $\pi/6$. Совместное решение уравнений (17) и (20) позволяет оценить контактное термическое сопротивление дисперсного наполнителя в зависимости от приложенного давления.

Межфазное равновесие при сдвиге

Рассмотрим элементарный объем наполненного полимера. Известно, что конечный размер выделенного элемента при сдвиге обуславливается межфазным равновесием между процессами фрагментации и коалесценции и описывается двумя безразмерными параметрами: критерием Вебера $W_{E, cr}$, с одной стороны, и отношением вязкостей фаз k – с другой. Эти параметры выражаются следующим образом:

$$W_{E, cr} = \frac{\eta_m R_{cr} \dot{\gamma}}{\delta_{SL}} \quad (22)$$

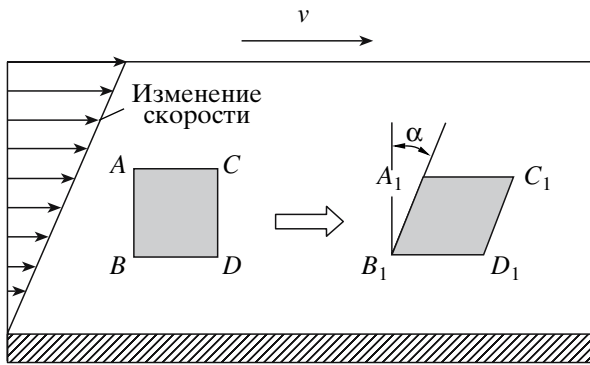


Рис. 3. Сдвиг между параллельными пластинами [27].

$$k = \frac{\eta_f}{\eta_m} \quad (23)$$

Здесь $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, η_m, η_f – вязкость матрицы и дисперсной фазы, R_{cr} – размер элемента, δ_{SL} – поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Для определения конечного размера дисперсной частицы при экструзионном смешении использовано эмпирическое соотношение [26]

$$d_f = \frac{\delta_{SL} F(k)}{\dot{\gamma} \eta_m} \quad (24)$$

($F(k)$ – функция, которая зависит от вязкости матрицы и дисперсной фазы).

Сдвиговое деформирование полимера, наполненного твердыми частицами, приводит к уменьшению толщины полимерной прослойки, а также к распаду существующих агломератов дисперсного наполнителя. По достижении определенного значения деформации сдвига размер частиц наполнителя остается постоянной величиной, в среднем он равен d_f .

Толщина полимерной прослойки как следствие сдвиговых деформаций в червячном экструдере

Процесс смешения в червячном экструдере может рассматриваться как течение, при котором происходит сдвиговая деформация выбранного элемента между двумя параллельными пластинами [27] (рис. 3). Элемент $ABCD$ деформируется в

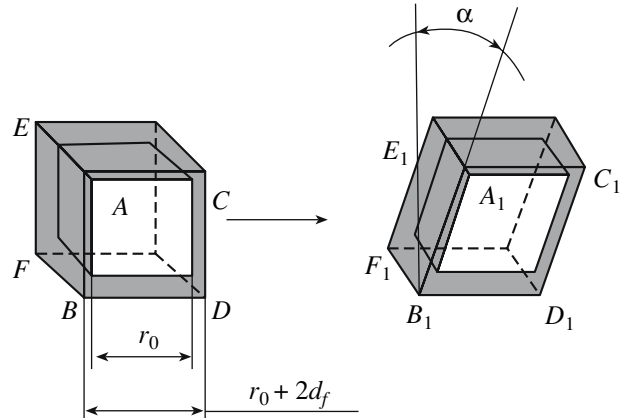


Рис. 4. Сдвиг кубического элемента полимера, покрытого частицами наполнителя.

элемент $A_1B_1C_1D_1$ в результате того, что скорость вдоль AC больше, чем вдоль BD .

Принимая, что выделенный элемент полимера полностью покрыт частицами наполнителя (рис. 4), объемное содержание наполнителя (для элемента, имеющего форму куба) можно определить по формуле

$$v_f = 1 - \frac{r^3}{(r + 2d_f)^3} \quad (25)$$

Толщина полимерной прослойки r в зависимости от среднего значения накопленного сдвига $\dot{\gamma}$ определяется следующим образом [28]:

$$r = \frac{r_0}{\dot{\gamma} v_f} \quad (26)$$

Толщина прослойки полимера зависит от вязкости компонентов. Тогда соотношение (26) можно представить в виде

$$r = \frac{r_0}{\dot{\gamma} v_f} = \frac{r_0 \eta_f}{v_f \dot{\gamma} \eta_m} \quad (27)$$

Статистическое распределение частиц

Если учесть, что расстояние между частицами наполнителя r в материале со статическим распределением – случайная величина, как это предполагалось в работах [29, 30], а диаметр частиц наполнителя различен, то характерный размер элементарной полимерной ячейки ζ (рис. 5) также является случайной величиной. При этом $\zeta = \xi_1 + \xi_2 + r$. Здесь ξ_1 и ξ_2 – половины длины

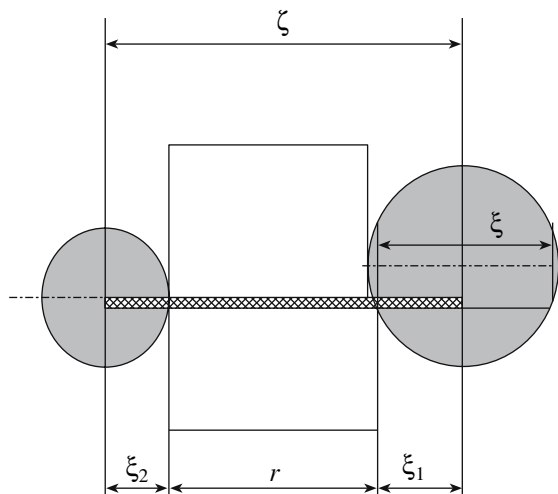


Рис. 5. Схема элементарной ячейки.

хорд, проведенных через частицы. Объемное содержание матрицы v_m^0 тогда можно определить как

$$v_m^0 = \frac{r}{\xi} = \frac{r}{\xi_1 + \xi_2 + r} \quad (28)$$

Вычисление объемного содержания матрицы в данном случае сводится к вычислению математического ожидания диаметра частиц наполнителя и может быть выполнено, если известна плотность их распределения. В данном случае соотношение (28) будет таким:

$$v_m^0 = \frac{r}{r + \langle d_f \rangle} \quad (29)$$

Совместно решая уравнения (22)–(24), (27) и (29), получим формулу для определения v_m^0

$$v_m^0 = \frac{r}{r_0} = \eta_m \frac{d_f \dot{\gamma}}{\delta_{SL} v_f \gamma} \quad (30)$$

Общее уравнение для определения термического сопротивления на основании зависимостей (14), (17), (18) и (30) принимает вид

$$\chi_0 = \chi_m \eta_m \frac{d_f \dot{\gamma} (1 - P)}{\delta_{SL} v_f \gamma} + \chi_{f1} + \chi_{f2}, \quad (31)$$

соответственно теплопроводность равна

$$\lambda_0 = (\chi_0)^{-1} \quad (32)$$

Взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей

Как видно из выражения (31), межфазное поверхностное натяжение δ_{SL} на границе полимер–наполнитель характеризует смачиваемость наполнителя расплавом полимера и является фактором, который определяет толщину граничного слоя и соответственно влияет на коэффициент теплопроводности материала [31, 32]. С точки зрения термодинамики, межфазное поверхностное натяжение δ_{SL} и угол смачивания θ характеризуют взаимодействие двух систем и зависят от поверхностных натяжений компонентов наполнитель–воздух (δ_{SV}) и полимер–воздух (δ_{LV}) [33]

$$\delta_{LV} \cos \theta = \delta_{SV} - \delta_{SL} \quad (33)$$

Для сыпучих материалов угол смачивания θ можно рассчитать по уравнению Уошбурна [34]

$$K \delta_{LV} \cos \theta = \frac{\eta_L M_p^2}{\rho_L t_p}, \quad (34)$$

где K – константа пористости (или капиллярная константа), η_L – вязкость жидкости, ρ_L – плотность жидкости, M_p – масса жидкости, проникшей в капиллярную систему с течением времени t_p .

Расчет межфазного поверхностного натяжения на границе полимер–наполнитель при известных значениях поверхностного натяжения компонентов δ_{LV} и δ_{SV} сводится к уравнению [35–37]

$$\delta_{SL} = \delta_{LV} + \delta_{SV} - 2 \sqrt{\delta_{LV} \delta_{SV}} e^{-\beta(\delta_{LV} - \delta_{SV})^2}, \quad (35)$$

в котором β – экспериментальная константа, определенная Нойманном и равная $1.247 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{мДж}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исследовали термопластичные материалы, наполненные дисперсными частицами. В качестве матричного полимера использовали ПА-6 (Ultramid B3, BASF), в качестве наполнителей – оксид алюминия (фирмы ALCOA CL 4400) и частицы меди (Cubrotec 5000 фирмы “Schlenk”). Средний размер частиц оксида алюминия составлял ~6.8 мкм, удельная поверхность по BET – 0.6 м²/г. Частицы медного наполнителя имеют форму пластинок со средним размером ~45 мкм.

Изготовление образцов

Дисперсный наполнитель дозировали в двухшнековый экструдер, где происходило его смешение с матричным полимером при следующих режимах: температура расплава 280°C, производительность экструдера 7 кг/ч, скорость сдвига 800–900 с⁻¹. Экструдированные стренги измельчали в гранулы размером 3–5 мм. Из полученных гранул изготавливали пластины 50 × 50 × 2 мм методом литья под давлением. Содержание наполнителя варьировали от 5 до 60 об. %.

Измерения

Поверхностное натяжение расплава полимера. Поверхностное натяжение полиамида определяли методом неподвижной капли [37, 38]. Исследовали форму капли расплава, лежащей на твердой несмачиваемой (плохо смачиваемой) подложке. В зависимости от контура капли, разности плотности газовой и жидкой фаз вычисляли поверхностное натяжение расплава полимера при 280°C.

Поверхностное натяжение дисперсного наполнителя. Измерения осуществляли капиллярным методом (рис. 6). Наполнитель предварительно высушивали и засыпали в специальные стеклянные колбы, вместо дна у которых был установлен стеклянный фильтр. При этом жидкость могла свободно подниматься вверх, а наполнитель оставаться в колбе и не просыпаться.

При контакте с наполнителем жидкость в результате капиллярного эффекта проникала внутрь, что приводило к увеличению массы, которую измеряли через промежуток времени (с интервалом в 1 с). Согласно теории Уошбурна, определяли капиллярную константу и краевой угол смачивания по уравнению (34).

Применяемые жидкости и характеристики их свойств приведены в табл. 1.

Сдвиговая вязкость расплава полимера. Измерения сдвиговой вязкости расплава полимера проводили с помощью капиллярного вискозиметра при 260 и 280°C в интервале скорости сдвига 20–10⁴ с⁻¹.

Измерения коэффициента теплопроводности. Принцип измерения основан на определении температуры в образце после выделения определен-

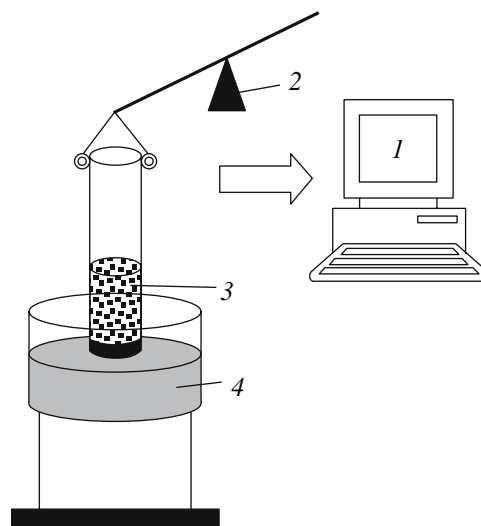


Рис. 6. Схема измерения поверхностного натяжения наполнителя: 1 – компьютер, 2 – электрические весы, 3 – дисперсный наполнитель, 4 – сосуд с тестируемой жидкостью.

ного количества теплоты от нагревательного элемента, изготовленного в виде тонкой пластинки (Hot-Disk-метод) [39, 40].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхностное натяжение дисперсного наполнителя

Капиллярную константу определяли при использовании N-гексана. При этом допускалось, что происходит полное смачивание наполнителя и краевой угол смачивания равен нулю ($\cos\theta = 1$). Средние значения поверхностного натяжения порошков находили по экспериментальным зависимостям изменения квадрата массы M_p^2 жидкости,

Таблица 1. Характеристики жидкостей, используемых для эксперимента

Жидкость	Вязкость, мПа с	Плотность, г/см ³	Поверхностное натяжение, мН/м
N-гексан	0.308	0.6603	18.43
Вода	1.002	0.9982	72.75
Формамид	3.81	1.1334	58.2
Дийодметан	2.76	3.3254	50.8
ДМСО	2.15	1.1014	44
Бензол	6.44	1.0419	39
ДМФА	0.899	0.9487	37.2

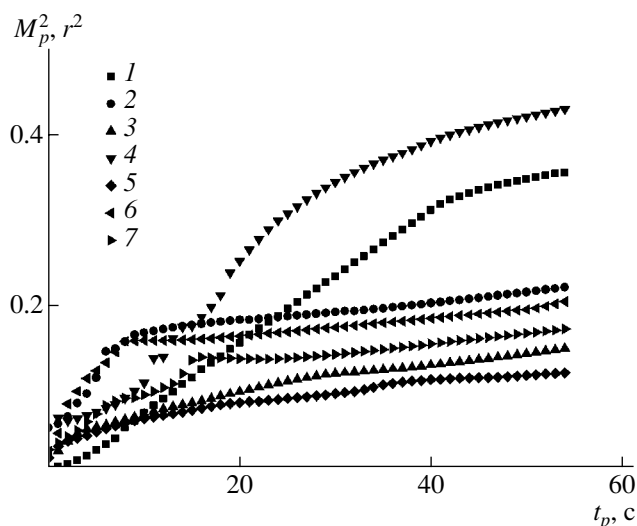


Рис. 7. Экспериментальные зависимости M_p^2 от t для оксида алюминия: 1 – гексан, 2 – вода, 3 – формамид, 4 – диiodметан, 5 – бензанол, 6 – ДМФА, 7 – ДМСО.

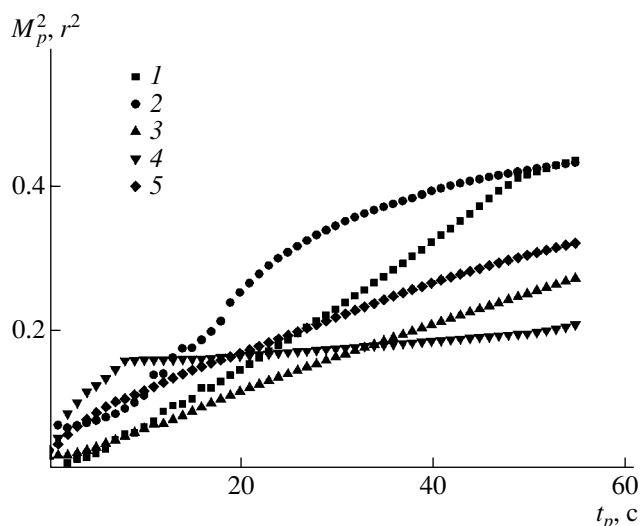


Рис. 8. Экспериментальные зависимости M_p^2 от t для медного наполнителя: 1 – гексан, 2 – диiodметан, 3 – бензанол, 4 – ДМФА, 5 – ДМСО.

проникшей в порошок, с течением времени t_p (рис. 7, 8), согласно методике [34–36], с использованием соотношения (34).

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз полимер–наполнитель вычисляли по соотношению (35). Результаты приведены в табл. 2 (для полиамида 6 принимали поверхностное натяжение при 280°C, равное 37.9 мН/м).

Теплопроводность

Теплопроводность порошков. Коэффициенты теплопроводности чистого наполнителя определяли по уравнению (15). На рис. 9 представлена рассчитанная зависимость теплопроводности порошкового наполнителя от приложенного давления.

С ростом давления увеличивается контактная поверхность частиц из-за возникающих деформаций,

что ведет к уменьшению переходного сопротивления и соответственно к увеличению коэффициента теплопроводности.

При изготовлении исследуемых образцов методом литья под давлением максимальное давление в полости формы составляло 60 МПа. Согласно уравнению (15), теплопроводность для дисперсного наполнителя максимально составляет ~16.5 Вт/мК для оксида алюминия и ~251 Вт/мК для меди вместо соответственно 30 и 350 Вт/мК, взятых из справочной литературы для тех же монолитных материалов. Значения теплопроводности 16.5 и 251 Вт/мК использовали для дальнейших вычислений.

Определение теплопроводности смесей. Как упоминалось выше, предлагаемая модель основана на определении средней толщины полимерного слоя между частицами. На рис. 10 приведена теоретическая зависимость средней толщины полимерной прослойки между частицами от содержания наполнителя, рассчитанная с учетом вязкости матричного полимера, диаметра частиц наполнителя и поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

На рис. 11 представлены результаты расчетов коэффициентов теплопроводности наполненного полиамида в зависимости от объемного содержания наполнителя по сравнению с другими моделя-

Таблица 2. Поверхностное натяжение порошков

Модель	Поверхностное натяжение на границе с воздухом/полимером, мН/м	
	оксид алюминия	медь
Нойман	25.5 ± 3.3/2.4	20.0 ± 0.1/4.9 ± 0.1
Овенс Вендт	21.5 ± 0.1/4.2 ± 0.1	23.0/3.5
Ву	27.3 ± 0.1/1.8 ± 0.1	21.4 ± 0.1/4.2 ± 0.1

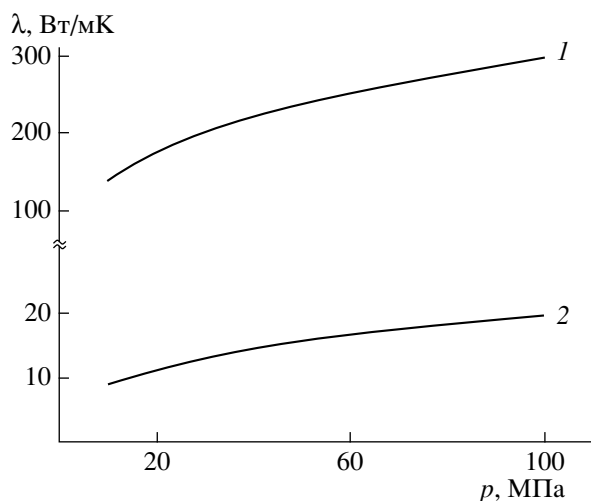


Рис. 9. Изменение теплопроводности порошкового наполнителя под воздействием давления: 1 – медь, 2 – оксид алюминия.

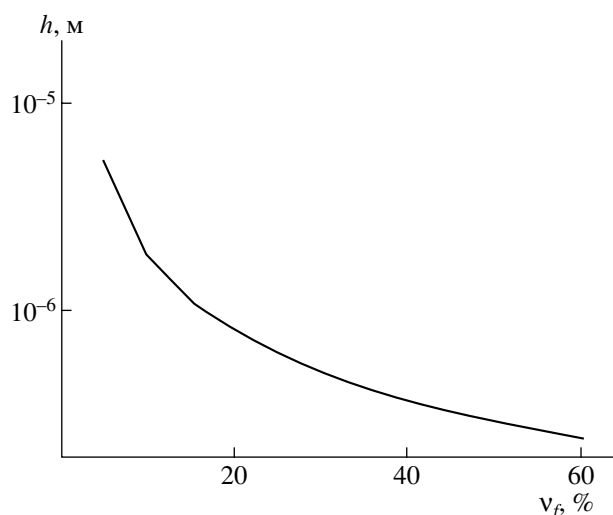


Рис. 10. Зависимость средней толщины полимерной прослойки от объемного содержания наполнителя.

ми. Для вычислений принимались значения величин из табл. 3. Как видно, экспериментальные данные удовлетворительно коррелируют с результатами вычислений. Реализация изложенного подхода в свою очередь связана с дополнительным нахождением ряда технологических и физических параметров, что приводит к некоторой громоздкости теоретического определения коэффициента теплопроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Качество изделий из пластмасс зависит наряду с другими факторами от того, каким образом частицы наполнителя распределены в объеме полимера. Для больших степеней наполнения начинает преобладать контактное взаимодействие между соседними частицами, в результате резко возрастает коэффициент теплопроводности.

Увеличение среднего диаметра частиц и вязкости расплава полимера приводит к росту толщины полимерного слоя между частицами при одинаковых режимах процесса смешения. Соответственно значение коэффициента теплопроводности уменьшается.

В ряде случаев существующие аналитические модели удовлетворительно описывают теплофизические свойства только при малых степенях наполнения. Однако некоторые из них не учитывают структуру и взаимодействие компонентов, а также роль технологического процесса изготовления материала. Взаимодействие полимера и наполнителя определяет толщину межфазного слоя и соответственно характер распределения теплового потока в объеме материала.

Предлагаемая модель основана на определении средней толщины полимерной прослойки

Таблица 3. Величины, используемые для вычислений

Материал	Коэффициент теплопроводности порошка при давлении 60 МПа, Вт/мК	Размер частиц, мкм	Поверхностное натяжение на границе полимер-наполнитель, мН/м	Вязкость расплава полимера, Па с	Скорость сдвига, с ⁻¹	Среднее значение накопленного сдвига
ПА-6 + оксид алюминия	16.5	6.8	2.1	29.5	915	875
ПА-6 + медный наполнитель	251	5.22*	4.2	27.8	822	800

* Для частиц был определен эквивалентный диаметр.

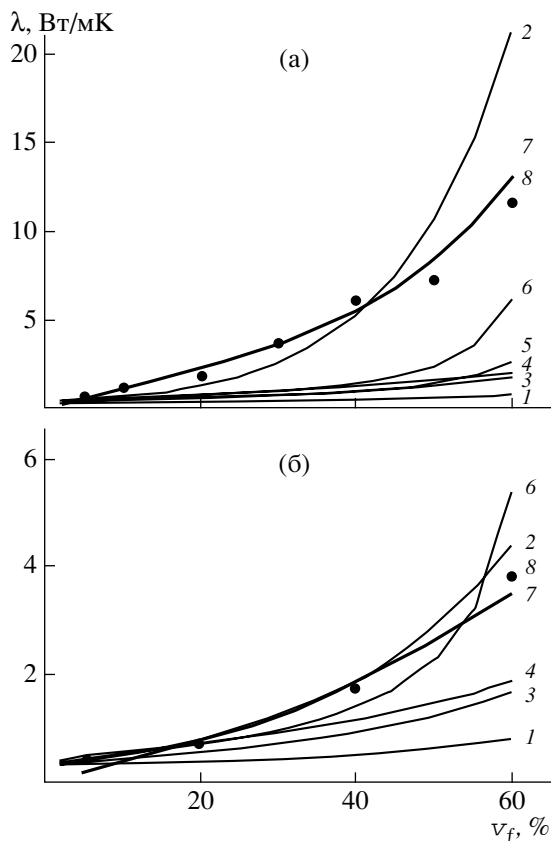


Рис. 11. Прогнозирование коэффициента теплопроводности материалов: а – на основе оксида алюминия, б – на основе меди; 1 – уравнение (2), 2 – уравнение (3), 3 – модель Максвелла, 4 – модель Руссела, 5 – модель Левиса, 6 – модель Ченга и Вэчона, 7 – описанная модель, 8 – экспериментальные значения.

между частицами, статистически распределенными в объеме матрицы. Она позволяет учитывать влияние размера частиц, свойства компонентов и их взаимодействия на теплопроводность смеси при изготовлении материала методом экструзии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suzhu Yu, Hing P., Xiano Hu* // *Composites. A.* 2002. V. 33. № 2. P. 289.
2. *Amesöder S., Ehrenstein G.W.* Hochgefüllte Kunststoffe mit definierten magnetischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften / Herausgeber G.W. Ehrenstein, D. Drummer. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 2002.
3. *Tavman I.H.* // *Heat Mass Transfer.* 1998. V. 25. № 5. P. 723.
4. *Cherkaev A.V., Gibiansky L.V.* // *Int. J. Solids Structures.* 1996. V. 33. P. 2609.
5. *Fusheng Ni* // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 1997. V. 40. № 4. P. 943.
6. *Srinivasan D., Natarajan T.S., Rangarajan G., Bhat S.V., Wessling B.* // *Solid State Commun.* 1999. V. 110. № 9. P. 503.
7. *Jäckel M.* // *Cryogenics.* 1995. V. 35. № 11. P. 713.
8. *Mamunya Y.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V.* // *Eur. Polym. J.* 2002. V. 38. № 9. P. 1887.
9. *Kuriger R.J., Alam M.K., Anderson D.P., Jacobsen R.L.* // *Composites. A.* 2002. V. 33. № 3. P. 53.
10. *Sevostianov I., Verijenko V., Kachanov M.* // *Composites. B.* 2002. V. 33. № 5. P. 205.
11. *Schwarz M., Bauhofer W., Schulte K.* // *Polymer.* 2002. V. 43. № 10. P. 3079.
12. *Bruggeman D.A.G.* // *Ann. Phys.* 1953. V. 24. № 5. P. 636.
13. *Maxwell J.C.* A Treatise on Electricity and Magnetism. New York: Dover, 1954.
14. *Cheng S.C., Vachon R.I.* // *Int. J. Heat Transfer.* 1969. V. 12. P. 249.
15. *Tsao G.T.-N.* // *Ind. Eng. Chem.* 1961. V. 53. № 5. P. 395.
16. *Okamoto S., Ishida H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 1689.
17. *Russel H.W.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1935. V. 18. № 1. P. 1.
18. *Lewis T., Nielsen L.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1970. V. 14. P. 1449.
19. *Hamilton R.L.* Dissertation. University of Oklahoma, 1960.
20. *Baschirow A., Seleznev* // *Plaste Kautsch.* 1976. V. 23. P. 656.
21. *Agari Y., Uno T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1985. V. 30. P. 2225.
22. *Scarisbrick R.M.* // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 16. № 6. P. 2098.
23. *Agari Y., Tanaka M., Nagai S., Uno T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1987. V. 34. P. 1429.
24. *Гуль В.Е., Шенфиль Л.З.* Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
25. *Holm R.* // *Electric Contacts.* Berlin: Springer-Verlag, 2000.
26. *Wu S.* // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. № 5. P. 335.

27. *Rauwendaal C.* Mixing in Polymer Processing. London: Dekker, 1991.
28. *Mohr W.D., Saxton R.L., Jepsen C.H.* // *Ind. Eng Chem.* 1957. V. 49. P. 1855.
29. *Волков С.Д., Ставров В.П.* Статистическая механика композиционных материалов. Минск: БГУ, 1978.
30. *Марков А.В.* Дис. ... канд. техн. наук. Минск: Белорусский гос. техн. ун-т, 2001.
31. *Kinloch A.J.* Adhesion and Adhesives. Science and Technology. London: Springer-Verlag, 1987.
32. *Лунатов Ю.С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
33. *Мой Е., Neumann A.W.* // *Colloids Surf.* 1990. V. 43. P. 349.
34. *Washburn E.W.* // *Phys. Rev.* 1921. V. 17. P. 273.
35. *Neumann A.W., Kwok D.Y.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 81. P. 167.
36. *Grundke K., Augsburg A.* // *J. Adhesion Sci. Technol.* 2000. V. 14. № 5. P. 765.
37. *Kolb R., Ehrenstein G.W.* Bestimmung der Einflussgrößen auf die Oberflächenspannung thermoplastischer Polymeren. Interner Bericht. Lehrstuhl für Kunststofftechnik Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
38. *Wulf M., Michel S., Jenschke W., Uhlmann P., Grundke K.* // *J. Phys. Chem.* 1999. V. 17. № 1. S. 3899.
39. *Hammerschmidt U., Sabuga W.* // *J. of Thermophys.* 2002. V. 21. P. 1255.
40. *Gustavson S.E.* // *Rev. Sci. Instrum.* 1991. V. 62. № 3. P. 797.

Thermal Conductivity of Polymers Filled with Dispersed Particles: A Model

A. V. Markov

*Belarussian Technological Institute,
ul. Sverdlova 13a, Minsk, 220050 Belarus
e-mail: zuanlun@yahoo.com*

Abstract—A method for calculation of the thermal conductivity coefficient in polymers filled with dispersed particles is proposed. This model is based on estimation of the mean width of a polymer layer between the particles that are randomly distributed in space. This model makes it possible to allow for the effect of particles' dimensions, interaction between components, and their characteristics in the course of processing via extrusion.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 4, с. 720–725

УДК 541.64:542.952:547.257.3

ВЛИЯНИЕ 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛАТКОБАЛЬТА (III) НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 2008 г. С. И. Гусев, С. Д. Зайцев, Ю. Д. Семчиков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 12.03.2007 г.

Принята в печать 31.08.2007 г.

1-Нитрозо-2-нафтолаткобальт(III) при 70°C ингибирует радикальную полимеризацию стирола, метилметакрилата, бутилметакрилата и бутилакрилата. Индукционный период возрастает линейно с концентрацией комплекса. При полимеризации стирола (120°C) в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта(III) наблюдаются типичные признаки псевдоживой полимеризации: линейные зависимости $\ln[M]_0/[M]$ от времени и ММ от конверсии. Выдерживание мономеров с концентрацией комплекса 7×10^{-3} моль/л и концентрацией инициатора 5×10^{-3} моль/л в течение 1 суток при 20°C приводит к возникновению сигнала ЭПР, соответствующего нитроксильному радикалу. В ходе полимеризации сигнал исчезает, что свидетельствует о последовательном превращении радикала 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта(III) в аддукт макронитроксила. Выделенный на разных конверсиях ПС вызывает вторичную полимеризацию стирола и блок-сополимеризацию с метилметакрилатом.

До настоящего времени в качестве агентов обратимого ингибирования преимущественно используют нитроксильные радикалы (производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида, ди-*трет*-бутилнитроксил и т.д.) [1, 2]. Существенным недостатком применения нитроксильных радикалов является то, что псевдоживая полимеризация реализуется лишь для стирола и его производных. Использование нитроксильных радикалов, образующихся непосредственно в процессе синтеза макромолекул (*in situ*), позволяет значительно расширить круг виниловых мономеров, полимеризующихся по псевдоживому механизму. К таким соединениям относятся нитро-

ны и нитрозосоединения, которые являются эффективными акцепторами свободных радикалов (спиновые ловушки) и взаимодействуют с последними с образованием стабильных спин-аддуктов [3–5]. Цель данной работы – изучение возможности реализации псевдоживой радикальной полимеризации стирола и (мет)акрилатов в присутствии 1-нитрозо-2-нафтолаткобальта(III) (ННК), способного генерировать стабильные нитроксильные радикалы *in situ*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры промышленного производства подвергали дополнительной очистке. Стирол, бутилметакрилат (БМА), метилметакрилат (ММА) и бутилакрилат (БА) сушили гидридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Используемые растворители и инициаторы (ДАК, *трет*-бутилпероксид (ТБП) и пероксид бензоила) очищали в соответствии с общепринятыми методи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00500) и Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы" (проект 2007-3-1.3-26-01-314).

E-mail: semchikov@ichem.unn.ru (Семчиков Юрий Денисович).

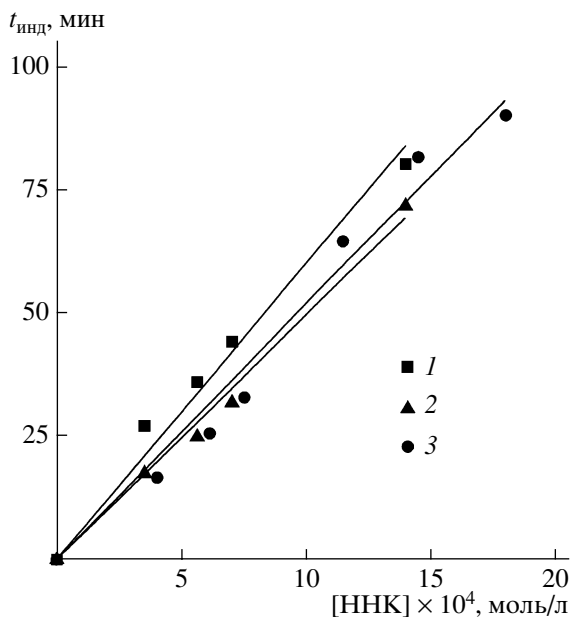


Рис. 1. Зависимость индукционного периода от концентрации ННК при полимеризации стирола (1), БМА (2) и ММА (3). $T = 80$ (1) и 70°C (2, 3); [пероксид бензоила] = 2×10^{-3} моль/л (1), [ДАК] = 1×10^{-3} моль/л (2, 3).

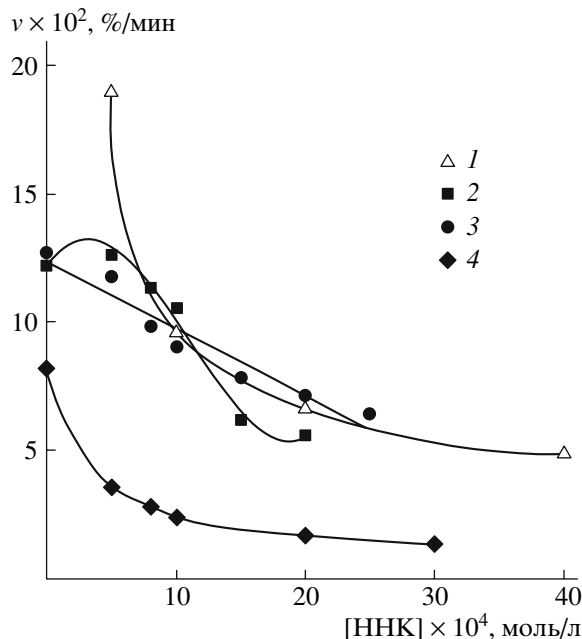


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации БА (1), ММА (2), БМА (3) и стирола (4) от концентрации ННК. $T = 70$ (1–3) и 80°C (4); [ДАК] = 1×10^{-3} моль/л (1–3), [пероксид бензоила] = 2×10^{-3} моль/л (4); конверсия 7%.

ками [6]. ННК синтезировали по методике [7] и охарактеризовали методом ИК-спектроскопии.

Полимеризацию мономерных систем (мономер–инициатор–ННК) проводили в запаянных ампулах, предварительно дегазированных путем трехкратного замораживания в вакууме. Полученные полимеры очищали трехкратным пересаживанием и сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим и gravиметрическим методами.

Спектры ЭПР реакционной смеси мономеров записывали на радиоспектрометре “Bruker” ER 200D-SRC. ЯМР ¹H-спектры ПММА снимали на спектрометре “Bruker” DPX-200 с рабочей частотой 200 МГц. Образцы полимеров растворяли в дейтерохлороформе, внутренний эталон – тетраметилсилан.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных (со)полимеров проводили методом ГПХ на хроматографе “Waters” с рефрактометрическим и УФ-детекторами. В качестве макроинициатора постполимеризации использовали ПС, синтезированный при 120°C в присутствии ННК с концентрацией 7×10^{-3} моль/л, инициированной ДАК (5×10^{-3} моль/л).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния ННК на радикальную полимеризацию стирола, ММА, БМА и БА проведена серия экспериментов в широком интервале температур и концентраций комплекса. В радикальной полимеризации ННК выступает как эффективный ингибитор. При этом следует иметь в виду, что, согласно данным работ [8, 9], в результате синтеза ННК, наряду с основным веществом образуется некоторое количество стабильного интермедиат-радикала семинафтохинонимина, координационно связанного с атомом металлокомплекса, что может также оказывать ингибирующее действие. Характерная особенность ингибирующего действия нитрозоафтолата заключается в следующем: независимо от природы мономера зависимость индукционного периода от концентрации при 80°C описывается близким или одинаковым наклоном прямой для всех используемых мономеров, что указывает на одинаковые скорости ингибирования (рис. 1). По окончании индукционного периода скорость ингибированной полимеризации меньше по сравнению с неингибированной (рис. 2), причем данный эффект увеличивается с повышением концентрации ингибитора. При 120°C зависимость конверсии ПС в логарифмических координатах $\ln[M]_0/[M]$ ($[M]_0$ и $[M]$ – начальная и

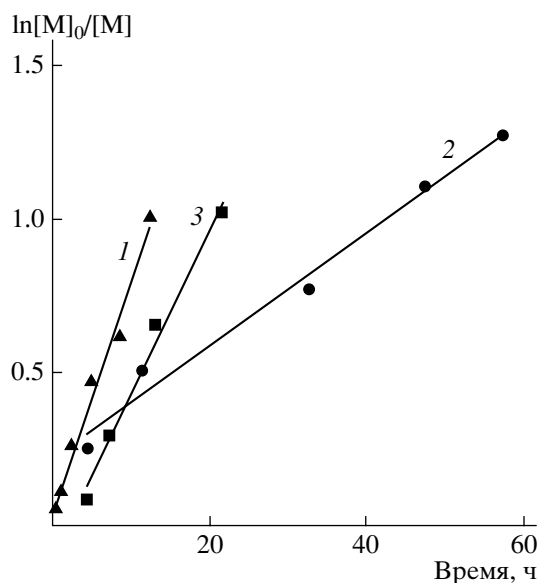
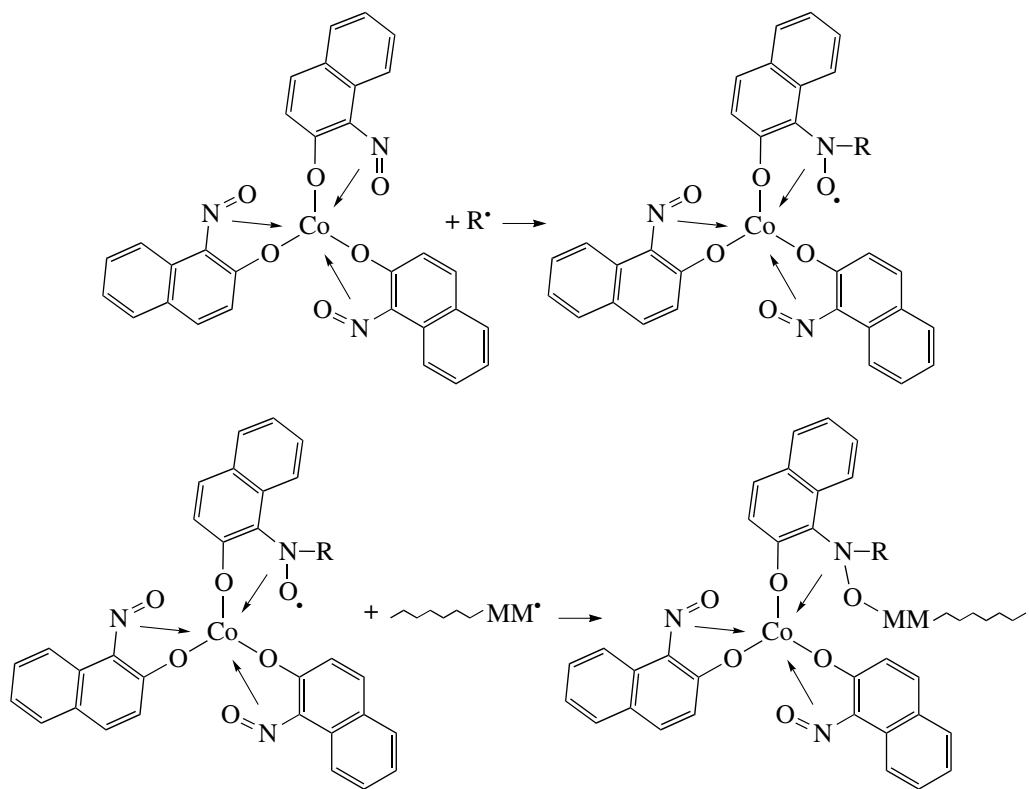


Рис. 3. Зависимость $\ln[M]_0/[M]$ от времени при полимеризации БА (1) и стирола (2, 3). $T = 80$ (1), 120°C (2, 3); $[\text{пероксид бензоила}] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л (1), $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (2), $[\text{ТБП}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л (3); $[\text{ННК}] = 1.4 \times 10^{-3}$ (1) и 7×10^{-3} моль/л (2, 3).

текущая концентрации мономеров) от времени (рис. 3) носит линейный характер; при этом геле-эффект, характерный для обычной радикальной

полимеризации, отсутствует. Основным признаком псевдоживой радикальной полимеризации является наличие прямолинейных зависимостей M_n от глубины превращения. В качестве примера на рис. 4 представлена зависимость M_n от конверсии для ПС, полученного при 120°C в присутствии ННК. Приведенные выше факты свидетельствуют о том, что использование нитрозоафтолата позволяет проводить полимеризацию ПС в псевдоживом режиме. Кинетические особенности полимеризации стирола, а также анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров в совокупности с имеющимися литературными данными дают основание предположить схему полимеризации с участием ННК в элементарных стадиях процесса. В реакционных смесях мономеров, выдержанных при 20°C в течение 1 суток с максимальным содержанием комплекса (1.4×10^{-3} моль/л для БА, ММА, 7×10^{-3} моль/л для стирола; концентрация инициатора 5×10^{-3} моль/л), методом ЭПР обнаружены сигналы, соответствующие нитроксильному радикалу. Очевидно, их появление вызвано взаимодействием радикалов частично разложившегося инициатора с нитрозогруппой ННК. После прогревания сигнал постепенно исчезал, что свидетельствует о последовательном превращении ННК в полимерный аддукт:



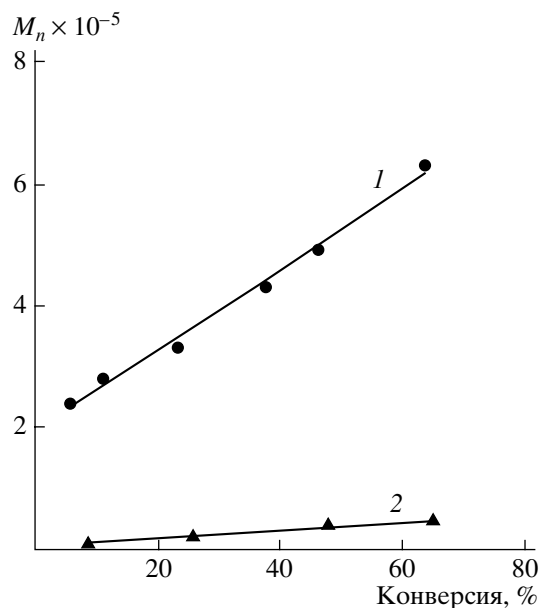


Рис. 4. Зависимость M_n ПБА (1) и ПС (2) от конверсии. $T = 80$ (1) и 120°C (2); [пероксид бензоила] = 2×10^{-3} моль/л (1), [ТБП] = 5×10^{-3} моль/л (2); [ННК] = 1.4×10^{-3} (1) и 7×10^{-3} моль/л (2).

где R^* – радикал, образующийся при распаде инициатора.

Как правило, полимеризация (мет)акрилатов в присутствии алкоксиаминов протекает в неконтролируемом режиме [10], что обусловлено в первую очередь высокой вероятностью протекания реакции необратимого диспропорционирования между радикалом роста и нитроксильным радикалом, приводящей к образованию гидроксил-амина и “мертвого” полимера. Нами обнаружены характерные признаки протекания полимеризации бутилакрилата в режиме “живых” цепей при 80°C : отсутствие гелевого эффекта, линейные зависимости ММ от конверсии и $\ln[M]_0/[M]$ от времени проведения процесса (рис. 3, 4).

Характерная особенность полимеризации в режиме “живых” цепей связана с тем, что выделенный на любой конверсии полимер может иницировать полимеризацию новой порции мономера, т.е. являться макроинициатором. Использование на второй стадии другого мономера обеспечивает возможность синтеза блок-сополимеров. С целью проверки применимости ПС, полученного в присутствии ННК как макроинициатора, была проведена постполимеризация. К ПС, синтезированному при 120°C ([ННК] = 7×10^{-3} ,

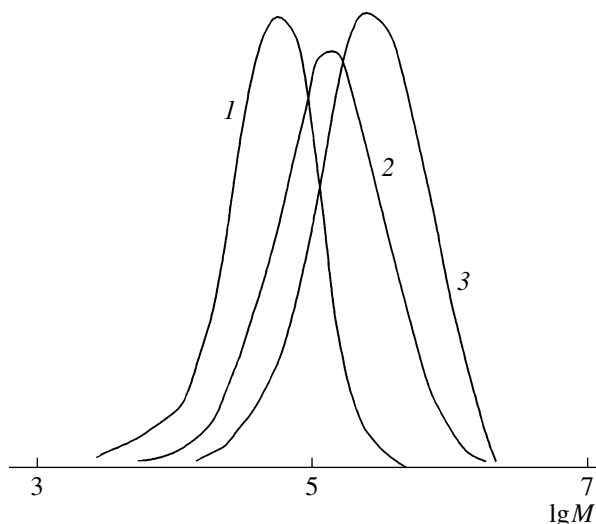


Рис. 5. Гель-хроматограммы исходного ПС (1) ([ДАК] = 5×10^{-3} моль/л, [ННК] = 7×10^{-3} моль/л, конверсия 22.3 мас. %) и ПС, полученного вторичной полимеризацией (2, 3). $T = 120^\circ\text{C}$, концентрация “активного” ПС в стироле $\omega_{\text{ПС}} = 4.12\%$, конверсия 17.5 (2) и 85.9 мас. % (3).

[ДАК] = 5×10^{-3} моль/л) и выделенному при конверсии 22.3 и 55.3 мас. % с $M = 34.8 \times 10^3$ и 45.4×10^3 соответственно, добавляли новую порцию мономера и проводили полимеризацию при той же температуре. Концентрация “активного” ПС в стироле составляла 4.12 мас. %. На кривых молекулярно-массового распределения полученных образцов, представленных на рис. 5, наблюдается смещение моды ПС в сторону увеличения ММ. На рис. 6 приведена зависимость M_n ПС от конверсии для первичной полимеризации стирола и полимеризации стирола, инициируемой макроинициатором, из которой следует, что число макромолекул, участвующих в обоих процессах, остается постоянным.

Наибольший интерес представляет получение диблок-сополимеров с различными по своей при-

Триадный состав ПММА, полученного радикальной полимеризацией в различных условиях

[ННК], моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	Доля триад, %		
		изо-	синдио-	гетеро-
0	70	4.3	61.6	33.8
	120	7.1	53.7	39.2
2×10^{-3}	70	4.5	62.0	33.5
	120	6.5	55.5	38.0

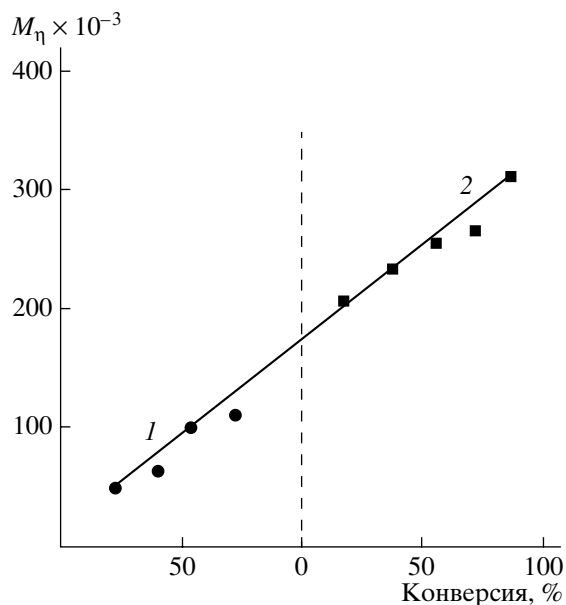


Рис. 6. Зависимость средневязкостной молекулярной массы ПС от конверсии при первичной (1) и вторичной (2) полимеризации. $T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас. %.

роде блоками. Для получения блок-сополимера ПС–ПММА использовали 4.12%-ный раствор макроинициатора ПС, выделенного при конверсии 40% с $M = 3.1 \times 10^4$. На рис. 7 представлены молекулярно-массовые характеристики полученных образцов ПС–ПММА. Кривые гель-хроматограмм имеют бимодальное распределение. Видно, что с ростом конверсии второго мономера (ММА) интенсивность первой моды, соответствующая исходному полимеру, закономерно убывает, тогда как интенсивность второй высокомолекулярной моды повышается. Эти изменения согласуются с предположением о том, что вторичная полимеризация в данном случае обусловлена главным образом блок-сополимеризацией, а наличие звеньев стирола в высокомолекулярной фракции, зафиксированное УФ-детектором, достоверно указывает на образование блок-сополимера. О протекании блок-сополимеризации по механизму обратимого ингибирования свидетельствует также линейный рост ММ синтезированного блок-сополимера с конверсией (рис. 8).

ПС глубоких конверсий 80–90% характеризовался полидисперсностью $M_w/M_n = 2.0\text{--}2.5$, что указывает на недостаточный контроль за реакцией обрыва. Согласно данным ЯМР-спектроско-

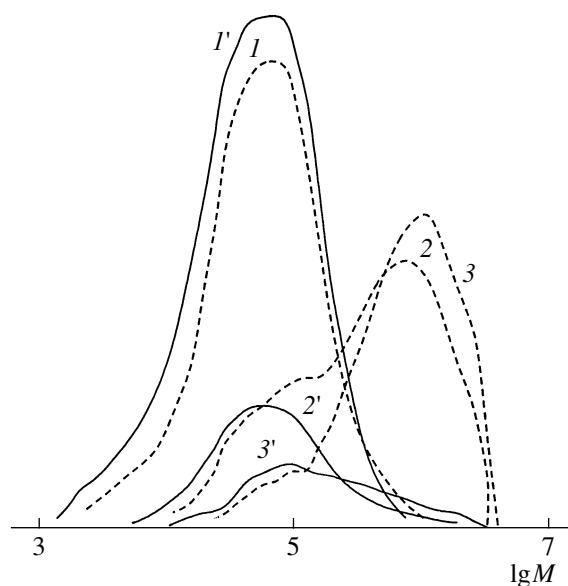


Рис. 7. Гель-хроматограммы исходного макроинициатора ПС (1) ($[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 40 мас. %) и блок-сополимера ПС–ПММА (2, 3). $T = 120^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас. %, конверсия 23.0 (2) и 46.0 мас. % (3). 1–3 – рефрактометрический детектор, 1'–3' – УФ-детектор.

пии, введение ННК незначительно влияет на стереорегулярность полиметилметакрилата (таблица). Таким образом, изученный процесс следует

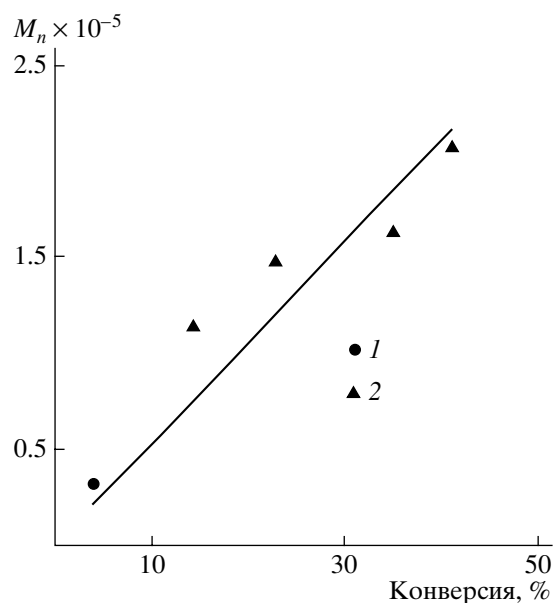


Рис. 8. Зависимость M_n исходного макроинициатора ПС (1) ($[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ННК}] = 7 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 40 мас. %) и блок-сополимера ПС–ПММА (2) от конверсии. $T = 120^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 4.12$ мас. %.

отнести к псевдоживой неконтролируемой полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 5. С. 1689.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
3. Заремский М.Ю., Орлова А.П., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 871.
4. Гришин Д.Ф., Семеньева Л.Л., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 609.
5. Гришин Д.Ф., Семеньева Л.Л., Соколов К.В., Колякина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 7. С. 1263.
6. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
7. Nishino H., Satoh H., Yamashita M., Kurosawa K. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1999. № 12. С. 1919.
8. Kolthoff I.M., Jacobsen E. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 14. P. 3677.
9. Charalambous J., Soobramanien G., Betts A., Bailey J. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 60. P. 151.
10. Заремский М.Ю., Жаксылыков А.Б., Орлова А.П., Гарина Е.С., Бадун Г.А., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 886.

Effect of Cobalt(III) 1-Nitroso-2-Naphtholate on Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers

S. I. Gusev, S. D. Zaitsev, and Yu. D. Semchikov

Lobachevskii State University, pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: semchikov@ichem.unn.ru

Abstract—It has been shown that, at 70°C, cobalt(III) 1-nitroso-2-naphtholate inhibits the free-radical polymerization of styrene, methyl methacrylate, butyl methacrylate, and butyl acrylate. The induction period linearly increases with complex concentration. The polymerization of styrene (120°C) carried out in the presence of cobalt(III) 1-nitroso-2-naphtholate shows typical features of pseudoliving polymerization, namely, linear $\ln [M]_0/[M]$ -time and molecular mass-conversion plots. When the monomers are allowed to stand with a complex (7×10^{-3} mol/l) and an initiator (5×10^{-3} mol/l) for 1 day at 20°C, the ESR signal corresponding to the nitroxide radical appears. In the course of polymerization, the signal disappears, indicating the consecutive transformation of the cobalt(III) 1-nitroso-2-naphtholate radical into the macronitroxide adduct. Polystyrene samples isolated at various conversions initiate the secondary polymerization of styrene and its block copolymerization with methyl methacrylate.

УДК 541.64:547.422

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДОМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ

© 2008 г. В. Д. Джафаров, Н. А. Алыев, Э. Т. Гусейнов, А. А. Эфендиев

*Институт полимерных материалов
Национальной академии наук Азербайджана
5004 Сумгаит, ул. С. Вургун, 124*

Поступила в редакцию 14.05.2007 г.
Принята в печать 20.09.2007 г.

Путем катионной полимеризации пропиленоксида и эпихлоргидрина в присутствии четыреххлористого олова и метакриловой кислоты или ее ангидрида в качестве регуляторов ММ синтезирован ряд новых полимеризационноспособных олигомеров общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\left[\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{O}\right]_n\text{H}$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}$; $n = 5-40$. Показано, что длина цепи олигомеров определяется исходным соотношением мономер–регулятор, благодаря чему удается получать олигомеры заданной ММ. Синтезированные олигомеры легко растворяются в органических растворителях, полимеризуются и сополимеризуются с непредельными мономерами в сетчатые или разветвленные полимеры.

Известны олигомерные простые эфиры с непредельными концевыми группами, способные превращаться в трехмерные сетчатые полимеры, которые обладают различными свойствами в зависимости от природы и длины олигомерного блока. Такие олигомеры могут быть получены катионной полимеризацией циклических окисей [1–3].

Настоящая работа посвящена исследованию реакций катионной полимеризации α -окисей в присутствии метакриловой кислоты (МАК) или ее ангидрида (АМАК) как регуляторов ММ полимера.

В качестве циклического эфира были выбраны пропиленоксид (ПО) и эпихлоргидрин (ЭХГ), передатчика цепи (телогена) – АМАК и МАК, катализатора – четыреххлористое олово.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пропиленоксид Сумгаитского завода “Оргсинтез” предварительно выдерживали над едким кали, затем несколько раз кипятили и перегоняли над металлическим натрием, после чего окончательно освобождали от следов влаги разгонкой

на колонке над Na-бензофеноном в токе азота; для полимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 34.5^\circ\text{C}$.

Эпихлоргидрин Сумгаитского завода “Оргсинтез” перегоняли, отбирая фракции при $117.5-118^\circ\text{C}$.

АМАК перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с $T_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}/11 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.4530$.

МАК, стабилизированную гидрохиноном квалификации ч., очищали двукратной перегонкой в вакууме. Для работы использовали фракцию, кипящую в пределах $60-61^\circ\text{C}/12 \text{ мм рт. ст.}$

Четыреххлористое олово (х.ч.) дополнительной обработке не подвергали.

Толуол (ч.д.а.) высушивали и перегоняли над натрием.

Полимеризацию проводили следующим образом. В трехгорлую колбу вводили 0.25 моля ПО и рассчитанное количество АМАК. После охлаждения до 5°C к смеси при перемешивании сразу прибавляли SnCl_4 . Температуру реакционной массы быстро поднимали до 20°C и выдерживали в пределах $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Образовавшуюся густую массу растворяли в толуоле, содержащем небольшое количество МАК. Для удаления

E-mail: ipoma@science.az (Джафаров Валех Джаббар оглы).

Таблица 1. Влияние соотношения компонентов на выход и ММ олигомеров ПО ([ПО] = 0.25 моля, температура 20 ± 1°C, продолжительность 24 ч)

[АМАК] × 10 ³ , моли	[ПО] : [АМАК]	[SnCl ₄] × 10 ³ , моли	Выход, %	Бромное число	M _n × 10 ⁻³	n**
1.62	100 : 1	5.0	68.1	1.7	8.9/8.6	90
3.25			70.1	2.4	6.5/6.2	70
6.5			68.1	3.0	5.4/5.4	58
12.0			76.6	3.2	5.0/4.8	52
1.62	50 : 1	2.5	70.8	2.0	8.0/7.8	84
3.25			70.3	2.6	6.1/6.0	65
4.00			75.0	3.2	4.3/4.8	52
6.5			75.4	4.0	4.0/3.8	41
12.0	25 : 1	1.25	80.1	4.2	3.8/3.6	39
1.62			75.8	3.0	5.2/5.0	54
3.25			76.3	4.0	4.1/3.9	44
4.0			78.2	5.0	3.2/3.0	35
6.5	10 : 1	0.625	83.4	5.3	3.0/2.8	30
12.0			81.2	5.7	2.8/2.8	30
1.62			78.1	6.1	2.6/2.5	27
3.25			77.2	8.0	2.0/2.0	21
4.0			78.1	8.8	1.8/1.8	19
6.5			80.2	9.4	1.7/1.7	18
12.0			78.4	10.0	1.5/1.5	16

* Здесь и в табл. 2 числитель – расчет по бромному числу, знаменатель – данные криоскопии.

** Коэффициент полимеризации.

катализатора и частично не прореагировавшего АМАК раствор охлаждали и пропускали газообразный аммиак, поддерживая температуру в пределах 5–7°C. Образовавшуюся суспензию выливали в воду, органический слой отделяли и промывали несколько раз водой до нейтральной реакции. Органический слой сушили над прокаленным Na₂SO₄, после чего в вакууме удаляли растворитель. Аналогично проводили олигомеризацию ПО и ЭХГ в присутствии МАК. Соотношение компонентов, выход, бромные числа и другие характеристики олигомеров представлены в табл. 1–3.

ММ полученных олигомеров рассчитывали по содержанию концевых метакрильных групп, которые определяли методами бромирования и омыления.

Синтезированные олигомеры представляют собой (в зависимости от ММ) жидкие, воскопо-

добные или твердые вещества, растворимые в большинстве органических растворителей и превращающиеся при дальнейшей полимеризации в нерастворимые полимеры сетчатой или разветвленной структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из современных представлений о механизме, полимеризацию алкиленоксидов в присутствии названных реагентов можно представить следующей схемой [4, 5].

Инициирование и рост цепи:

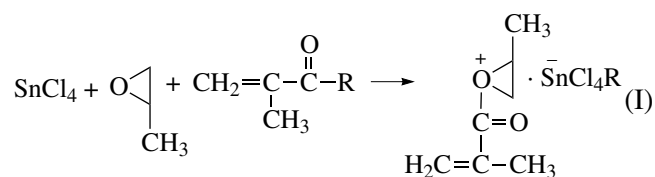
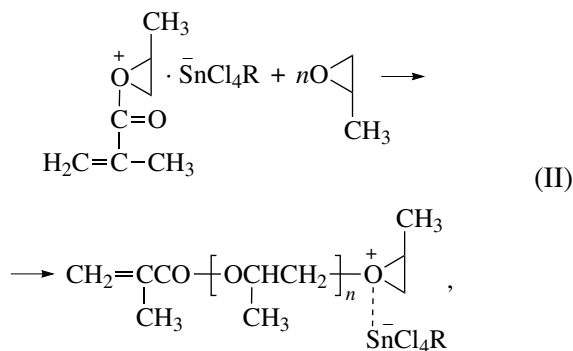


Таблица 2. Влияние мольного соотношения ПО : МАК на молекулярные характеристики олигомеров ([ПО] = 0.25 моля, 20 ± 1°C, 24 ч)

[ПО] : [МАК]	[SnCl ₄] × 10 ³ , моли	Выход, %	Бромное число	Число омыления	M _n	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	n
10 : 1	5.0	76.2	27.3	62.0	585/503	1.4510	0.9652	31
25 : 1	5.0	67.5	14.8	33.5	1080/980		0.9650	16
50 : 1	5.0	60.3	8.5	20.4	2100/2000		0.9650	8
100 : 1	5.0	61.5	4.4	18.4	3600/3500		0.9610	4.5
10 : 1	2.5	65.3	30.0	64.2	520/540	1.4530	0.9620	29
25 : 1	2.5	58.5	15.0	30.5	1200/1050		0.9630	15
50 : 1	2.5	57.8	6.5	15.5	2500/2450		0.9635	6
100 : 1	2.5	56.5	4.0	12.2	4100/4000		0.9630	4
10 : 1	1.25	58.3	30.8	56.1	540/520	1.4515	0.9636	30
25 : 1	1.25	60.5	11.0	28.5	1500/1450		0.9645	11
50 : 1	1.25	55.4	6.0	13.5	300/2800		0.9648	5
100 : 1	1.25	56.1	3.2	10.2	5000/4900		0.9640	3

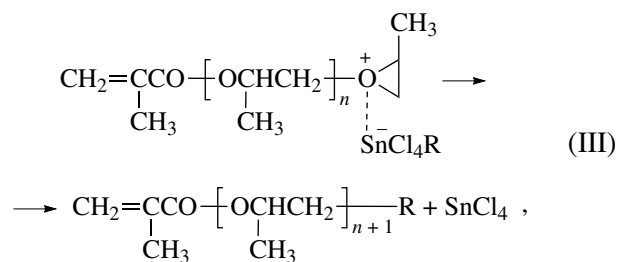
Таблица 3. Влияние мольного соотношения ЭХГ : МАК на молекулярные характеристики олигомеров ([ЭХГ] = 0.5 моля, 20 ± 1°C, 24 ч)

[ЭХГ] : [МАК]	[SnCl ₄] × 10 ³ , моли	Выход олигомера, %	Бромное число	M _n	n _{эксп}	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
5 : 1	2.0	76.5	22.2	720	5	1.5060	1.3505
15 : 1	2.0	80.0	14.7	1200	12	1.5064	1.3503
30 : 1	2.0	84.0	5.6	2850	30	1.5003	1.3563
45 : 1	2.0	86.0	3.9	1100	43	1.5012	1.3503
5 : 1	1.0	37.0	22.6	706	5	1.5012	1.3503
5 : 1	3.0	56.0	22.5	70.5	5	1.5010	1.3501
5 : 1	5.6	70.5	22.7	703	5	1.5010	1.3501
15 : 1	1.0	35.0	15.5	1032	10	1.5010	1.3501
15 : 1	3.0	68.0	15.8	1010	10	1.5012	1.3508
15 : 1	5.0	80.0	15.8	1010	10	1.5012	1.3508
30 : 1	1.0	11.0	5.8	2740	28	1.5012	1.3508
30 : 1	3.0	70.0	5.8	2740	28	1.5012	1.3508
30 : 1	5.0	84.0	5.8	2730	28	1.5012	1.3508
45 : 1	1.0	42.0	3.9	4300	43	1.5012	1.3508
45 : 1	3.0	71.0	3.8	4200	43	1.5012	1.3508
45 : 1	5.0	86.0	3.8	4400	43	1.5012	1.3508

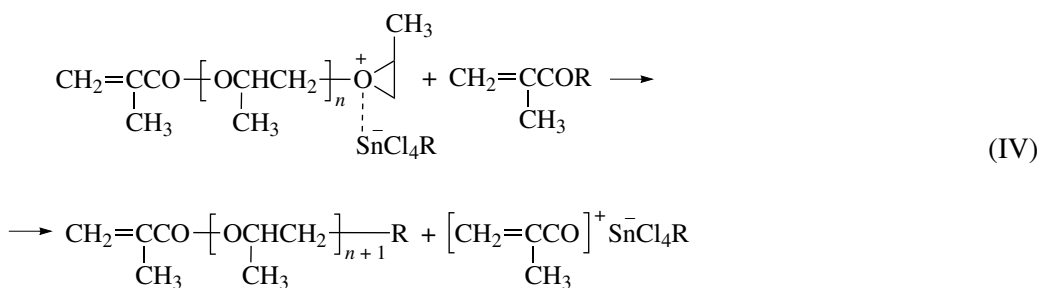


где R = OH или $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Обрыв молекулярной цепи происходит или вследствие самопроизвольного разложения аниона с высвобождением катализатора



или в результате передачи растущей цепи через регулятор ММ



При этом, как видно из схемы, образуются либо ди-, либо монометакрилатные производные олигооксипропиленгликолей.

В результате полимеризации в присутствии передатчика цепи должны получиться полимеры с концевыми метакрильными группами в случае АМАК или одной метакрильной и гидроксильной группами (в случае МАК), что и было подтверждено ИК-спектроскопическими данными и химическим методом анализа олигомеров. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

При изучении влияния продолжительности полимеризации на ММ олигомера обнаружено, что через 2 ч после начала реакции она достигает величины 9.8×10^3 . Увеличение продолжительности реакции до 4 ч приводит к резкому падению ММ, которая через 24 ч практически перестает меняться (рис. 1а).

Такое изменение ММ олигомера со временем связано с тем, что при достижении определенной глубины полимеризации наступает равновесие между мономером, низшими и высшими оксониевыми гомологами, происходит усреднение ММ олигомеров [6–8].

Зависимость ММ олигомеров от концентрации передатчика цепи исследована в области мольных соотношений ПО : АМАК = (100 : 1)–(10 : 1), что соответствует концентрации АМАК 0.07–1.1 моль/л при постоянном соотношении мономер : катализатор. Как видно из рис. 1б, ММ образующихся олигомеров увеличивается с уменьшением концентрации передатчика цепи. Кривые на графике соответствуют различным соотношениям мономер : катализатор. ММ олигомеров зависит также от концентрации катализатора при постоянном соотношении мономер : передатчик цепи. Концентрация SnCl₄ в проведенной серии опытов изменялась от 0.46 до 0.0305 моль/л. С повышением концентрации катализатора ММ олигомеров уменьшается, причем чем больше отношение ПО : АМАК, тем более резко выражена эта зависимость.

Диметакрилатолигооксипропиленгликоли с ММ, близкой к рассчитанным, образуются при соотношении катализатор : передатчик цепи 1.3–2.6.

В процессе полимеризации ПО в качестве передатчика цепи была использована также МАК.

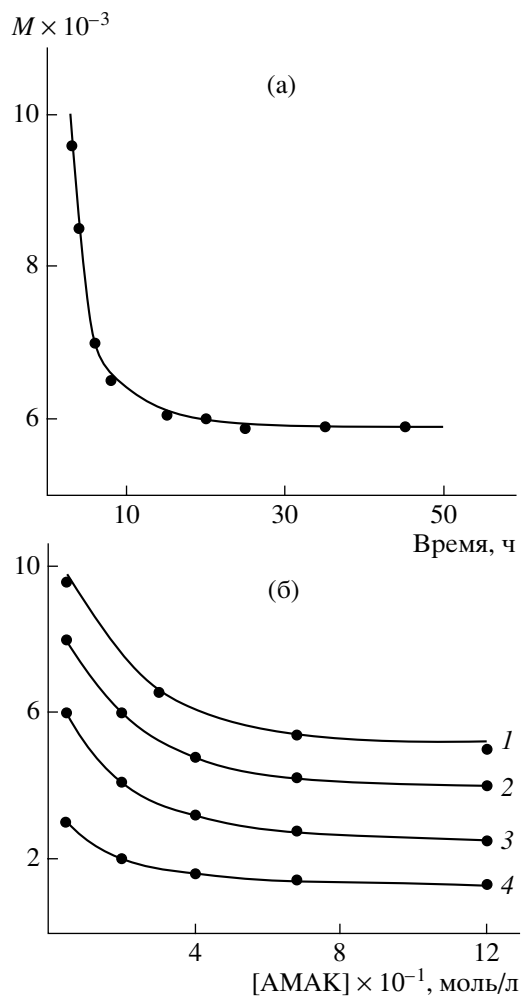


Рис. 1. Зависимость ММ олигомера от продолжительности реакции (а) и концентрации АМАК (б) при соотношении ПО : АМАК = 100 : 1 (1); 50 : 1 (2); 25 : 1 (3) и 10 : 1 (4).

Мольное соотношение ПО : МАК составляет 10 : 1, 25 : 1, 50 : 1 и 100:1 (табл. 2).

Полученные олигомеры охарактеризованы также по числу омыления, по бромным числам, по ММ (криоскопическим методом), показателю преломления и плотности.

ИК-спектры синтезированных олигомеров показывают наличие полос поглощения, характерных для валентных (2930 и 2850 см^{-1}) и деформационных (1440 см^{-1}) колебаний СН-связей в CH_3 - и CH_2 -группах, и полос поглощения, принадлежащих валентным колебаниям простой эфирной связи (1000 – 1200 см^{-1}) и гидроксильной (3500 см^{-1}) группе.

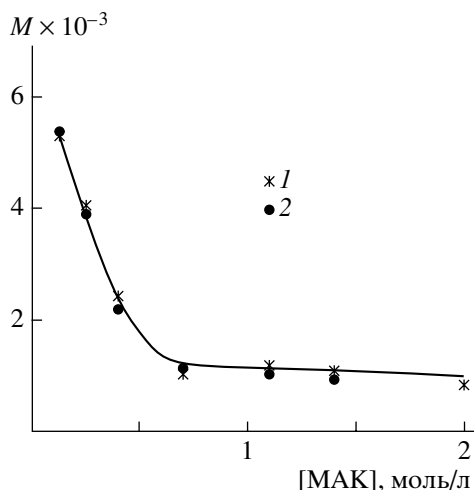
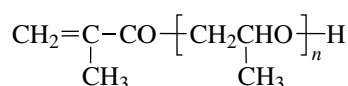


Рис. 2. Зависимость ММ монометакрилатолигооксипропиленгликоля (1) и монометакрилатолигооксихлорпропиленгликоля (2) от концентрации МАК. $[\text{SnCl}_4] = 3.0$ мас. %, $T = 20 + 1^\circ\text{C}$, продолжительность 24 ч для монометакрилатолигооксипропиленгликоля и 6 ч для монометакрилатолигооксихлорпропиленгликоля.

В ИК-спектрах олигомеров, кроме перечисленных, появляются еще полосы поглощения при 1720 и 1640 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям соответственно карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ и двойной связи $>\text{C}=\text{C}<$.

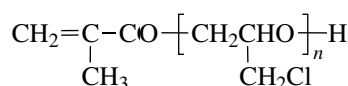
Результаты химического анализа, а также данные ИК-спектроскопии показали, что состав полученных олигомеров соответствует усредненной формуле



где $n = 3$ – 30 .

Аналогичная картина наблюдается и при полимеризации ЭХГ в присутствии МАК (табл. 3).

Получены монометакрилатолигооксихлорпропиленгликоли следующей структуры:



($n = 5$ – 43).

О наличии связи $\text{C}-\text{Cl}$ в них свидетельствует полоса поглощения в области 750 и 690 см^{-1} .

Изменение ММ олигомеров в зависимости от концентрации МАК показывает, что с увеличением концентрации МАК молекулярная масса уменьшается, что позволяет осуществить ее регулирование путем изменения соотношения алкиленоксида и МАК (рис. 2).

Таким образом, получен новый класс полимеризационноспособных олигомеров – диметакрилатолигооксипропиленгликоли с передачей цепи через АМАК, а также монометакрилатолигооксипропиленгликоли и монометакрилатолигооксихлорпропиленгликоли с передачей цепи через МАК. Показано, что при полимеризации алкен-оксидов в присутствии передатчика цепи можно получать олигомеры заданной ММ. Олигомеры полимеризуются и сополимеризуются с непредельными мономерами термически и в присутствии радикальных инициаторов с образованием пространственно-сетчатых и разветвленных полимеров регулярного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Королев Г.В., Рефели Т.Я., Сивергин Ю.М. // Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 15.
2. Везиров М.С., Ибрагимова М.Д. // Синтез и применение реакционноспособных олигомеров и полимеров. Баку: Ин-т нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, 1998. С. 198.
3. Берлин А.А., Матвеева Н.Г., Мамедова Э.С., Панкова Э.С., Волкова Л.М. А.с. 191798 СССР. 1967 // Б.И. 1967. № 4.
4. Бырихин В.С., Несмелов А.И., Лузганова В.Е., Федорова Е.А., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1613.
5. Penczek F.F., Kubusa Pr., Srmanski P. // Macromol. Chem., Makromol. Symp. 1986. № 3. P. 2203.
6. Тагиев Р.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: ВНИИ-олефин, 1988.
7. Мамедова Э.С., Кязимова Т.Г., Бабаев М.И., Салаева З.У. // Тез. докл. III Бакинской Междунар. Мамедалиевской нефтехимической конференции. Баку, 1998. С. 295.
8. Джафаров В.Д., Алыев Н.А., Гусейнов Э.Т. // Пласт. массы. 2007. № 3. С. 4.

Synthesis of Polymerizable Oligomers via Cationic Polymerization of α -Oxides

V. D. Dzhaferov, N. A. Alyev, E. T. Guseinov, and A. A. Efendiev

*Institute of Polymer Materials, National Academy of Sciences of Azerbaijan,
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, 5004 Azerbaijan
e-mail: ipoma@science.az*

Abstract—A series of new polymerizable oligomers of the general formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\left[\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{O}\right]_n\text{H}$, where $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}$, $n = 5-40$, was synthesized via cationic polymerization of propylene oxide and epichlorohydrin in the presence of tin tetrachloride and methacrylic acid or its anhydride as chain transfer agents. It was shown that the chain length of oligomers is determined by the initial monomer/regulator ratio, a relation that makes it possible to prepare oligomers with a desired molecular mass. The synthesized oligomers readily dissolve in organic solvents and polymerize and copolymerize with unsaturated monomers to give networks or branched polymers.

УДК 541.64:547.241

НОВЫЕ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИЕ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ С ФОСФОНАТНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

© 2008 г. М. Л. Кештов, А. Р. Хохлов

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28
Поступила в редакцию 21.06.2007 г.
Принята в печать 14.08.2007 г.*

Разработан новый метод синтеза полифениленов с фенилфосфонатными боковыми группами, основанный на превращениях *n*-бромфенилзамещенных полифениленов путем замещения атомов брома диэтилфосфонатной группой в присутствии палладиевого катализатора и ее гидролиза, приводящего к полимерам со свободными фосфонатными кислотными группами.

В настоящее время полимеры, содержащие кислотные группы, привлекают большое внимание исследователей в качестве протонпроводящих мембран (ППМ) для топливных элементов [1–8]. Большинство из них – это полимеры или сополимеры с сульфонатными группами в боковой цепи (главным образом нафион). Хотя нафион обладает хорошими физическими и химическими свойствами и достаточной протонпроводимостью, имеется ряд существенных недостатков, таких как низкая термическая стабильность, сильное падение проводимости при повышенных температурах (выше 100°C) вследствие десульфирования и упаривания воды; при низких температурах (ниже 0°C) необходимы водород высокой чистоты и увлажнение газа, что сильно увеличивает стоимость топливных элементов. Эти ограничения предопределили интерес к исследованию и разработке новых альтернативных мембран. Имеется ряд сообщений о полимерах с фосфонатными группами в качестве ППМ в топливных элементах. По сравнению с сульфогруппами фосфонатные более химически и термически стабильны и обладают большей способностью к удерживанию воды. Предполагается, что применение ППМ с фосфонатными группами с улучшенной химической и термической стабильностью даст возможность работать при повышенных температурах, увеличит каталитическую активность вследствие уменьшения

чувствительности к отравлению катализатора. Однако только немногие полимеры с фосфонатными группами были изучены в качестве ППМ, поскольку синтетические методы получения фосфонатных полимеров ограничены [9–13]. Кроме того, высокая степень фосфорилирования является необходимым условием для достижения достаточной протонпроводимости из-за низкой кислотности фосфонатных групп по сравнению с сульфогруппами. Однако лучшая химическая и термическая стабильность и возможности проводимости при низкой влажности дают им неоспоримое преимущество перед последними и делают их потенциальными кандидатами в качестве ППМ в высокотемпературных топливных элементах с повышенной кинетикой электродных реакций и уменьшенным риском отравления катализатора. В настоящей работе нами впервые получены новые ППМ на основе фенилзамещенных полифениленов с фосфонатными группами RO_2H в боковой цепи. Фенилзамещенные полифенилены синтезированы в условиях реакции Дильса–Альдера; они представляют класс полимеров с высокой химической, термической стабильностью, хорошими механическими, барьерными свойствами и легкой функционализацией. Наличие шести объемистых боковых фенильных заместителей и изомерная разноразветвленность позволяют формировать пленки поливом из раствора, ввести от одной до четырех фосфонатных групп на элементарное звено, придающих высокую ионную проводимость, гидрофильность и водо-

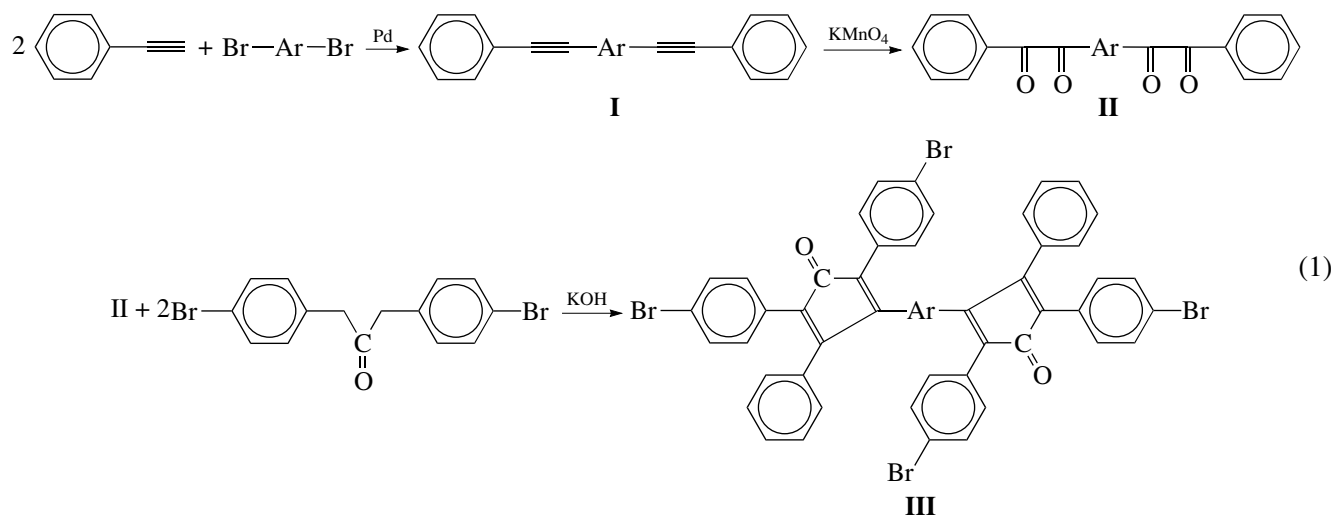
E-mail: keshtov@ineos.ac.ru (Кештов Мухамед Лостанбиевич).

удержание, а также контролировать степень фосфорилирования, необходимую для получения достаточной протонопроводимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

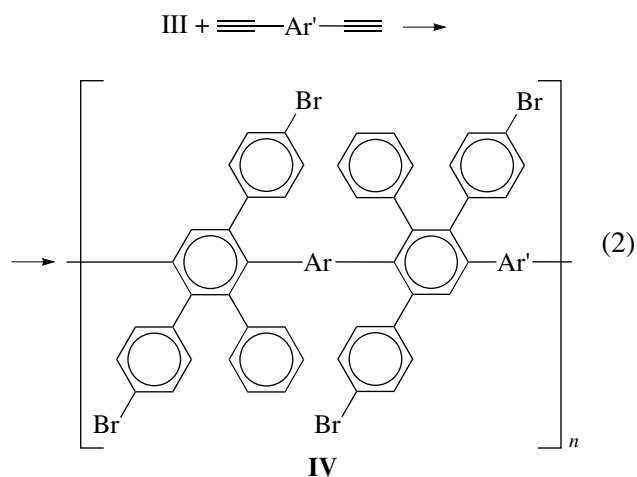
Мы разработали новый метод синтеза фенилзамещенных полифениленов с фосфонатными группами в боковой цепи, основанный на полимераналогичных превращениях *n*-бромфенилзамещенных полифениленов, получаемых на осно-

ве не описанного ранее бисциклопентадиенона III. Его синтез был осуществлен в соответствии со схемой (1) путем последовательных превращений, включающих взаимодействие 1,4-дибромбензола с двукратным мольным количеством фенилацетилена, окисление полученного бисфенилэтинилбензола (I) KMnO₄ до бисфенилглиоксалилбензола (II) и обработку последнего 1,3-ди(*n*-бромфенил)ацетоном с выходом целевого продукта III 90%:



Состав и строение промежуточных соединений и целевого продукта III были подтверждены данными элементного анализа, спектроскопией ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C. В ИК-спектрах соединения III при 1705 см⁻¹ присутствует максимум, относящийся к группе СО циклопентадиенового фрагмента. Протонные спектры соединения III сложны и содержат сигналы в области 6.2–7.9 м.д. В углеродных спектрах соединения III проявляются 14 основных сигналов в области 120–200 м.д., включающих один пик, характерный для углерода группы СО циклопентадиенового фрагмента (δ = 200 м.д.) и 13 сигналов, относящихся к ароматическим атомам углерода, что хорошо согласуется с предлагаемой структурой. Бромсодержащие фенилзамещенные полифенилены IV синтезированы взаимодействием эквимольного количества соединения III с 1,4-диэтинилбензо-

лом в условиях реакции Дильса–Альдера в соответствии со схемой



Синтез полифенилена IV осуществляли в 1,2,4-трихлорбензоле в токе аргона при 170°C в течение 10 ч. По ходу реакции бурно выделялась

Некоторые характеристики фенилзамещенных полифениленов

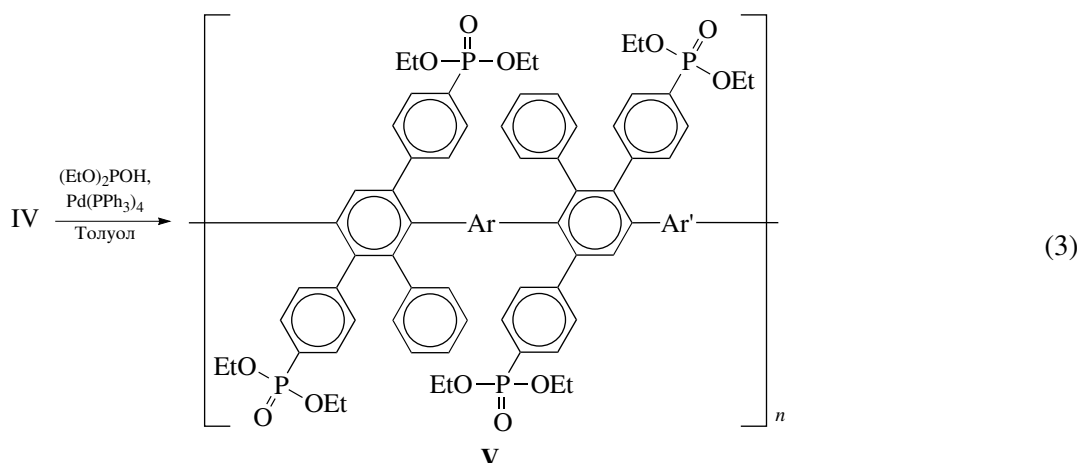
Полимер	η (МП, 25°C), дл/г	Температура, °C		Свойства пленок при растяжении		Растворимость			
		размягчения	10%-ной потери массы	σ , МПа	ϵ , %	толуол	ДМФА	МП	CHCl ₃
IV	0.82	325	526	80.5	7	+	+	+	+
V	0.67	265	400	70.5	8	-	+	+	+
VI	-	-	465	-	-	-	-	-	-

окись углерода и менялся цвет реакционной массы от красного (характерного для циклопентадиенона) до желтого, что свидетельствовало об окончании реакции. Реакция протекала гомогенно и приводила к образованию полимеров с высокими вязкостными характеристиками ($\eta = 0.82$ дл/г) и выходом, близким к количественному. Это позволило получить методом полива из раствора прочные полимерные пленки.

Строение полимера IV подтверждено данными элементного анализа спектроскопии ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C. В ИК-спектрах этого полимера отсутствуют группы CO (1705 см⁻¹) и C≡CH (~3210 см⁻¹), характерные для циклопентадиенового и этинильного фрагментов соответственно. В спектрах ЯМР ¹³C также отсутствуют сигналы в области 200 и 80 м.д., свойственные циклопентадиеновой и ацетиленовой группам; увеличивается сложность ароматического региона в результате образования новых фенильных колец. Некоторые характеристики синтезированного полимера IV представлены в таблице. Он хорошо растворя-

ется в N-метилпирролидоне (МП), ДМФА, ДМАА, *m*-крезоле, хлороформе и толуоле, что позволяет получать на его основе прочные пленки; механические свойства этого полимера приведены в таблице. Предел прочности при растяжении пленки и относительное удлинение равны 80.5 МПа и 7% соответственно. Полимер IV обнаруживает высокие значения температуры размягчения и 10%-ной потери массы на воздухе, равные 325 и 526°C соответственно.

Обработкой полимера IV пятикратным мольным избытком диэтилфосфита в присутствии палладиевого катализатора в МП была успешно осуществлена замена атомов брома диэтилфосфонатной группой (схема (3)) [14–17]. Реакция замещения протекала быстро: 100%-ное превращение достигалось через 2 ч при концентрации палладиевого катализатора 30 мол. %. В случае, когда реакцию проводили в толуоле, из реакционной массы после 5 ч (60%-ная конверсия) начал выпадать осадок.



Фосфорилированный полимер V растворим хуже, чем его бромсодержащий предшественник

IV, но все еще растворяется в хлороформе, что позволяет получить прочные и гибкие пленки по-

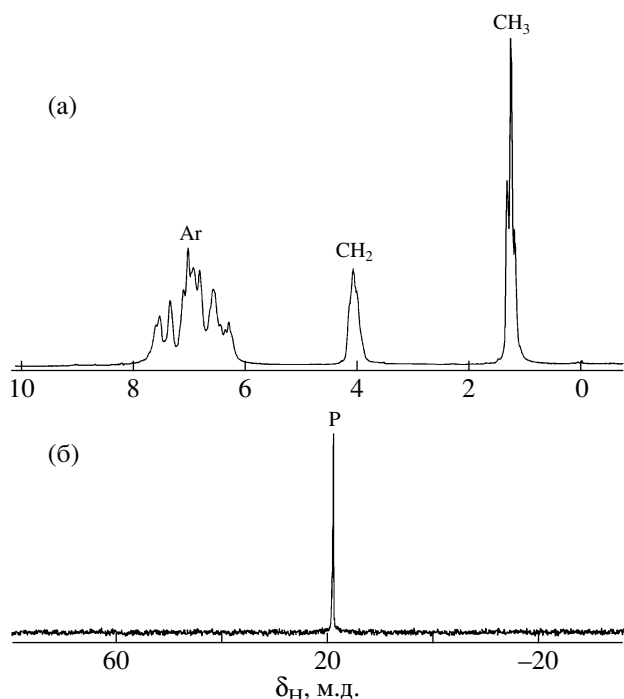


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{31}P (б) полимера V.

лимом из раствора. В протонных спектрах полимера V в сильнополюной области при $\delta_{\text{H}} = 1.33$ и 4.33 м.д. присутствуют два сигнала, принадлежащие метильной и метиленовой группам $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ фрагмента (рис. 1). В слабополюной области при $\delta_{\text{H}} = 6.20\text{--}7.90$ м.д. обнаруживаются ароматические протоны, и хотя спектры сложные, отношение интегральных интенсивностей алифатической и ароматической частей соответствует предлагаемой структуре. В спектрах ЯМР ^{31}P в области $\delta_{\text{P}} = 19.5$ м.д. наблюдается сигнал, относящийся к атому фосфора арилендиал-

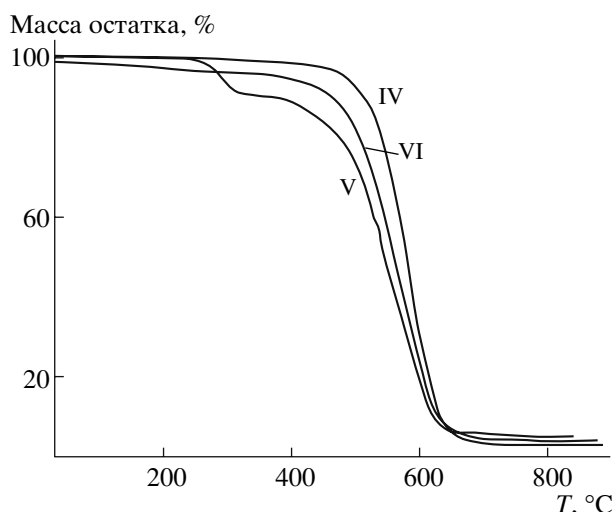
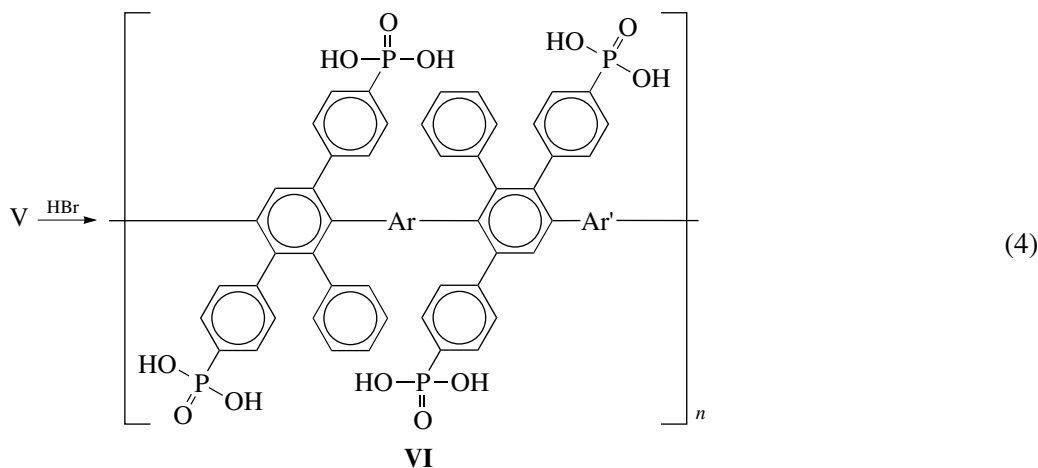


Рис. 2. Кривые ТГА полимеров IV, V и VI при нагревании на воздухе.

килфосфонатной группы (рис. 1б). Строение полимера V также подтверждено данными ИК-спектроскопии. В ИК-Фурье спектрах в области 2980 и 1025 cm^{-1} присутствуют интенсивные сигналы, относящиеся к CH_3 -группе $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ фрагмента и связи POC соответственно. Полимер V имеет более низкое значение $T_{\text{размяг}} = 265^\circ\text{C}$ по сравнению с полимером IV; видимо, это связано с гибкими боковыми диэтилфосфонатными группами. На кривых ТГА полимера V обнаруживаются две явно выраженные стадии разложения (рис. 2). Потеря массы в интервале 265 до 370°C , видимо, относится к потере двух этильных групп. Вторая стадия разложения полимера V начинается с 475°C . Фосфонатсодержащий полимер V легко превращен в кислотную форму обработкой концентрированной бромистоводородной кислотой согласно схеме



В ИК-Фурье спектрах VI в области 2980 и 1025 см^{-1} исчезли пики, относящиеся к CH_3 -группе $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ фрагмента и связи POC соответственно и появились широкие сигналы между 3200 и 2500 см^{-1} , принадлежащие фосфонатным кислотным группам. Полимер VI не размягчается, но более термически стабилен, чем V. На кривой ТГА полимера VI в отличие от V не обнаруживается первая потеря массы. 10%-ная потеря массы на воздухе наблюдается при $\sim 465^\circ\text{C}$. Полимеры IV и V легко растворяются в апротонных растворителях, таких как МП, ДМАА и ДМФА, а также и в менее полярных растворителях, например хлороформе, ТГФ и толуоле, в отличие от полимера VI. Последний растворяется только в метансульфоновой кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по известным методикам. 1,4-(Дифенилэтинил)бензол, 1,4-(дифенилглиоксалил)бензол синтезировали согласно литературным данным [18].

Синтез 1,3-бис-(4-бромфенил)ацетона (II)

В двугорлую колбу помещали 50.0 г (0.23 моля) *n*-бромфенилуксусной кислоты и 9.8 г (0.24 моля) окиси магния. Смесь нагревали на сплаве Вуда до 350°C в течение 2 ч. Затем под глубоким вакуумом отгоняли целевой продукт. Выход 34.5 г (81.5%); $T_{\text{пл}} = 117\text{--}119^\circ\text{C}$. ИК (KBr): 1680 см^{-1} (CO). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 7.44 (д, 4H, Ar), 7.01 (д, 4H, Ar), 3.67 (с, 4H, CH_2). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ_{C} , м.д.): 204.10 (CO), 132.45 (C), 131.67 (CH), 131.03 (CH), 121.08 (C), 48.28 (CH_2).

Найдено, %: C 48.74; H 3.21; Br 43.28.
Для $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$
вычислено, %: C 48.95; H 3.28; Br 43.42.

*Синтез 3,3'-(1,4-фенилен)-бис-[2,5-ди(*n*-бромфенил)-4-фенилциклопентадиенона] (III)*

В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 3.42 г (0.01 моля) соединения II, 7.43 г (0.02 моля) 4,4-дибромдифенилацетона и 100 мл абсолютного этилового спирта. Реакционную смесь доводили до умерен-

ного кипения, по каплям медленно добавляли 10 мл 5%-ного спиртового раствора КОН и перемешивали при этой температуре в течение 1 ч. Реакционную массу охлаждали ледяной водой, выпавший темно-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали холодным этанолом и сушили в вакууме. Выход 8.96 г (89%); $T_{\text{пл}} = 353\text{--}355^\circ\text{C}$. ИК (KBr): 1705 см^{-1} (CO). ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 6.2–7.9 (м, 30H, Ar). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ_{C} , м.д.): 200.1 (CO), 153.07 (C), 152.67 (C), 137.09 (C), 136.84 (C), 133.78 (C), 125.30 (C), 123.56 (C), 132.70 (CH), 130.52 (CH), 127.77 (CH), 127.21 (CH), 126.83 (CH), 126.53 (CH).

Найдено, %: C 61.77; H 3.09; Br 31.65.
Для $\text{C}_{52}\text{H}_{30}\text{Br}_4\text{O}_2$
вычислено, %: C 62.06; H 3.00; Br 31.76.

*Синтез *n*-бромфенилзамещенного полифенилена (IV)*

В трехгорлую колбу емкостью 25 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 1.0064 г (1 ммоль) бромсодержащего бисциклона III, 0.1262 г (1 ммоль) 1,4-диэтинилбензола и 1,2,4-трихлорбензола. Реакционную смесь нагревали до 180°C и при этой температуре перемешивали 20 ч. По ходу реакции выделялся CO, при этом цвет реакционной смеси менялся от фиолетового до бесцветного. Затем реакционную массу охлаждали и выливали в 10-кратный избыток метанола, после чего отфильтровывали, промывали холодным метанолом и сушили под вакуумом 24 ч при температуре 100°C . $\eta_{\text{прив}} = 0.82$ дл/г (МП, 25°C).

Найдено, %: C 66.66; H 3.90; Br 28.93.
Для $\text{C}_{60}\text{H}_{36}\text{Br}_4$
вычислено, %: C 66.94; H 3.37; Br 29.69.

Синтез фенилзамещенного полифенилена с диэфирфосфонатными группами в боковой цепи (V)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом для аргона, помещали 0.324 г (0.3 ммоль) полимера IV, 0.77 мл (6 ммоль) диэтилфосфита, 0.84 мл (6 ммоль) триэтиламина, 0.104 г (0.09 ммоль) тетракис-(трифенилфосфин)палладия и 3.5 мл толуола. Реакционную смесь нагревали до 100°C и перемешивали в течение 48 ч, после чего выливали в

10-кратный избыток метанола, содержащего 5 об. % 37%-ной HCl. Продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 20 ч. Получили полимер с диэтилфосфонатными группами в боковой цепи. ИК-спектр (пленка): 1025 (P–O–C) и 2980 см⁻¹ CH₃-группа фрагмента PO(OC₂H₅)₂.

Реакция деалкилирования полимера V

Полимер V суспендировали в концентрированной водной HBr и кипятили 48 ч, после чего отфильтровывали, промывали водой и сушили при 50°C под вакуумом в течение 20 ч. ИК (KBr): 3200–2500 см⁻¹ (фосфонатная кислотная группа).

Спектры ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C и ЯМР ³¹P исходных соединений и полимеров записывали на спектрометре "Bruker AMX-400" с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц соответственно. ИК- и КР-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра "Perkin-Elmer" (модель 1720-X), ТГА осуществляли на приборе "Perkin-Elmer" (модель TGA-7) при нагревании со скоростью 20 К/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rikukawa M., Sanui K. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. № 10. P. 1463.
2. Hickner M.A., Gassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
3. Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J. // Fuel Cell. 2004. V. 4. № 3. P. 147.
4. Русанов А.Л., Лухачев Д.Ю., Mullen K. // Успехи химии. 2002. Т. 79. № 9. С. 862.
5. Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 26. P. 4896.
6. Souzy R., Ameduri B. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 6. P. 644.
7. Fujimoto C.H., Hiokner M.A., Cornelius Ch.J., Loy D.A. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 12. P. 5010.
8. Cherry B.R., Fujimoto C.H., Cornelius C.J., Alam T.M. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 4. P. 1201.
9. Jakoby Kai, Peinemann K.V., Nunes S.P. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 1. P. 61.
10. Liu B., Robertson G.P., Guiver M.D., Shi Z., Navessin T., Holdcroft S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 2006. V. 27. № 17. P. 1411.
11. Miyatake K., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 21. P. 3770.
12. Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S., Wang S.J. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 3. P. 627.
13. Meng Y.Z., Tjong S.C., Hay A.S., Wang S.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 19. P. 3218.
14. Cristau H.J., Herue A., Loisean F., Virieux D. // Synthesis. 2003. № 14. P. 2216.
15. Souzy R., Ameduri B., Boutevin B., Virieux D. // J. Fluorine Chem. 2004. V. 125. № 9. P. 1317.
16. Hirao T., Masunaga T., Yamada N., Ohshiro Y., Agawa T. // Bull. Chem. Sci. Jpn., 1982. V. 55. № 7. P. 909.
17. Schwan A.L. // Chem. Soc. Rev. 2004. V. 33. № 4. P. 218.
18. Кештов М.Л., Беломоина Н.М., Казиева Т.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 670.

New Proton-Conducting Phenyl-Substituted Polyphenylenes with Phosphonate Groups in Side Chain

M. L. Keshtov and A. R. Khokhlov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

e-mail: keshtov@ineos.ac.ru

Abstract—A new method for the synthesis of polyphenylenes with phenylphosphonate side groups was developed. The method is based on transformations of *p*-bromophenyl-substituted polyphenylenes via the substitution of the diethyl phosphonate group for bromine in the presence of a palladium catalyst and the hydrolysis of this group giving polymers with free phosphonic acid groups.

УДК 541(64+24):532.73

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКУЮ ВЯЗКОСТЬ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА

© 2008 г. А. Р. Халимов*, М. И. Абдуллин*, Н. Н. Сигаева**, Ю. Б. Монаков**

*Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

**Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 26.06.2007 г.

Принята в печать 30.10.2007 г.

Изучено гидродинамическое поведение растворов этиленпропилендициклопентадиенового сополимера в углеводородных растворителях. Показано, что температура оказывает существенно различное влияние на термодинамическое сродство ароматических и алифатических растворителей к макромолекулам сополимера. Термодинамическое качество ароматических растворителей по отношению к сополимеру и гидродинамический объем макромолекулярных клубков возрастают с увеличением температуры; алифатические растворители в этом отношении ведут себя противоположным образом.

Промышленное производство сополимеров на основе этилена и пропилена во всем мире из года в год увеличивается. Основные направления использования этиленпропилендициклопентадиеновых каучуков (СКЭПТ) – автомобильная и шинная промышленность, производство резинотехнических изделий, герметиков, клеев, присадок к технологическим жидкостям [1, 2]. Переработка сополимера, а также некоторые направления его использования связаны со стадией растворения и применением растворов СКЭПТ в органических растворителях. Это ведет к необходимости изучения свойств растворов СКЭПТ, в том числе гидродинамических.

В работе [3] определена растворимость двойных и тройных сополимеров, а также вязкость растворов в гексане, циклогексане, изооктане, толуоле, 1-хлорбутане, хлороформе и ТГФ. Установлено, что этиленпропиленовый сополимер умеренно растворяется в указанных растворителях, а макромолекулярный клубок сжимается при низкой температуре, при высокой температуре, наоборот, размер клубка увеличивается. В работе [4] изучены разбавленные растворы сополиме-

ров в углеводородных растворителях в интервале $-10...+50^{\circ}\text{C}$. Сольватирующая способность алифатических растворителей по отношению к аморфным сополимерам, определенная по вязкости, медленно уменьшалась с ростом температуры, тогда как аналогичная характеристика для ароматических растворителей незначительно улучшалась до 20°C , а затем оставалась постоянной или постепенно уменьшалась [4].

Гидродинамические свойства растворов СКЭПТ мало освещены в литературе, а выводы часто противоречивы [3–7].

В настоящей работе изучено влияние химической природы растворителя на гидродинамическое поведение растворов СКЭПТ.

Использовали СКЭПТ производства Открытого акционерного общества “Уфаоргсинтез” с содержанием дициклопентадиеновых звеньев 6.3 мас. %, пропиленовых звеньев – 42.6 мас. %, этиленовых звеньев – 51.1 мас. %. Растворителями служили гексан, изооктан, бензол, толуол.

Вязкость разбавленных растворов СКЭПТ в указанных выше растворителях определяли с помощью вискозиметра Уббелодде при $20-60^{\circ}\text{C}$. Характеристическую вязкость $[\eta]$ рассчитывали пу-

E-mail: Khalimov@prom-servis.ru (Халимов Азамат Рашитович).

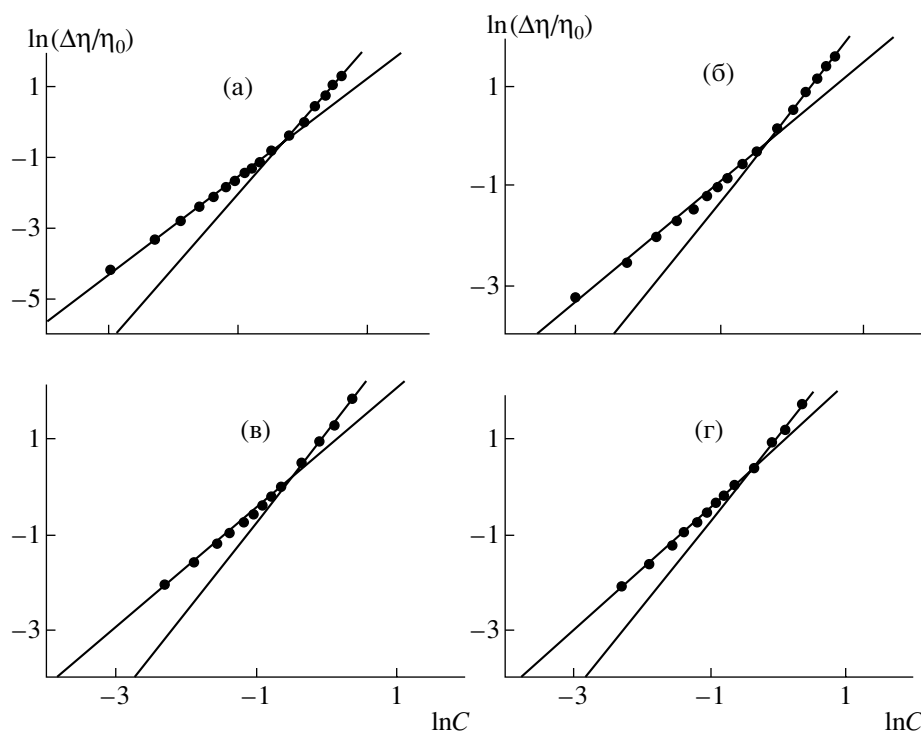


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной вязкости растворов СКЭПТ в бензоле (а), толуоле (б), гексане (в) и изооктане (г) при 20°C.

тем двойной экстраполяцией зависимостей $\eta_{\text{уд}}/c$ и $\ln \eta_{\text{отн}}/c$ к $c \rightarrow 0$, где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость, c – концентрация раствора [8].

Фракционирование СКЭПТ осуществляли методом дробного осаждения из раствора. В качестве растворителя использовали циклогексан, осадителя – метанол. Получено 22 фракции сополимера. Выход фракций составил 94%. Спектры ИК и ЯМР ^{13}C фракций СКЭПТ практически совпали со спектрами исходного сополимера, что свидетельствовало об идентичности микроструктуры и строения макромолекул фракций и исходного полимера. Средневязкостная ММ нефракционированного СКЭПТ составила 5.3×10^4 .

Размер макромолекулярных клубков в растворе, а следовательно, и вязкость растворов полимеров, помимо температуры, химической природы и ММ полимера, зависят от взаимодействия макромолекул с растворителем [9]. Растворитель может существенно влиять на высоту энергетического барьера активации внутримолекулярного вращения и, как следствие, на степень свернутости макромолекул [10].

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости удельной вязкости растворов СКЭПТ в двойных логарифмических координатах. Видно, что зависимости описываются двумя прямыми, представляющими собой касательные к начальному и конечному участку кривых, пересекающимися в точке кроссовера C^* [11], которая соответствует переходу от разбавленного раствора не взаимодействующих между собой молекул к системе перекрывающихся клубков в умеренно концентрированной области. Полученные значения точки кроссовера для растворов СКЭПТ (табл. 1) позволяют констатировать, что природа растворителя сильно влияет на размеры макро-

Таблица 1. Температурная зависимость точки кроссовера C^* растворов СКЭПТ

Растворитель	Значения C^* , г/дл				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Толуол	0.8	0.8	0.7	0.7	0.6
Бензол	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8
Гексан	0.5	0.6	0.6	0.7	0.7
Изооктан	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7

Таблица 2. Влияние природы растворителя на характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов СКЭПТ и температурный коэффициент вязкости $d\ln[\eta]/dT$

Растворитель	Значения $[\eta]$, дл/г					$d\ln[\eta]/dT \times 10^3$
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	
Толуол	0.70	0.73	0.77	0.80	0.84	4.6
Бензол	0.29	0.32	0.35	0.38	0.41	8.6
Гексан	1.09	1.04	0.99	0.94	0.89	-5.1
Изооктан	1.19	1.14	1.09	1.04	1.00	-4.3

клубка. В растворах СКЭПТ в гексане и изооктане (при 20°C) точка кроссовера проявляется при более низких концентрациях полимера (0.5 г/дл), чем в среде толуола (0.8 г/дл) и бензола (1.2 г/дл). Это может быть связано с тем, что перекрывание макроклубков в алифатических растворителях начинается при меньшей концентрации СКЭПТ в растворе, поскольку в растворителях с высоким сродством к сополимеру размер макромолекулярных клубков увеличивается. При понижении температуры с 20 до 60°C точка кроссовера в алифатических растворителях сдвигается в область больших концентраций (с 0.5 до 0.7 г/дл). В ароматических растворителях, напротив, происходит смещение точки кроссовера в область низких концентраций – с 0.8 до 0.6 г/дл в растворе толуола и с 1.2 до 0.8 г/дл в среде бензола. Наблюдаемая картина, по-видимому, обусловлена уменьшением размеров клубков макромолекул СКЭПТ в гексане и изооктане, и наоборот, их увеличением в ароматических растворителях с ростом температуры.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли для растворов с концентрацией ниже точки кроссовера (0.05–0.5 г/дл), при которой полимерные молекулы в растворе находятся в виде отдельных макроклубков. Значения характеристической вязкости растворов заметно различаются (табл. 2), что свидетельствует о неодинаковых размерах клубков макромолекул СКЭПТ в различных растворителях. Характеристическая вязкость растворов сополимера при 20°C в изооктане (1.2 дл/г) и гексане (1.1 дл/г) выше, чем в толуоле (0.7 дл/г) и бензоле (0.3 дл/г).

В среде алифатических растворителей (гексане и изооктане) характеристическая вязкость растворов сополимеров понижается с увеличением

температуры (табл. 2), т.е. растворы СКЭПТ в гексане, изооктане имеют отрицательный температурный коэффициент вязкости. Это указывает на то, что для изученных систем характерна НКТС [9].

Существенно иная картина наблюдается для растворов СКЭПТ в ароматических углеводородах – характеристическая вязкость растворов сополимера в таких растворителях (бензоле, толуоле), наоборот, повышается с ростом температуры (табл. 2). Растворы СКЭПТ в ароматических углеводородах имеют положительный температурный коэффициент вязкости (табл. 2), что характерно для систем с ВКТС [9]. Это согласуется с предположением о более высоком сродстве к СКЭПТ изооктана и гексана по сравнению с толуолом и бензолом.

Использованные в работе растворители можно расположить в такой последовательности по мере увеличения температурных коэффициентов: гексан < изооктан < толуол < бензол.

Для расчета характеристической вязкости полимера в θ -растворителе $[\eta]_{\theta}$ использовали подход, предложенный Штокмайером и Фиксманом [10], согласно которому связь между $[\eta]$ и M_{η} выражается уравнением

$$[\eta]/M_{\eta}^{1/2} = K_{\theta} + 0.51\Phi_{\theta}B M_{\eta}^{1/2}, \quad (1)$$

где K_{θ} – коэффициент уравнения Марка–Куна–Хаувинка [10]

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta}M^{1/2} \quad (2)$$

Для нахождения зависимости $[\eta]/M_{\eta}^{1/2}$ от $M_{\eta}^{1/2}$ были выделены узкие фракции СКЭПТ.

Из определенных в растворе циклогексана (25°C) значений $[\eta]$ фракций сополимера по уравнению Марка–Куна–Хаувинка [12] были рассчитаны величины M_η фракций сополимера и нефракционированного СКЭПТ:

$$[\eta] = 4.55 \times 10^{-4} M_\eta^{0.75} \quad (3)$$

Коэффициент $K_\theta = 3.6 \times 10^{-3}$ был найден как отрезок, отсекаемый на оси ординат прямолинейной зависимости $[\eta]/M_\eta^{1/2}$ от $M_\eta^{1/2}$ (рис. 2).

Характеристическую вязкость СКЭПТ в θ -растворителе – $[\eta]_\theta = 0.83$ [10] определяли по уравнению (2).

Параметром возмущения размеров макромолекул в результате взаимодействия с растворителем может служить фактор расширения радиуса по вязкости α_η^3 [8]:

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_\theta \quad (4)$$

В алифатических растворителях фактор расширения радиуса по вязкости α_η^3 макромолекулярного клубка СКЭПТ уменьшается с повышением температуры (табл. 3). Для растворов СКЭПТ в бензоле, толуоле, наоборот, повышение температуры от 20 до 60°C приводит к увеличению фактора расширения радиуса по вязкости α_η^3 . Толуол и бензол, для которых фактор расширения радиуса по вязкости $\alpha_\eta^3 < 1$, являются для СКЭПТ термодинамически плохими растворителями в интервале 20–60°C в отличие от термоди-

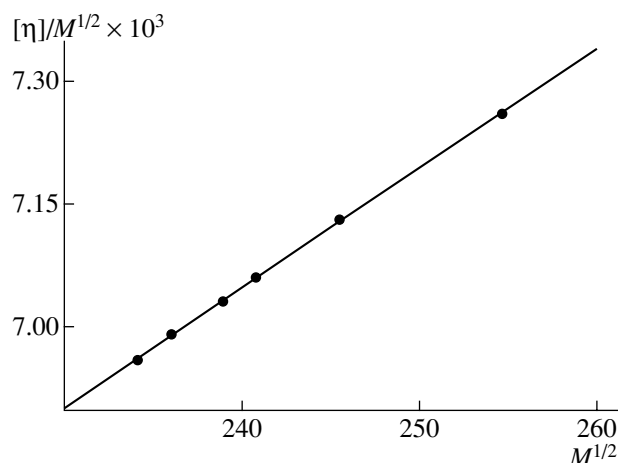


Рис. 2. Зависимость Штокмайера–Фиксмана для растворов СКЭПТ в циклогексана при 20°C.

намически хороших растворителей – гексана и изооктана.

Таким образом, гидродинамические свойства растворов СКЭПТ существенно зависят от природы растворителя. Алифатические и ароматические углеводороды обладают заметно неодинаковым термодинамическим сродством к макромолекулам сополимера. По мере повышения температуры термодинамическое качество алифатических растворителей ухудшается, интенсивность взаимодействия СКЭПТ с растворителем снижается и гидродинамический объем клубков макромолекул уменьшается. Совершенно иная картина наблюдается в случае растворов СКЭПТ в ароматических углеводородах. Термодинамическое качество ароматических растворителей с увеличением температуры улучшается, интенсивность взаимодействия СКЭПТ с раство-

Таблица 3. Влияние природы растворителя на фактор расширения радиуса по вязкости α_η^3 макромолекул СКЭПТ

Растворитель	Значения α_η^3				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
Толуол	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0
Бензол	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5
Гексан	1.3	1.3	1.2	1.1	1.1
Изооктан	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2

рителем возрастает и гидродинамический объем клубков макромолекул увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусыгин В.М., Дьяконов Г.С., Минскер К.С., Берлин Ал.Ал. // Сумма технологий. 2000. № 4. С. 48.
2. Ceni J., De P.P., Bhowmick A.K., De S.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Т. 82. № 13. Р. 3304.
3. Chiantore O., Guaita M., Caldari S. // 11 Conv. ital. sci. e tecnol. macromol. Torino, 1993. Р. 681.
4. Sen A. // Macromolecules. 1990. Т. 23. № 9. Р. 2519.
5. Конькова С.В., Адамова Л.В. // 10 Всерос. студенческая науч. конф., посвященная 80-летию Уральского государственного университета, "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Екатеринбург, 2000. С. 256.
6. Cinquina P., Gianotti G., Borghi D. // Polym. Commun. 1990. Т. 31. № 1. Р. 30.
7. Ciampa G. // Chim. e Ind. Milan. 1959. Т. 41. Р. 984.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Noboru T., Randolph S. // Rubber Chem. Technol. 1969. V. 42. № 3. Р. 944.
10. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1988.
11. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
12. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
13. Карасев В.Н. Дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский нефтяной ин-т, 1974.

Effect of Solvent Nature on Intrinsic Viscosity of an Ethylene–Propylene–Dicyclopentadiene Copolymer

A. R. Khalimov^a, M. I. Abdullin^a, N. N. Sigaeva^b, and Yu. B. Monakov^b

^a Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

^b Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia
e-mail: Khalimov@prom-servis.ru

Abstract—The hydrodynamic behavior of solutions of the ethylene–propylene–dicyclopentadiene copolymer in hydrocarbon solvents has been studied. It has been shown that the effects of temperature on the thermodynamic affinities of aromatic and aliphatic solvents for copolymer macromolecules are substantially different. The thermodynamic quality of aromatic solvents relative to the copolymer and the hydrodynamic volume of macromolecular coils increase with temperature; the aliphatic solvents show quite a reverse behavior.

УДК 541.64:547.239.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИИЗОЦИАНАТА НА СВОЙСТВА ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМОЧЕВИН, СОДЕРЖАЩИХ АЗАКРАУН-ЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

© 2008 г. А. Р. Коригодский*, М. А. Дубицкая*, С. А. Фотина*,
Н. П. Бессонова**, В. В. Киреев*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.
Принята в печать 23.10.2007 г.

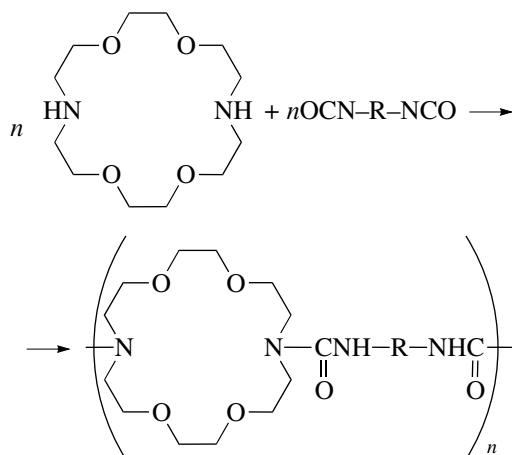
Синтезированы новые циклолинейные полимочевины на основе краунсодержащего диамина – 1,10-диаза-18-краун-6 и органических диизоцианатов различной природы (алифатические, ароматические и алициклические), а также олигомерного диизоцианата. Установлено, что азакраунсодержащие полимеры в отличие от большинства полимочевин обладают растворимостью в широком круге органических растворителей. Исследованы их калориметрические и деформационно-прочностные свойства в сухом и равновесно-набухшем состояниях. Показана возможность целенаправленно изменять основные свойства этих циклолинейных систем за счет варьирования природы используемого диизоцианата.

Полимеры, содержащие краун-эфиры и их аналоги с различными по природе гетероатомами, широко используются для создания ион-селективных электродов и мембран [1–3]. В частности, для этих целей обычно применяются линейные полиамины, полимочевины и полиимиды, синтезированные на основе диаминопроизводных дибензо- и дициклогексил-краун-эфиров [3–7]. Однако существенным недостатком указанных полимеров является плохая растворимость в органических растворителях, затрудняющая получение пленочных материалов на их основе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цель настоящей работы – получение полимочевин с высоким содержанием краун-эфиров и растворимых в органических растворителях. Для этого были синтезированы циклолинейные полимочевины на основе краунсодержащего диамина – 1,10-диаза-18-краун-6 и мономерных диизоцианатов (алифатических, ароматических, алициклических), а также олигомерного диизоцианата на

основе олиготетраметиленоксида ($M = 1000$) и 2,4-толуилендиизоцианата:



где R = (4,4'-дифенилметандиизоцианат – ДФДИ),

(4,4'-дициклогексилметандиизоцианат – ДЦГДИ), $-(\text{CH}_2)_6-$ (1,6-гексаметилендиизоцианат – ГМДИ), $-(\text{CH}_2)_{12}-$ (1,12-додecilметилендиизоцианат – ДМДИ) и

E-mail: korigod@muctr.edu.ru (Коригодский Александр Робертович).

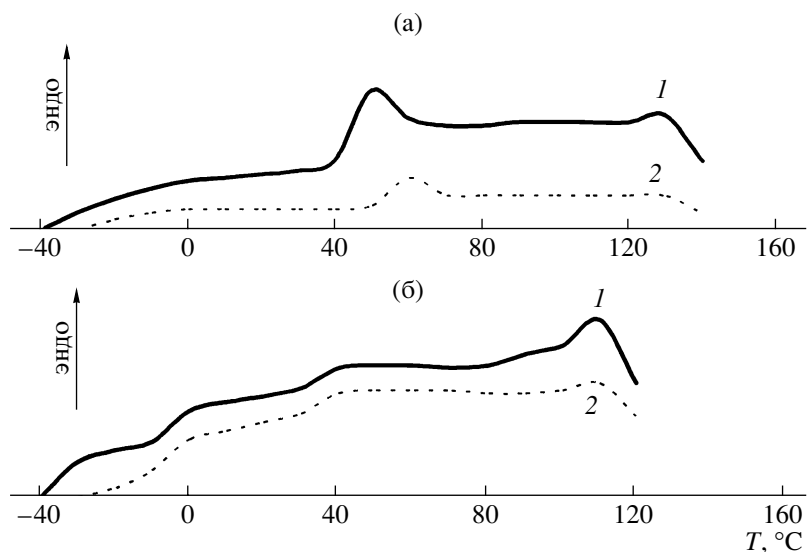
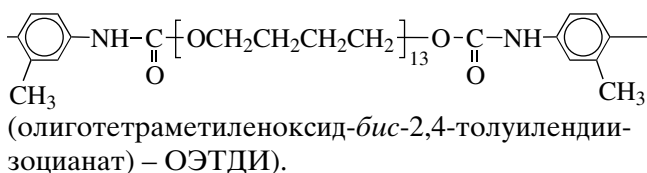


Рис. 1. Термограммы полимочевин на основе ДФДИ (а) и ДЦГДИ (б): 1 – первое сканирование, 2 – повторное.



Обнаружено, что полученные полимеры в отличие от большинства полимочевин обладают растворимостью в широком круге органических растворителей, включая низшие спирты (метанол, этанол и изопропанол) и хлорированные углеводороды (метиленхлорид и хлороформ), из растворов которых они образуют прозрачные пленки. Хорошая растворимость полимочевин связана с наличием в их составе объемных циклических фрагментов, разрыхляющих систему водородных связей.

Таблица 1. Термические переходы в полимочевинах

Диизоцианат	$T_c, ^\circ\text{C}$		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
	исходный образец	прогретый образец	
ДФДИ	54	60	127
ДЦГДИ	-5; 30	-7; 27	110
ГМДИ	5	10	–
ДМДИ	-7	-10	–
ОЭТДИ	-12	-16	–

Ряд полимочевин получали в среде изопропанола, с которым диизоцианаты принципиально могут реагировать с образованием уретанов. Однако было установлено, что в выбранных условиях синтеза этого не происходит, о чем свидетельствуют сам факт получения высокомолекулярных соединений и отсутствие сигналов, соответствующих (концевым) изопропильным группам на спектре ЯМР ^1H .

Как показали калориметрические исследования, изменение природы использованных диизоцианатов приводит к резкому изменению характера термограмм (рис. 1, табл. 1). Для систем на основе ароматических и алициклических диизоцианатов наблюдаются эндо-эффекты (в области 130 и 110°C соответственно), скорее всего, обусловленные плавлением ЖК-образований. Эндо-эффекты, как и следовало ожидать, вырождаются при повторном сканировании, проводимом через несколько минут. Стеклование для полимеров разного состава проявляется в диапазоне $-7...+54^\circ\text{C}$, причем наименьшие значения T_c выявлены в полимерах на основе алифатических диизоцианатов. В полимочевине на основе ДЦГДИ проявляются две T_c как в исходном, так и прогретом образцах. Это, очевидно, связано с тем, что исходный диизоцианат представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров, а полученный на его основе полимер характеризуется блочным строением и содержит протяженные участки каждого из

Таблица 2. Некоторые свойства полимочевин

Диизоцианат	$\eta_{пр}$, дл/г	Влагосодержание, %	$\sigma_{в.э}$, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ДФДИ	0.36	13	–	42.0	40
	0.70	–	–	51.5	35
	1.20	–	–	52.0	37
	1.0*	–	–	28.3	45
ДЦГДИ	0.90	48	33.5	29.5	189
	0.90*	–	5.0	12.0	1020
ГМДИ	0.40	60	–	10.4	1180
	0.40*	–	–	–	–
ДМДИ	0.35	41	–	6.8	670
	0.35*	–	–	1.5	1150
ОЭТДИ	0.54	50	–	2.5	1250

* Полимер в равновесно-набухшем состоянии.

указанных изомеров. На термограмме более жесткоцепной полимочевины на основе ДФДИ наблюдаемый релаксационный переход имеет форму скачка с пиком. Такие пики, связанные с гистерезисными процессами при стекловании, характерны для некоторых полимеров, например ПС и ПВХ [8]. Для полимочевинуретанного блок-сополимера на основе олиготетраметиленаоксида наблюдаются минимальные значения T_c по сравнению с остальными исследованными сополимерами. При этом в отличие от большинства поли-

эфируретановых и полиуретанмочевинных блок-сополимеров [9] данный блок-сополимер имеет одну T_c , поскольку его “жесткий” мочевиный блок содержит в своем составе остаток краун-эфира, близкого по природе к эластичному блоку, также представляющему собой простой полиэфир.

Результаты механических испытаний пленочных образцов полимеров и некоторые их свойства в сухом и равновесно-набухшем состояниях приведены в табл. 2.

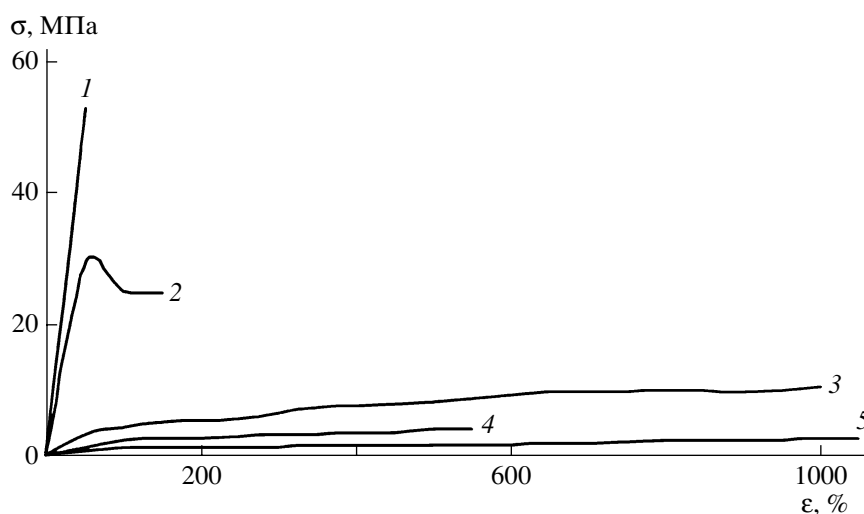


Рис. 2. Кривые растяжения полимочевин на основе ДФДИ (1), ДЦГДИ (2), ГМДИ (3), ДМДИ (4) и ОЭТДИ (5).

Из рис. 2 видно, что кривые растяжения образцов сильно дифференцированы в зависимости от природы используемого сомомера, что хорошо коррелирует с данными ДСК и связано со значительным отличием их структуры. При этом явление вынужденной эластичности в полной мере проявляется только в образце на основе ДЦГДИ. Наиболее высокой прочностью обладают полимочевины на основе ароматического и алициклического диизоцианатов, по-видимому, благодаря присутствию в них ЖК-образований. Их поведение существенно отличается от поведения остальных однофазных полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. Установлено, что характер кривых растяжения соответствующих набухших образцов определяется в первую очередь их влагосодержанием из-за пластифицирующего действия сорбируемой воды. На примере различающихся по ММ полимочевин на основе ароматического диизоцианата обнаружено, что “запределивание” прочности при разрыве наблюдается при значениях приведенной вязкости полимеров $\sim 0.4\text{--}0.5$ дл/г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимочевин проводили в среде хлороформа или изопропилового спирта при добавлении раствора диизоцианата в охлажденный до $5\text{--}10^\circ\text{C}$ раствор диамина. В работе использовали продукты фирмы “Aldrich”. Диизоцианаты ДФДИ и ДМДИ перегоняли в вакууме в токе инертного газа. После окончания синтеза полимеры переосаждали из изопропанола в этиловый эфир. Выход полученных полимочевин в большинстве случаев был количественным. Состав и строение циклолинейных полимочевин подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также спектроскопии ЯМР ^1H .

Приведенную вязкость определяли для 0.5%-ных растворов полимеров в ДМФА при 20°C .

Для оценки влагосодержания пленку толщиной $100\text{--}150$ мкм после взвешивания помещали в дистиллированную воду при $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Через 24 ч образец вынимали из воды, отжимали фильтровальной бумагой и взвешивали. Расчет проводили в соответствии с работой [10].

ИК-спектры пленок полимеров записывали на ИК-спектрометре UR-20 в области частот $500\text{--}4000$ cm^{-1} .

ПМР-спектры полимеров в CDCl_3 регистрировали на спектрометре СХР-200 (“Bruker”) на частоте 60 МГц относительно внутреннего стандарта – тетраметилсилана при 30°C . Спектр ЯМР ^1H полимочевины на основе диаза-18-краун-6 и ДФДИ (CDCl_3 ; δ_{H} , м.д.): 3.3–3.6 (д, 2H, OCH_2), 3.0–3.2 (с, 2H, NCH_2), 5.5–6.0 (с, 1H, NH), 6.9–7.1 (д, CCH), 7.1–7.3 (д, CCH), 3.8 (с, CH_2).

Калориметрические исследования проводили на микрокалориметре ДСК-7 фирмы “Perkin-Elmer” (США). Образец нагревали со скоростью 20 К/мин в интервале $-40\text{...}+140^\circ\text{C}$. После первого сканирования образец резко охлаждали до начальной температуры и проводили сканирование закаленного образца.

Механические свойства пленочных образцов оценивали с помощью динамометра типа “Поляни” при скорости растяжения 2.2×10^{-4} м/с. Параметры рабочей части образцов составляли (0.2×9) мм. Пленки полимеров толщиной $150\text{--}200$ мкм готовили из растворов в хлороформе или изопропаноле на стеклянной подложке. Для образцов определяли предел вынужденной эластичности $\sigma_{\text{в.э}}$, прочность при разрыве $\sigma_{\text{р}}$ и относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{\text{р}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каттрал Р.Б. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000.
2. Heng L.Y., Hall E.A. // Anal. Chem. 2000. V. 72. P. 42.
3. Курманалиев М., Ергожин Е.Е., Калмуратова А.А. // Изв. АН Республики Казахстан. Сер. хим. 1992. С. 22.
4. Виленский В.А., Гончаренко Л.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Савельев Ю.В., Веселов В.Я., Греков А.П., Огородова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1865.
5. Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранович Е.Р., Веселов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 12. С. 2053.
6. Савельев Ю.В., Греков А.П., Ахранович А.Е., Штомпель В.И., Веселов В.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 3. С. 534.

7. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Штомпель В.И., Шаповал Р.Л., Яковенко Д.Ф., Корсакова Л.Н., Валетдинов Р.К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1008.
8. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
9. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. М.: Химия, 1973.
10. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высшая школа, 1986.

Effect of Diisocyanate Nature on the Properties of Cycloliner Polyureas Containing Azacrown Ether Groups

A. R. Korigodskii^a, M. A. Dubitskaya^a, S. A. Fotina^a, N. P. Bessonova^b, and V. V. Kireev^a

^a *Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

^b *State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia
e-mail: korigod@muctr.edu.ru*

Abstract—New cycloliner polyureas based on a crown-containing diamine—1,10-diaza-18-crown-6—and organic diisocyanates of different natures (aliphatic, aromatic, and alicyclic compounds) and an oligomeric diisocyanate have been synthesized. It has been found that, unlike most polyureas, azacrown-containing polymers are soluble in a wide variety of organic solvents. The calorimetric and mechanical properties of these polymers in dry and equilibrium-swollen states have been studied. It has been shown that the basic characteristics of these cycloliner systems can be tailored by varying the nature of the used diisocyanate.

УДК 541.64:547(241+1'128)

МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ

© 2008 г. В. В. Киреев*, В. Ф. Посохова**, И. Б. Сокольская***,
В. П. Чуев**, В. А. Дятлов*, С. Н. Филатов*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Закрытое акционерное общество “ВладМива”
308002 Белгород, ул. Мичурина, 39а

***Государственный научный центр “Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 26.09.2007 г.

Принята в печать 19.11.2007 г.

Гидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана в различных условиях синтезированы метакрилатсодержащие органосилсесквиоксаны с $M_n = (1.5-5.0) \times 10^3$. На основании сопоставления данных спектров ЯМР ^{29}Si и ММ олигомеров сделано заключение о содержании в составе молекул олигомеров 8–12-членных силоксановых циклов.

Олигомерные и полимерные органосилсесквиоксаны вызывают неослабевающий интерес в связи с возможностью их использования для получения термостойких композитов [1, 2], для модификации поверхности минеральных наполнителей полимерных покрытий [3] и для других целей.

Особенно перспективными представляются указанные полимеры для создания композиционных материалов стоматологического назначения [4–6].

В настоящей работе исследованы гидролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и образующиеся при этом олигомеры и полимеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан (I) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 190^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.432$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^{29}Si : синглет $\delta_{\text{Si}} = -43.5$ м.д. ЯМР ^1H , м.д.: 0.49 (с, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.55 (с, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.75 (с, CH_3C), 3.35 (с,

CH_3O), 3.88 (тр $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5.30 и 5.85 (два синглета, $\text{C}=\text{CH}_2$).

Растворители (ацетон, метанол, этанол) – коммерческие продукты с константами, соответствующими литературным [7]; при необходимости их сушили по стандартным методикам.

Гидролитическую поликонденсацию соединения I проводили в среде указанных растворителей при перемешивании и разной температуре в присутствии катализаторов и солей или без них. Образующиеся продукты осаждали избытком воды и освобождали от остатков катализатора и солей трехкратным переосаждением из раствора в исходном растворителе водой.

В ряде случаев проводили водную отмывку растворов олигосилсесквиоксанов в несмешивающихся с водой растворителях (хлороформ, эфир). Выход продуктов гидролитической поликонденсации при полном ее завершении (по конверсии метокси-групп) в большинстве случаев был количественным.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si снимали на приборе “Bruker AM-360” при 25°C в растворе в дейтерохлороформе.

ММ олиго- и полисилсесквиоксанов определяли методом ГПХ на приборе “Waters” со стироген-

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

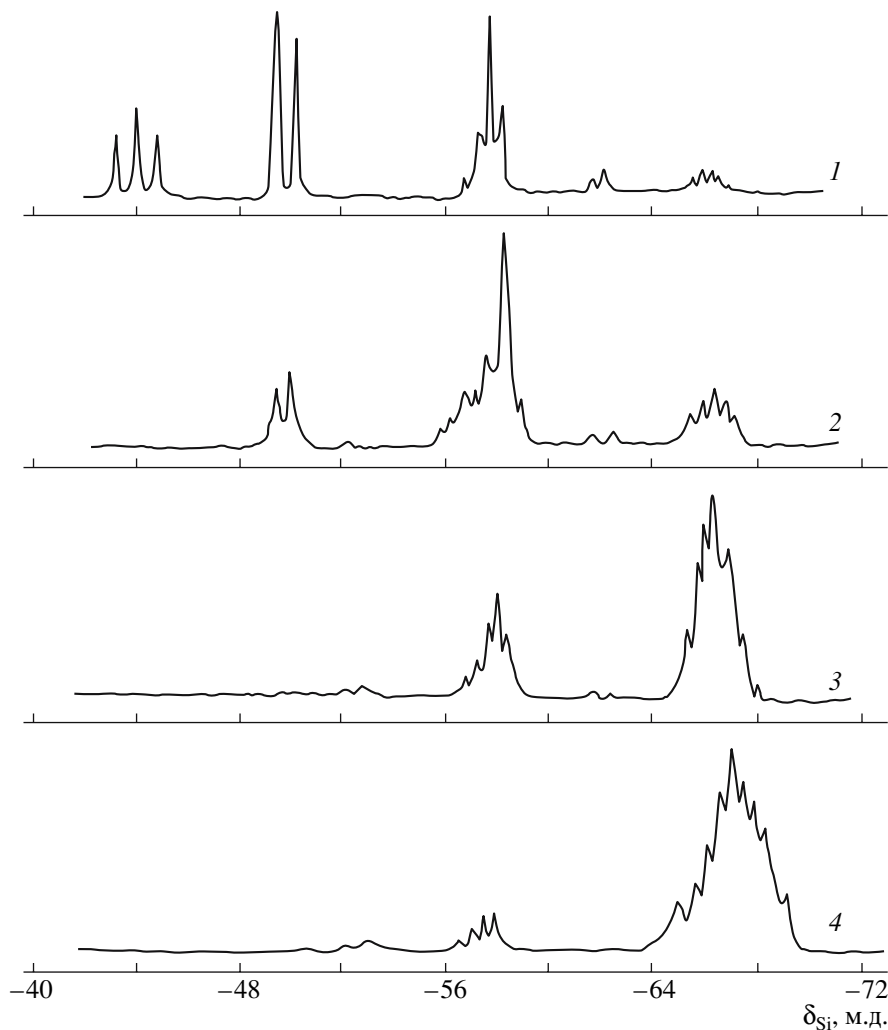
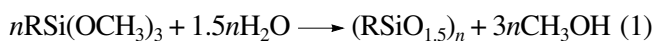


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{29}Si олигомеров, полученных гидролитической поликонденсацией в среде ацетона в присутствии 1% HCl от массы I, концентрация I в растворе 2 об. %, продолжительность 24 ч. Соотношение I : H_2O = 1 : 1.0 (1), 1 : 1.5 (2), 1 : 3.0 (3, 4). $T = 25$ (1–3) и 56°C (4).

левыми колонками и рефрактометрическим детектором, элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролитическую поликонденсацию соединения I осуществляли преимущественно в гомогенных условиях в среде ацетона или низших спиртов в присутствии кислотных катализаторов (CH_3COOH , HCl , HF), а также добавок некоторых солей (ZnCl_2 , KF , NH_4F). Исходя из общей схемы образования олигосилсесквиоксанов



и расчетного количества необходимой для гидролиза воды (1.5 моля на 1 моль соединения I) мы варьировали количество последней от недостатка до значительного избытка.

О полноте отщепления метокси-групп судили по исчезновению их сигнала на спектрах ЯМР ^1H в области $\delta_{\text{H}} = 3.35$ м.д., он полностью исчезал при соотношении I : $\text{H}_2\text{O} \geq 1 : 1.5$. При этом характерные сигналы всех остальных групп протонов на спектрах ПМР продуктов гидролитической поликонденсации сохраняются. За дальнейшим протеканием поликонденсации следили по изменению спектров ЯМР ^{29}Si (рис. 1). При их анализе мы исходили из отнесения сигналов на спектрах ЯМР ^{29}Si , сделанных в работе [3]:

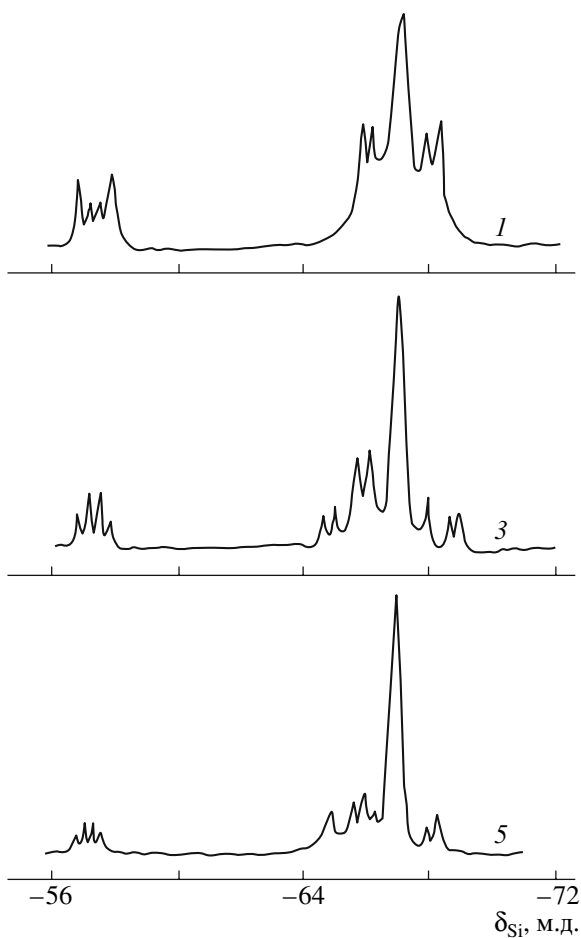
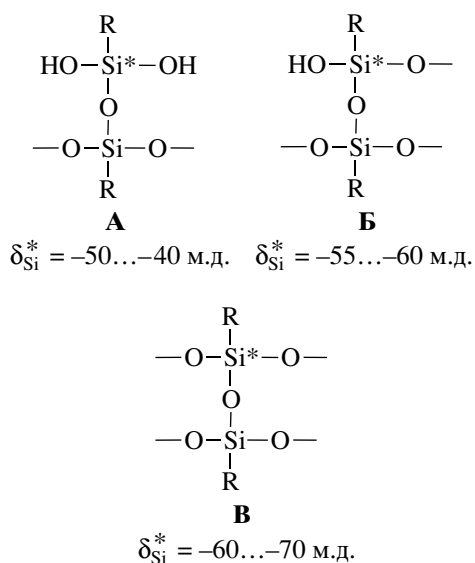


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{29}Si олигомеров, полученных гидролитической поликонденсацией в присутствии ZnCl_2 . Номера спектров соответствуют номерам опытов в таблице.



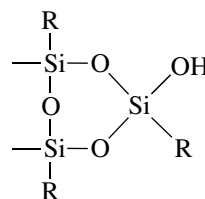
При существенном недостатке воды ($\text{H}_2\text{O} : \text{I} = 0.8$ или 1.0) в полупродуктах присутствуют в ос-

новном линейные соединения с метокси- ($\delta_{\text{Si}}^* = -45 \dots -42$ м.д.) и гидроксильными группами ($\delta_{\text{Si}}^* = -50 \dots -48$ м.д.).

При соотношении $\text{I} : \text{вода} = 1 : 1.5$ олигомеры включают преимущественно фрагменты типа А и Б, причем мультиплетный характер сигналов свидетельствует об образовании циклических структур с разным числом атомов Si. Олигомеры имели $M_n = 1060$ и $M_w = 1330$, при этом содержание в них структур типа В незначительно. Увеличение количества воды ($\text{H}_2\text{O} : \text{I} = 3 : 1$) приводит к образованию олигомеров с $M_n = 1580$ и $M_w = 1900$; в спектрах ЯМР ^{29}Si этих олигомеров присутствуют только две группы сигналов, отвечающих структурам типа Б и В с преобладанием последних (рис. 1, спектр 3).

Классическое представление Брауна [8] о необходимости использования соотношения трехфункциональный органосилан : вода, равного $1.0 : 1.5$, в случае объемистого органического радикала у атома Si не является обязательным. Нами установлено, что при гидролитической поликонденсации соединения I в гомогенных условиях даже при соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{I} = 3 : 1$ геля не образуется.

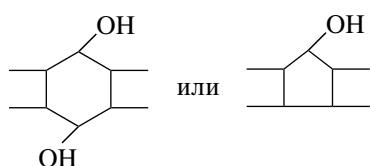
Олигомер, полученный кипячением соединения I в ацетоне в течение 1 суток ($\text{I} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$), имеет $M_n = 2450$, $M_w = 3600$ и характеризуется наличием на спектре ЯМР ^{29}Si только двух групп сигналов в области $-56 \dots -58$ м.д. (структура Б) и $-64 \dots -69$ м.д. (структура В) с соотношением фрагментов Б : В $\sim 1 : 3$ (рис. 1, спектр 4). Если предположить для структуры В гипотетическое лестничное строение из восьмичленных циклов, то при $M_n = 2450$ степень полимеризации этой “лестницы” будет составлять шесть–семь. Следовательно на 12–14 атомов Si в олигомере типа В будет приходиться четыре концевых атома Si–OH, что близко соотношению, найденному из спектров ЯМР ^{29}Si . Однако мультиплетный характер сигналов в области $-56 \dots -58$ и $-64 \dots -69$ м.д. наводит на мысль о наличии в молекулах олигомеров циклов разного размера, содержащих три–шесть и более атомов Si. Шестичленные циклы могут образоваться на концах цепей за счет конденсации силанольных групп олигомера с промежуточным органосилантриолом, хотя вероятность этого, по-видимому, невелика:



Значения ММ и соотношение фрагментов Б и В в олигосилсесквioxанах (мольное соотношение I : H₂O = 1 : 3, концентрация соединения I в ацетоне 5%, [HCl] = [ZnCl₂] = 1%, T = 25°C)

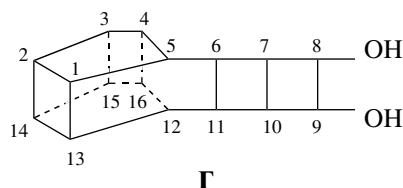
Опыт, №	Продолжительность гидролитической поликонденсации, сутки	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Мольное соотношение структур Б : В (по спектрам ЯМР ²⁹ Si)
1	6	1.4	1.5	1 : 3.0
2	13	1.9	2.7	1 : 4.0
3	42	2.0	2.8	1 : 5.0
4	62	2.6	3.4	1 : 5.5
5	90	2.7	3.5	1 : 8.0

Силанольные группы могут также находиться в середине олигомерных молекул в составе 10- и 12-членных силоксановых циклов типа



Однако расчет показывает, что при наличии в молекулах олигомеров концевых и серединных силанольных групп соотношение фрагментов Б : В оказывается значительно ниже, чем найденное из сопоставления спектров ЯМР и молекулярных масс указанных олигомеров.

Поэтому наиболее вероятным представляется строение полученных нами олигомеров в виде клеткоподобных структур типа приведенной ниже.



Расчетная молекулярная масса структуры Г равна 2882, соотношение фрагментов Б и В составляет 1 : 7.

В гипотетической структуре Г наряду с пятью 8-членными циклами присутствуют два 10-членных (1–2–3–4–5 и 12–13, 14, 15, 16), а также два 12-членных (1–5–6–11–12–13 и 4–5–6–11–12–16). Наличие более чем трех сигналов на спектрах ЯМР ²⁹Si олигомеров в области –60...–70 м.д. может быть обусловлено различными конформациями силоксановых циклов и их различными комбинациями в цепи олигомера.

Для повышения ММ олигомеров гидролитическую поликонденсацию проводили в присутствии некоторых солей, способных влиять на размер образующихся циклических структур [9]. Проведение гидролитической поликонденсации в ацетоне при комнатной температуре в присутствии каталитических количеств HCl и ZnCl₂ приводит к образованию олигомеров, ММ которых лишь незначительно возрастает с увеличением продолжительности процесса (таблица), хотя содержание фрагментов Б понижается существенно. Последнее, возможно, связано с внутримолекулярной конденсацией силанольных групп и перегруппировкой силоксановых связей с формированием объемных полициклических структур типа Г.

Отличительной особенностью спектров ЯМР ²⁹Si олигомеров, синтезированных в присутствии ZnCl₂, является наличие интенсивного пика при –67 м.д. на фоне остальных менее интенсивных сигналов. Очевидно, в структуре этих олигомеров преобладают циклы какого-то одного размера, скорее всего, восьмичленные. В пользу этого предположения свидетельствуют значения ММ олигомеров и соотношения в них фрагментов Б : В (таблица). С увеличением продолжительности гидролитической поликонденсации “однородность” структуры олигомеров повышается.

В качестве кислотного катализатора гидролитической поликонденсации соединения I нами был использован также кислый фосфат – β-метакрил-оилэтилфосфат H₂C=C(CH₃)COOCH₂CH₂OP(O)(OH)₂ (II). При использовании фосфата II в количестве 1–2% от массы соединения I в гомогенных условиях гидролитической поликонденсации в среде метанола образуются олигомеры с $M_n = (2-3) \times 10^3$, но с более широким ММР ($M_w/M_n = 2.5-3.0$).

Спектры ЯМР ^{29}Si этих олигомеров аналогичны рассмотренным выше спектрам продуктов, полученных в присутствии HCl и ZnCl_2 .

Нагревание олигомеров, синтезированных с дополнительным соединением II (2.5–12.7%) при 50°C , в течение 24 ч приводит к некоторому росту ММ (M_n достигает 5.0×10^3 , а $M_w = 2.7 \times 10^4$), повышению полидисперсности ($M_w/M_n = 5.4$) и понижению в олигомере доли структур Б.

При длительной выдержке (более одного года) растворов синтезированных олигомеров в 5%-ном растворе в метаноле в присутствии 1% HCl образуется гель трехмерного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киреев В.В., Дьяченко Б.И., Рыбалко В.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 50. № 4. С. 614.
2. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегур С.В., Покровский В. А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 48. № 12. С. 2111.
3. Bauer F., Gläzel H.-J., Decker U., Ernst H., Freyer A., Hartmann E., Sauerland V., Mehnert R. // Progr. Organic Coatings. 2003. V. 47. P. 147.
4. Gorski D., Klemm E., Horhold H.H., Fink P., Rudakoff G. // Chemiedozententag. 1988. Leipzig. РЖХим. 1988. 24 О430.
5. Пат. 4551486 США. 1985. РЖХим. 1986. 13 О296П.
6. Antonucci J.M., Dickens S.H., Fowler B.O., Hockin H.K.Xu, McDonough W.G. // Res. National Stand. Technol. 2005. V. 110. №5. P. 541.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
8. Brown J.F., Vogt L.H. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 10. P. 4313.
9. Молодцова Ю.Л. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2005.

Methacrylate-Containing Oligoorganosilsesquioxanes

V. V. Kireev^a, V. F. Posokhova^b, I. B. Sokol'skaya^c, V. P. Chuev^b,
V. A. Dyatlov^a, and S. N. Filatov^a

^a Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

^b ZAO VladMiva,
ul. Michurina 39a, Belgorod, 308002 Russia

^c State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

e-mail: kireev@muctr.edu.ru

Abstract—Methacrylate-containing organosilsesquioxanes with $M_n = (1.5-5.0) \times 10^3$ were synthesized via hydrolytic polycondensation of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane under different conditions. On the basis of comparison of ^{29}Si NMR data and the molecular masses of the oligomers, it was concluded that oligomer molecules contain 8–12-membered siloxane cycles.

Сдано в набор 06.12.2007 г.

Подписано к печати 15.02.2008 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 5.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Тираж 241 экз.

Зак. 30

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 5, с. 757–759

МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОЛЛОКВИУМ “СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ МЕХАНИКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ”

В настоящем выпуске журнала “Высокомолекулярные соединения” представлены работы, предложенные на Международном коллоквиуме “Структурно-чувствительная механика полимерных материалов: Физические и механические аспекты”, который был проведен в Страсбурге под эгидой Европейского механического общества (EUROMECH Colloquium 487) с 10 по 13 октября 2006 г. Коллоквиум был организован Институтом механики жидкости и твердого тела Национального центра научных исследований Франции (CNRS) совместно с Институтом химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук. Это уже вторая конференция, организованная по данной тематике. Первый симпозиум состоялся в Москве в рамках Третьей Каргинской конференции “Полимеры-2004”.

Целью Коллоквиума было проведение разносторонних дискуссий по вопросам взаимосвязи деформационного поведения полимерных материалов с сопутствующими структурными изменениями. Междисциплинарный характер проблемы привлек ведущих специалистов различных областей физики и механики полимеров из Австрии, Германии, Великобритании, Израиля, Италии, Люксембурга, Нидерландов, Польши, России, США, Швейцарии, Франции и Японии. Были заслушаны работы по следующим научным направлениям: моделирование деформационных процессов в структурно-чувствительных полимерных материалах; структурные исследования твердых полимеров под действием внешних нагрузок; физическая природа формирования де-

фектов и структурных переходов в процессе деформации полимеров; взаимосвязь структуры и предельных свойств полимерных материалов. В статьях, вошедших в настоящий выпуск, освещены современные подходы и методы анализа деформационного поведения и эволюции структуры частично кристаллических и аморфных полимеров, эластомеров, полимерных композиционных материалов и пен.

В работе К. Hong и G. Strobl изучены особенности диаграмм растяжения различных ПЭ при больших деформациях. В частности, показано, что предел текучести скорее связан с падением жесткости материала, чем с началом пластического течения. Разложение полного напряжения на вклады от аморфной фазы, кристаллического каркаса и вязкого отклика позволило установить взаимосвязь механизма деформации с температурой и степенью кристалличности ПЭ. В статье Э.Ф. Олейника дан обзор механизмов неупругой и пластической деформации различных классов стеклообразных полимеров. Отмечено, что при разных температурах проявляются различные механизмы пластического течения – жидкоподобный при высоких температурах и твердоподобный при низких. Это объясняет разнообразие деформационного поведения стеклообразных полимеров. В работе С.А. Патлажана, К. Nizoum и Y. Rémond исследуются особенности диаграмм напряжение–деформация при одноосном растяжении ПЭВП ниже предела текучести. На базе одномерной модели, учитывающей структурные переходы между жесткими и мягкими компонен-

тами среды, объясняется эффект уменьшения остаточной деформации с падением скорости разгрузки. В статье E. Roguet, S. Castagnet и J.C. Grandidier рассматривается влияние релаксации аморфной фазы на вязкоупругий отклик ПА-11 при одноосном растяжении и разгрузке выше температуры стеклования. Полученные экспериментальные данные успешно описаны с помощью внутренних переменных, учитывающих локальное плавление кристаллической фазы и вторичную кристаллизацию. Статья O. Gueguen, S. Ahzi, S. Belouettar, A. Makradi содержит весьма полезный для читателей журнала обзор основных подходов к оценке упругих свойств аморфно-кристаллических полимеров. Проведенные расчеты и детальное сопоставление с экспериментальными данными для ПЭ позволяют судить об эффективности различных теоретических приближений. Корреляция микроструктуры сверхвысокомолекулярного ПЭ и его износостойчивости рассматривается в статье D.S. Li и H. Garmestani с соавторами. Эта задача весьма актуальна в ортопедии для увеличения срока службы искусственных имплантантов.

В работе J.-M. Haudin, J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse и J.-L. Chenot разработана методика моделирования кинетики кристаллизации полимеров в процессе сдвигового течения. Рассчитанные доли закристаллизованного образца и числа сферолитов сравниваются с экспериментальными данными для изотактического ПП. Микромеханическое моделирование процесса термоформования изотактического ПП рассматривается в работе A. Makradi, S. Ahzi, S. Belouettar и D. Ruch. Расчеты выполнены методом конечных элементов с учетом зависимости механических свойств материала от температуры и скорости деформирования.

Эволюция вязкопластических деформаций и прочностные свойства композитов на основе ПП исследуются в статье N. Temimi-Maaref, A. Burt и N. Billon. Установлено, что разрушение таких материалов является следствием значительного увеличения их объема в процессе нагружения. Работа M.A. Khaleel, X. Sun и K. Simmons представляет собой пример взаимосвязи важной прикладной задачи (производство ламинированных автомобильных стекол) с фундаментальными исследова-

ниями нанокompозитов. Авторы показали, что малые добавки наноразмерных частиц кремния существенно модифицируют реологические характеристики эпоксидных и акрилатных смол, заливаемых в тонкий зазор между стеклами. Статья M. Saphiannikova, F.R. Costa, U. Wagenknecht и G. Heinrich посвящена исследованию эволюции структуры нанокompозитов на основе ПЭ, усиленного двойным гидроксидом марганца и алюминия, в процессе сдвигового течения. Важным результатом работы является доказательство того, что характерное время агломерации кластеров наночастиц на порядок больше, чем время их разрушения.

Применительно к эластомерам в статье T. Horst и G. Heinrich разработан подход, который в рамках линейной теории вязкоупругости позволяет описать эволюцию поля напряжений и деформаций вблизи вершины трещины. Установлено, что переход от стабильного к нестабильному режиму распространения трещины связан с изменением механизма разрушения. В статье А.Л. Свисткова и В. Lauke выдвинуто предположение о возможности формирования одноосноориентированных полимерных волокон в зазорах между включениями. Такой подход позволил объяснить значительное увеличение прочности и особенности вязкоупругого поведения резин при конечных деформациях. Континуальная модель процесса формирования слоя ориентированного полимера на поверхности наполнителя композиционного материала сформулирована в публикации А.Л. Свисткова, Л.А. Комар, G. Heinrich и В. Lauke. Показано, что толщина слоя зависит от природы полимера и условий на границе контакта.

Ввиду ограниченности объема журнала в настоящее издание вошли не все присланные работы. В следующем номере будут опубликованы еще несколько статей, представленных на ЕВРОМЕХ Коллоквиуме 487. Среди них – работа Н.Н. Волковой, В.П. Тарасова и Л.Н. Ерофеева, в которой методом ЯМР-спектроскопии показано, что деформирование полиуретановых сеток приводит к изменению их структуры за счет вторичного сшивания разорванных межузловых цепей. В статье D. Pessey, N. Bahlouli, S. Ahzi и M.A. Khaleel исследуются особенности механического поведения и структура композитов на осно-

ве ПП, наполненного тальком и частицами резины. Работа L. Dong, A. Makradi, S. Ahzi, Y. Remond и X. Sun посвящена численному моделированию селективного лазерного спекания частично кристаллических полимеров. Расчеты выполнены методом конечных элементов применительно к Найлону-12. В статье К.Г. Костарева, А.Л. Свисткова и А.В. Шмырова изучаются особенности деформации газовых пузырьков при формировании полиакриламидного геля из раствора мономеров в условиях невесомости. В работе P. Viot, I. Jordanoff и D. Bernard рассматривается механическое поведение пен на основе ПП и ПС в зависимости от их плотности и скорости деформирования.

Изучены особенности деформации стенок ячеек и локализация повреждений. В статье D. Ruch, C. Becker, A. Riche, S. Etienne и J. Bour исследуется взаимосвязь поверхностного трещинообразования с УФ-старением натурального и бутадиенового каучуков.

В заключение выражаем благодарность М.Ю. Шамаеву, оказавшему большую помощь в процессе работы над настоящим сборником статей.

С.А. Патлажан, Y. Remond

сопредседатели ЕВРОМЕХ Коллоквиума 487

УДК 541.64:539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

© 2008 г. К. Hong, G. Strobl

*Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
79104 Freiburg, Germany*

Изучено деформационное поведение различных ПЭ при одноосном растяжении. Получены зависимости истинных напряжений и деформаций при постоянных скоростях нагружения. При этом по ходу растяжения разделяли полную деформацию на упругую и пластическую составляющие, а также измеряли релаксацию напряжений при фиксированных деформациях. Обнаружены следующие специфические особенности поведения ПЭ: предел текучести связан с падением жесткости, а не с началом пластического течения; модуль упругости достигает плато при критической деформации ($\epsilon_H \approx 0.6$), которая не зависит от температуры и степени кристалличности; модуль упругости при растяжении может существенно зависеть от пластического течения. Предложена модель, которая позволяет разделить полное напряжение на три составляющие: напряжение в растянутой высокоэластической сетке перепутанных аморфных цепей; напряжение, воспринимаемое кристаллическим каркасом, и вязкое напряжение, которое описывается уравнением Эйринга. Сопоставление экспериментальных данных с предложенной моделью дает возможность проанализировать влияние температуры и кристалличности на механизм деформации ПЭ.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно изучалось деформационное поведение некоторых частично кристаллических полимеров при растяжении [1–4]. Измеряли диаграммы истинное напряжение σ –истинная деформация ϵ при фиксированной скорости нагружения и видеоконтроле процесса. Полученные результаты показали, что растяжение частично кристаллических полимеров подчиняется единой схеме: механизм деформации изменяется в четырех критических точках *A*, *B*, *C* и *D* диаграммы σ – ϵ . В точке *A* завершается линейно-упругий отклик материала, в точке *B* начинается скольжение блоков кристаллитов, точка *C* соответствует началу образования фибрилл, а в точке *D* начинается распутывание цепей. Также были проведены пошаговые циклические испытания, включающие последовательные циклы растяжения и разгрузки. Таким образом удалось выделить необратимую и обратимую части деформации. Найдено, что обратимая деформация ограничена: она достигает своего максимального значения в точке *C* и остается неизменной до точки *D*.

Действующее напряжение можно представить в виде трех составляющих: компоненты, создаваемой растянутой высокоэластической сеткой перепутанных аморфных цепей, напряжением, воспринимаемым кристаллическим каркасом, и вязкой компоненты, возникающей вследствие скольжения кристаллических блоков и цепей сетки. Основываясь на экспериментальных результатах, была предложена трехкомпонентная модель, которая описывает деформацию частично кристаллических полимеров при растяжении [5]. Развиваемый подход позволяет не только разложить напряжение на три составные части, но также обосновывает разделение полной деформации на упругую и пластическую составляющие. С помощью данной модели можно описывать кинетику релаксации напряжения при фиксированной деформации, а также ползучесть при постоянном напряжении [6].

Увеличение температуры или уменьшение степени кристалличности является причиной уменьшения вязкости частично кристаллического полимера. В то же время остается неясным, как изменяются напряжения в полимерной сетке и в кристаллическом каркасе. Поэтому в настоящей работе обсуждаемую модель применили для

E-mail: strobl@uni-freiburg.de (Gert Strobl).

анализа влияния температуры и кристалличности на деформационное поведение ПЭ.

где λ – степень растяжения. В предположении о сохранении объема λ задается выражением

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$$\lambda = \frac{A_0}{A} \quad (2)$$

Материалы

Изучали деформационное поведение сополимера этилена с винилацетатом при содержании последнего 12 мас. % (PEVA-12) при разных температурах. Материал получен от “Еххон Chemical Europe”. Степень кристалличности образцов составляла 33% (по методу ДСК) и $T_{пл} = 93^\circ\text{C}$.

(A_0 и A – начальное и мгновенное поперечные сечения образца). Образцы деформировали одноосно. Это проверяли путем измерения отношения ширины к толщине, которая в основном сохранялась постоянной при разной деформации. Истинная скорость деформации выражается следующим образом:

$$\dot{\epsilon}_H = \frac{d(\ln \lambda)}{dt} \quad (3)$$

Кроме того, при комнатной температуре исследовали три образца: FM-1570 – сополимер этилена с октеном при содержании последнего 7.5 мас. %, степень кристалличности $\phi_c = 0.38$; PEVA-18 – сополимер этилена с винилацетатом при содержании последнего 18 мас. % ($\phi_c = 0.25$); PEVA-27 – сополимер этилена с винилацетатом при содержании последнего 27 мас. % ($\phi_c = 0.15$).

Истинное напряжение σ_t определяли в виде произведения λ на номинальное напряжение σ_n :

$$\sigma_t = \lambda \sigma_n = \sigma_n \exp(\epsilon_H) \quad (4)$$

Образцы готовили следующим образом. Гранулы весом 5–8 г располагали между двумя тефлоновыми листками. Такой сэндвич помещали под нагретый до 160°C пресс, сжимали и выдерживали при этой температуре ~20 мин. Затем систему медленно охлаждали до комнатной температуры. Образцы вырезали в форме стандартной гантели. Их толщина и ширина составляли 0.5–0.6 и 4 мм соответственно.

Определение упругой и пластической компонент деформации. Для разложения полной деформации на обратимую упругую и необратимую пластическую части провели ступенчатые циклические испытания, сочетающие растяжение с циклами разгрузка–нагрузка. Образец растягивали с постоянной скоростью деформации. После каждого шага знак скорости растяжения меняли на противоположный, и образец сжимали до достижения нулевого напряжения. Вслед за этим образец снова растягивали с той же скоростью до точки, в которой происходило отклонение от начальной кривой.

Механические испытания

Кривые истинное напряжение–истинная деформация. Кривые истинное напряжение–истинная деформация (деформация по Генки) измеряли при постоянной скорости растяжения на машине “INSTRON 4301”, оснащенной системой видеоконтроля, аналогичной аппаратуре, разработанное G'Sell [7]. Наблюдения вели с помощью связанной с компьютером видеокамеры, что позволяло измерять поперечное сечение образца и регулировать скорость движения зажимов для задания нужной скорости деформации в центре испытуемого образца. Деформация по Генки определяется как

$$\epsilon_H = \ln \lambda, \quad (1)$$

Измерения релаксации напряжения. При измерении релаксации напряжения образцы растягивали вначале с постоянной скоростью до заданной деформации, которую затем сохраняли постоянной в процессе измерения напряжения. Растяжение проводили при истинной скорости деформации 0.005 c^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Диаграммы растяжения

На рис. 1 приведены диаграммы истинное напряжение–истинная деформация для PEVA-12, измеренные при разной температуре. Такие же диаграммы для FM-1570, PEVA-18 и PEVA-27, по-

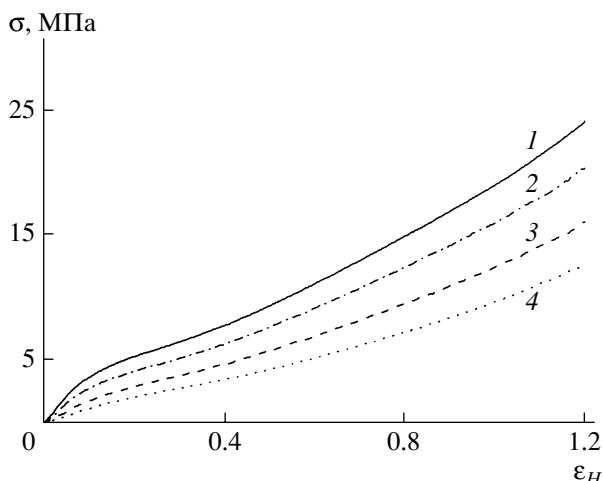


Рис. 1. Зависимости истинное напряжение–истинная деформация для PEVA-12 при скорости деформации $\dot{\epsilon}_H = 0.005 \text{ с}^{-1}$ и $T = 25$ (1), 42 (2), 58 (3) и 71°C (4).

лученные при комнатной температуре, показаны на рис. 2. Видно, что все кривые подобны. Деформация растяжения при разной температуре подчиняется одной и той же схеме. В первой характерной точке при $\epsilon_H \approx 0.1$ (точка *B*) происходит деформационное размягчение. При больших деформациях имеет место деформационное упрочнение. Вблизи точки *B* в образцах FM-1570, в которых степень кристалличности наибольшая из исследованных материалов, начинает возникать шейка, что связано с деформационным размягчением. При этом максимум на соответствующих кривых истинные напряжения–истинная деформация исчезает. Тем не менее, в данном случае также представляется уместным использовать термин “предел текучести” и относить его к точке наибольшего изменения дифференциальной податливости, т.е. к максимуму кривизны зависимости напряжение–деформация. Важно отметить, что в пределе текучести истинная деформация не зависит от степени кристалличности и температуры. Напротив, напряжение в пределе текучести значительно возрастает с увеличением степени кристалличности или уменьшением температуры. В силу этого модуль Юнга (начальный наклон кривой) также изменяется – он падает с повышением температуры.

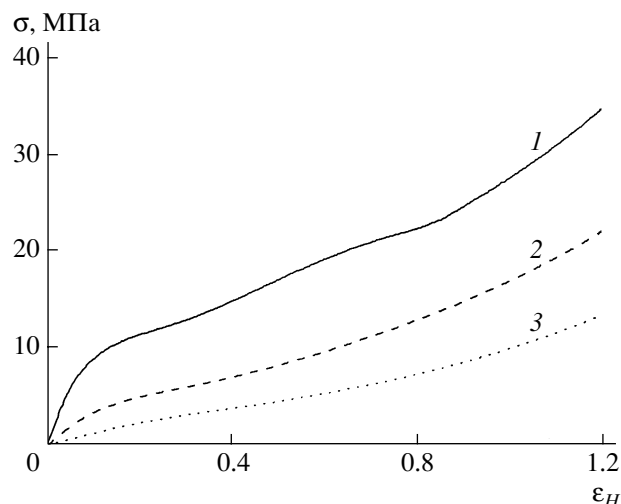


Рис. 2. Зависимости истинное напряжение–истинная деформация при скорости деформации $\dot{\epsilon}_H = 0.005 \text{ с}^{-1}$ и комнатной температуре для образцов FM-1570 (1), PEVA-18 (2) и PEVA-27 (3) с разной степенью кристалличности.

Упругая и пластическая деформации

На рис. 3 показана процедура, которая была использована для разделения приложенной деформации на пластическую и упругую составляющие. Обычный пошаговый циклический эксперимент, как правило, не позволяет выполнить данное разложение сразу. Вместо этого проводили пошаговую разгрузку образца, которая сочеталась с увеличением напряжения, после которого дости-

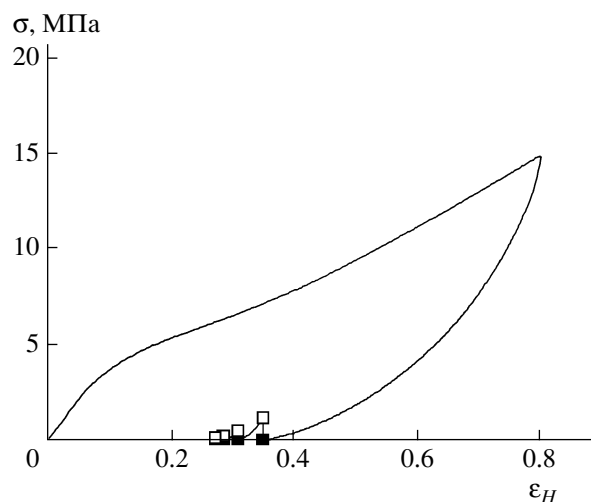


Рис. 3. Определение стационарной пластической деформации, остающейся после растяжения до $\epsilon_H = 0.8$, для PEVA-12.

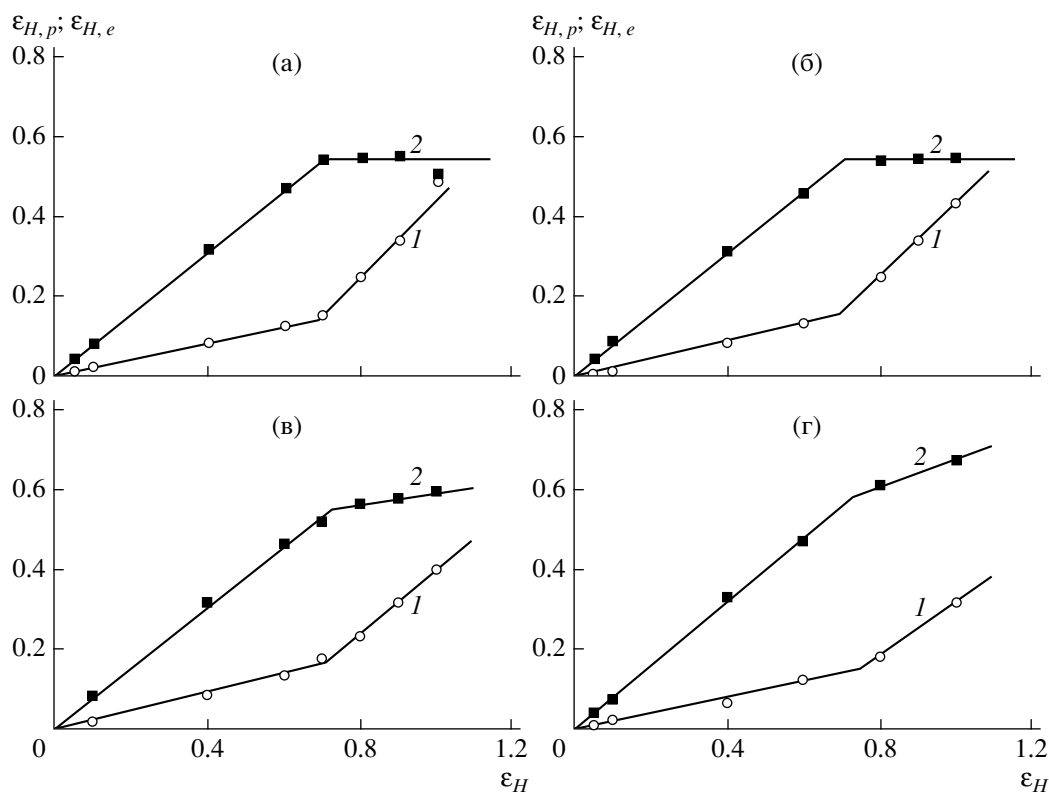


Рис. 4. Зависимости пластической (1) и упругой (2) составляющих от полной деформации в пределе нулевой скорости растяжения для PEVA-12 при $T = 25$ (а), 42 (б), 58 (в) и 71°C (г).

галось стационарное состояние. Оставшаяся после разгрузки деформация соответствует пластической составляющей, а ее полное уменьшение – упругой части. На рис. 4 показаны результаты разделения, выполненного по описанной методике, при разных деформации и температуре, а на рис. 5 – данные аналогичных экспериментов для FM-1570, PEVA-18 и PEVA-27, выполненных при комнатной температуре.

Некоторые из полученных зависимостей заслуживают особого внимания. Так, за исключением растяжении практически резиноподобного образца PEVA-27 и образца PEVA-12 при 71°C упругая компонента деформации всегда выходит на плато при одном и том же значении полной деформации $\epsilon_H \approx 0.65$, что соответствует второй критической точке процесса, обозначаемой как *C*. Было показано, что вместе с возникновением деформационного упрочнения данная точка отвечает начальному этапу формирования фибрилл [1]. До точки *C* при всех температурах наблюдается линейное увеличение упругой и пластической составляющих деформации. Иными слова-

ми, в отличие от металлов, пластическое течение в частично кристаллических полимерах возникает уже с начала процесса деформирования. Важно отметить, что точка *B* на приведенных диаграммах не обнаруживается. Следовательно, эта точка не является пределом текучести в отличие от металлов, в которых деформация до точки *B* является упругой. Ниже будет рассмотрен вопрос о причинах деформационного размягчения в точке *B*, приводящего к образованию шейки.

Релаксация напряжения

Кривые релаксации напряжения в PEVA-12 при разной температуре приведены на рис. 6. Образцы растягивали до $\epsilon_H = 0.4$ с постоянной скоростью деформации $\dot{\epsilon}_H = 0.005 \text{ с}^{-1}$ при 25, 42, 58 и 71°C. Спад напряжения измеряли при сохранении постоянной деформации. Эксперименты показывают, что снижение температуры вызывает повышение начального напряжения. Это также приводит к росту величины спада напряжения и увеличению его конечного значения.

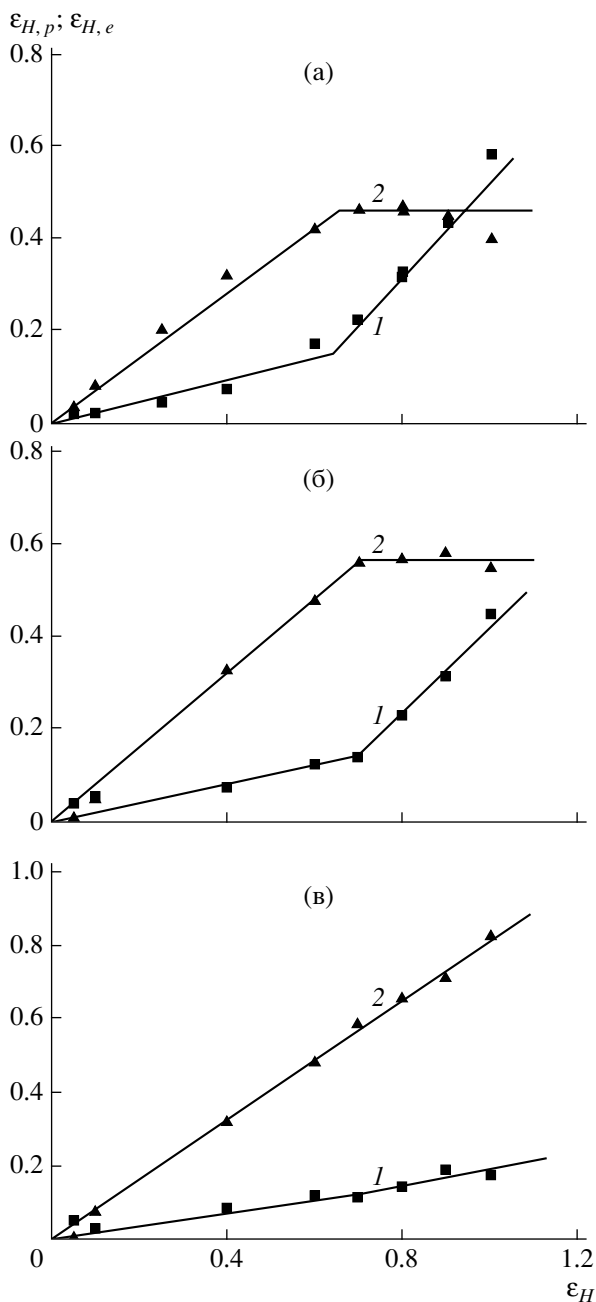


Рис. 5. Зависимости пластической (1) и упругой (2) составляющих от полной деформации, полученные при пошаговых циклических испытаниях при комнатной температуре, для образцов FM-1570 (а), PEVA-18 (б) и PEVA-27 (в) с разной степенью кристалличности.

Зависимость спада напряжения $\Delta\sigma = \sigma(0) - \sigma$ от $\lg t$ для разных температур показана на рис. 7. Все кривые имеют общий характер: после начального периода, продолжавшегося несколько десятков секунд, спад напряжения происходит по логарифмическому закону $\Delta\sigma \sim \lg t$.

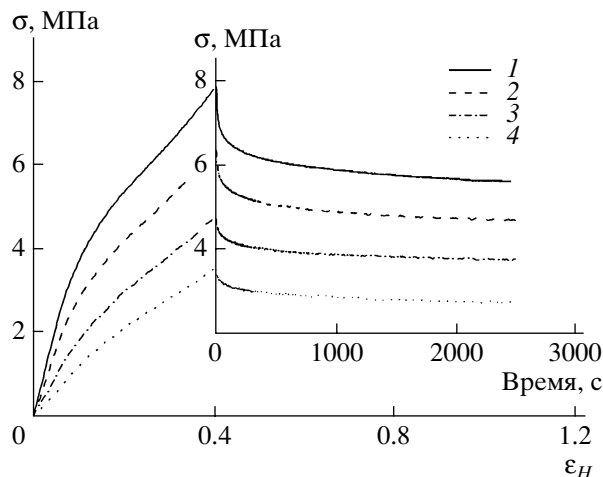


Рис. 6. Релаксация напряжения после растяжения до $\epsilon_H = 0.4$ со скоростью $\dot{\epsilon}_H = 0.005 \text{ с}^{-1}$ для PEVA-12 при 25 (1), 42 (2), 58 (3) и 71°C (4).

Аналогичные эксперименты были проведены для образцов FM-1570, PEVA-18 и PEVA-27 при 25°C. На рис. 8 изображена зависимость спада напряжения от логарифма времени для разных фиксированных деформаций. Как и в предыдущем случае, логарифмические зависимости сохраняются в течение значительного промежутка времени. С уменьшением деформации и степени кристалличности наклон приведенных кривых падает.

Чтобы представить температурную зависимость σ_0 для PEVA-12, рассчитали отношение $\sigma_0(T)/\sigma_0(25^\circ\text{C})$ для четырех значений деформаций $\epsilon_H = 0.04, 0.1, 0.6$ и 1.0 при $T \geq 25^\circ\text{C}$. На рис. 9 показана температурная зависимость средних значений этих величин.

Зависимость истинных модулей упругости от деформации

Модули упругости рассматриваемых систем в случае нелинейной зависимости напряжение–деформация, определяемые по углу наклона касательной, принимают различные значения в разных точках соответствующей кривой. Они зависят от вязких напряжений, которые определяются скоростью растяжения. Это, в частности, влияет на изменение начального модуля упругости вдоль кривой растяжения или модуля предориентированного состояния, задаваемого начальным на-

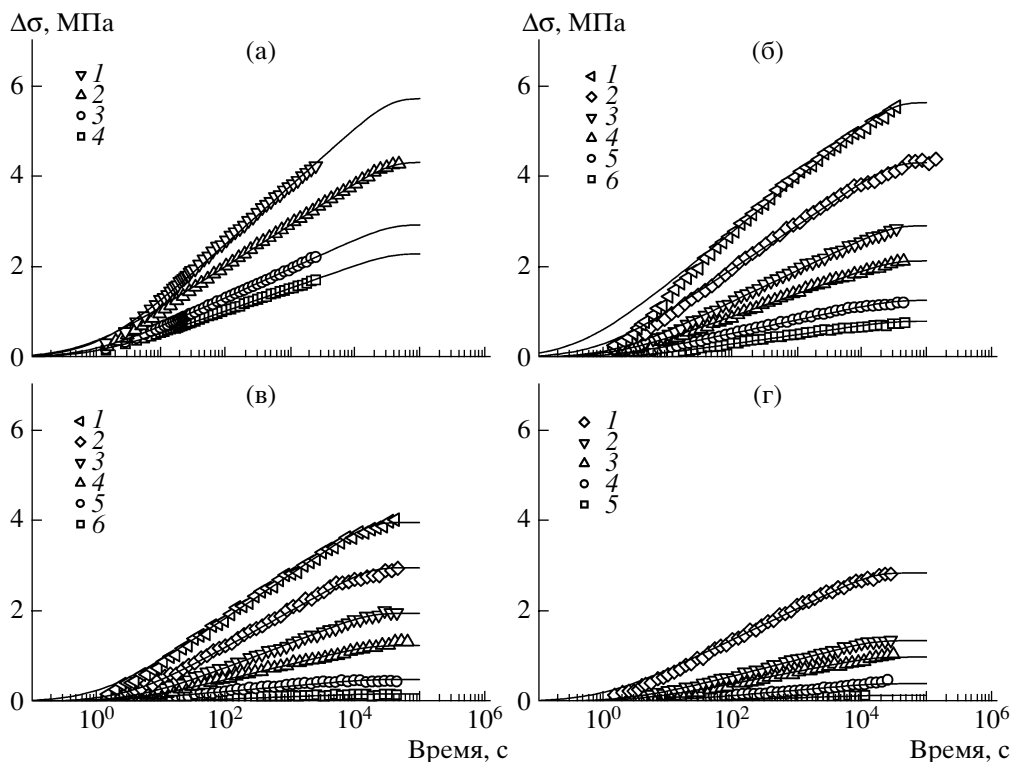


Рис. 7. Спад напряжения $\Delta\sigma(t)$ после растяжения со скоростью $\dot{\epsilon}_H = 0.005 \text{ с}^{-1}$ до различных заданных деформаций для PEVA-12 при 25 (а), 42 (б), 58 (в) и 71°C (г). Сплошные линии соответствуют решениям, полученным с помощью предложенной модели. а: $\epsilon_H = 0.26$ (1), 0.37 (2), 0.60 (3) и 0.81 (4); б: $\epsilon_H = 0.04$ (1), 0.09 (2), 0.40 (3), 0.59 (4), 0.80 (5) и 0.99 (6); в: $\epsilon_H = 0.03$ (1), 0.07 (2), 0.37 (3), 0.57 (4), 0.77 (5) и 0.98 (6); г: $\epsilon_H = 0.02$ (1), 0.07 (2), 0.36 (3), 0.57 (4) и 0.97 (5).

клоном нагрузочной части кривой σ – ϵ при циклических испытаниях. Исключение вязких напряжений позволяет определить истинные модули упругости, которые соответствуют состоянию материала после релаксации напряжения.

Релаксацию напряжения можно измерять, начиная не только из точек кривой растяжения, но также из любой точки на деформационных кривых в цикле разгрузка–нагрузка (рис. 10). Темные точки соответствуют напряжениям, измеренным при фиксированном времени релаксации 2500 с, при котором достигается фактически квазистационарное состояние. Отметим, что напряжения не всегда только снижаются; при разгрузке они могут также возрасти. Зависимость, показанная пунктирной линией, отвечает поведению образца в пределе – при нулевой скорости деформации и, следовательно, истинной упругости предварительно ориентированного образца. Наклон пунктирной линии соответствует модулю упругости, обозначаемому E_{cn} . Таким образом

были определены истинные модули упругости PEVA-12 при четырех температурах и разных деформациях (рис. 11). При 25°C наблюдается значительное уменьшение E_{cn} как первая реакция на растяжение. Снижение возникает при $\epsilon_H = 0.04$ (точка A) и становится наибольшим в точке B, которая соответствует пределу текучести. Начиная с точки C, отвечающей началу формирования фибрилл и деформационному упрочнению, E_{cn} вновь возрастает. При повышении температуры E_{cn} с ростом деформации уменьшается и, в конечном счете, стремится к нулю.

Полученные результаты дают ответ на вопрос о причине деформационного размягчения в пределе текучести B: это, скорее, следствие уменьшения жесткости, нежели пластического течения. Снижение жесткости определяется ослаблением связи между кристаллическими блоками, что и приводит к понижению напряжений, воспринимаемых кристаллическим каркасом.

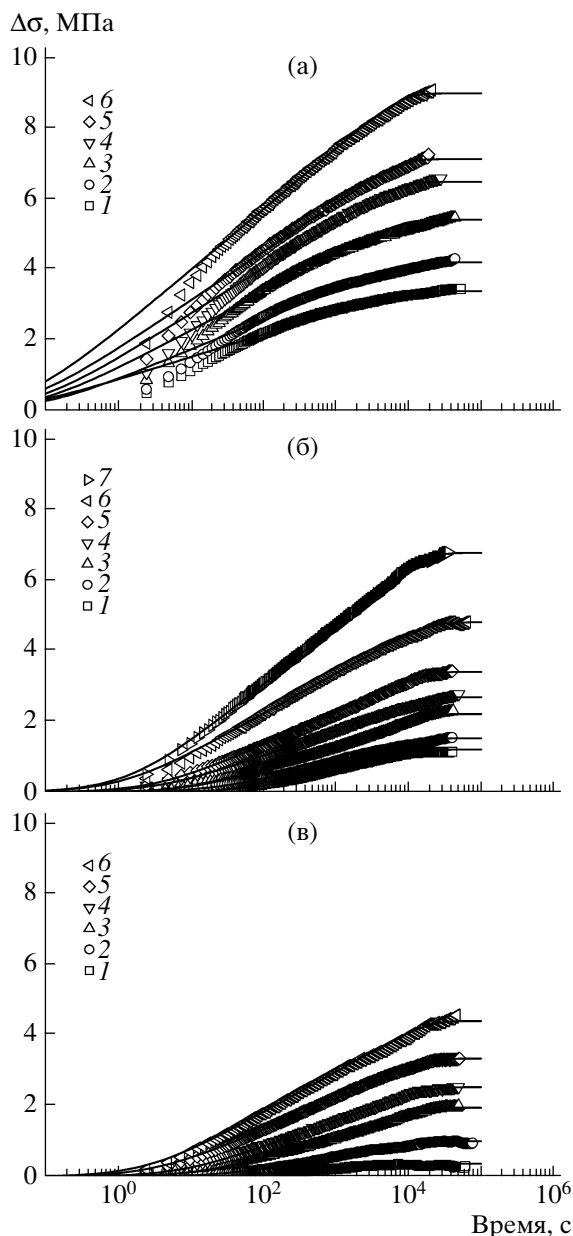


Рис. 8. Релаксация напряжения после растяжения со скоростью $\dot{\epsilon}_H = 0.005 \text{ с}^{-1}$ до различных заданных деформаций при комнатной температуре для образцов FM-1570 (а), PEVA-18 (б) и PEVA-27 (в) с разной степенью кристалличности. Сплошные линии соответствуют решениям, полученным с помощью предложенной модели. а: $\epsilon_H = 0.05$ (1), 0.08 (2), 0.40 (3), 0.60 (4), 0.80 (5) и 1.0 (6); б: $\epsilon_H = 0.03$ (1), 0.05 (2), 0.20 (3), 0.40 (4), 0.60 (5), 0.80 (6) и 1.0 (7); в: $\epsilon_H = 0.03$ (1), 0.08 (2), 0.40 (3), 0.60 (4), 0.80 (5) и 1.0 (6).

С повышением температуры уменьшения $E_{сн}$ в точке А не наблюдается, а деформационное размягчение исчезает. Представляется, что в этих условиях связь между кристаллическими блоками

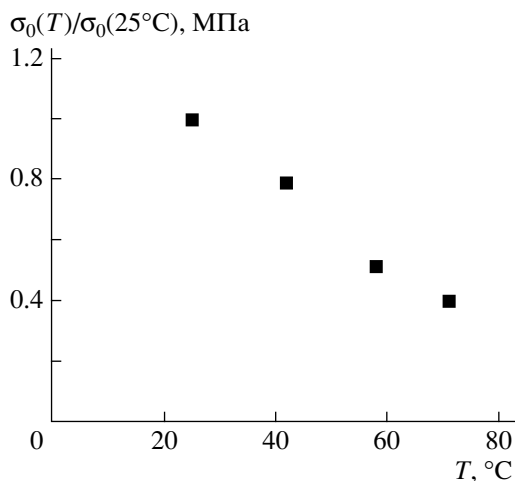


Рис. 9. Зависимость эталонного напряжения от температуры для PEVA-12.

слабая, и процессы проскальзывания не оказывают существенного влияния на деформационное поведение материала. В точке С начинается формирование фибрилл. По мере дальнейшего растяжения их число увеличивается, что приводит к росту модуля упругости.

Аналогичные эксперименты были проведены при комнатной температуре для FM-1570, PEVA-18 и PEVA-27 (рис. 12). Наиболее значительное снижение жесткости в пределе текучести обнаружено у образца с наибольшей степенью кристалличности (FM-1570).

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ С ПРЕДСКАЗАНИЯМИ МОДЕЛИ

Растяжение приводит к модификации структуры каркаса кристаллитов в результате изменения текстуры, т.е. ориентационного распределения кристаллитов, а также изменения взаимодействия между ними. Более того, кристаллические блоки, составляющие каркас, могут разрушаться и трансформироваться в фибриллы. Эти изменения частично обратимы (т.е. структура до некоторой степени восстанавливается при разгрузке образца) и частично необратимы. Предлагаемая модель представляет полное напряжение в виде суммы трех компонент: квазистатических напряжений в сетке перепутанных аморфных цепей, кристаллитов, а также напряжений, отвечающих

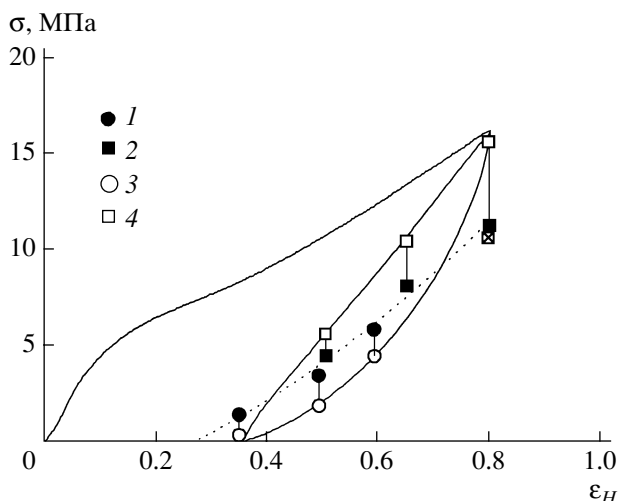


Рис. 10. Деформационные кривые образца PEVA-12 в циклах разгрузка–нагрузка, выполненных при скорости деформации $\dot{\epsilon}_H = 0.005 \text{ c}^{-1}$ после растяжения до $\epsilon_H = 0.8$. Температура комнатная. Пунктирная линия – зависимость чисто упругого напряжения от деформации в пределах нулевой скорости растяжения. Показана релаксация на предельную зависимость 1, 4 с кривых разгрузки 2 и повторного нагружения 3.

за пластические деформации (рис. 13). Три ветви напряжения $\hat{\sigma}_c$, $\hat{\sigma}_n$ и σ_r относятся к кристаллическому каркасу, деформированной сетке и пластической составляющей соответственно. Две нижние ветви описываются зависимостью между суммарным напряжением и деформацией в виде соотношения между $\hat{\sigma}_c + \hat{\sigma}_n$ и ϵ_H . Модель подразумевает, что деформация происходит однородно. Это подтверждается существованием не зависящих от температуры и степени кристалличности критических деформаций ϵ_H (точка B) и ϵ_H (точка C), при которых изменяются механизмы деформационного поведения. Подобно тому, как это предлагалось в работах [8, 9], напряжения, связанные с пластическими деформациями, описываются уравнением Эйринга

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_0} = \text{arsh}\left(\frac{\dot{\epsilon}_H}{\dot{\epsilon}_0}\right) \quad (5)$$

В дополнение к “вязкому” элементу ветвь, представляющая релаксирующее напряжение σ_r , включает также упругий элемент с модулем E_{cn} .

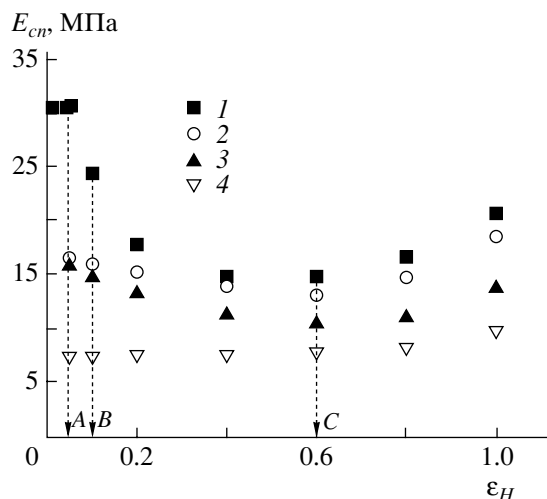


Рис. 11. Изменение истинного модуля упругости E_{cn} образцов при растяжении до заданной деформации ϵ_H для PEVA-12 при 25 (1), 42 (2), 58 (3) и 71°C (4).

Все параметры модели могут быть определены из экспериментов. Показатели свойств ветви, обуславливающей пластические деформации, оценивали по релаксации напряжения. Свойства ветви, описывающей поведение кристаллитов, задаются двумя элементами, соответствующими обратимой упругой и необратимой пластической деформациям. Показатели этих свойств находили при помощи пошаговых циклических испытаний.

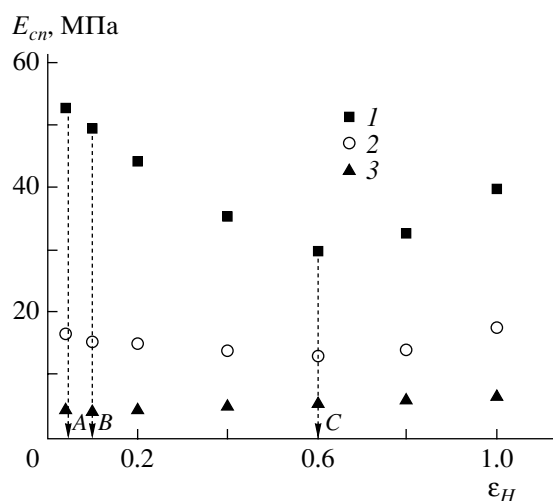


Рис. 12. Изменение истинного модуля упругости E_{cn} образцов при растяжении до заданной деформации ϵ_H при комнатной температуре для образцов FM-1570 (1), PEVA-18 (2) и PEVA-27 (3) с разной степенью кристалличности.

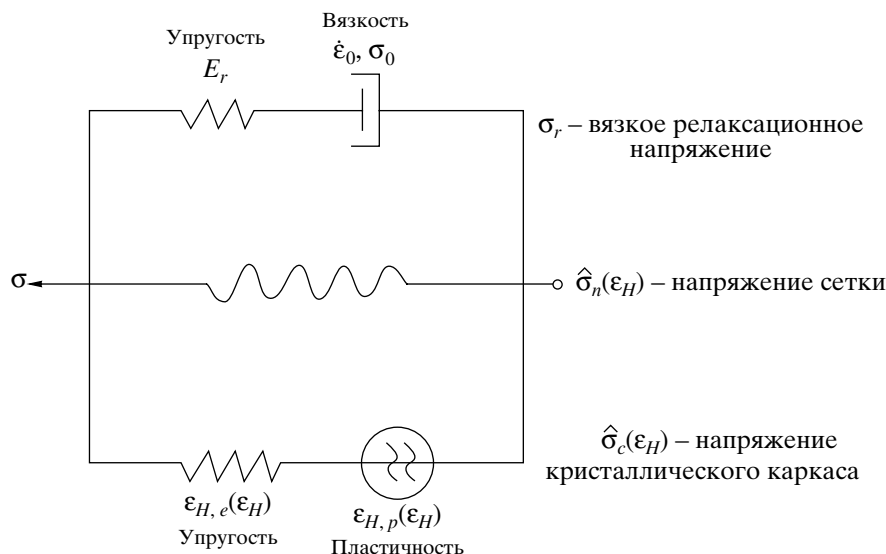


Рис. 13. Трехкомпонентная модель, описывающая деформационное поведение частично кристаллических полимеров при одноосном растяжении.

Для разложения квазистатического напряжения на две компоненты оценивали асимптотическое поведение при больших деформациях, для которых превалируют напряжения в растянутой сетке. В соответствии с подходом, развитым в работе [10], это позволяет определить модуль сдвига G сетки.

Описанный подход использовали для анализа кинетики релаксации напряжения при разных деформациях и температуре. Кривые спада напряжения задаются выражением [5]

$$\Delta\sigma = \sigma_r(0) - 2\sigma_0 \operatorname{arth} \left[\operatorname{th} \left(\frac{\sigma_r(0)}{2\sigma_0} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau_r} \right) \right] \quad (6)$$

Оно следует из решения дифференциального уравнения для релаксации напряжения в “вязкой” ветви модели

$$\epsilon_H = \frac{\dot{\sigma}_r}{E_r} + \dot{\epsilon}_0 \operatorname{sh} \frac{\sigma_r}{\sigma_0} = 0, \quad (7)$$

которое можно представить в виде

$$\frac{d\sigma_r}{dt\sigma_0} = -\frac{1}{\tau_r} \operatorname{sh} \frac{\sigma_r}{\sigma_0}, \quad (8)$$

где

$$\tau_r^{-1} = \frac{\dot{\epsilon}_0 E_r}{\sigma_r} \quad (9)$$

Сравнение с экспериментальными данными позволяет найти три параметра: эталонное напряжение σ_0 , время релаксации τ_r и полную величину релаксации вязкого напряжения $\sigma_r(0)$. Подгоночные кривые показаны на рис. 7 и 8. Как видно, они удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Значения τ_r для РЕВА-12 подбирали не зависящими от деформации для каждой заданной температуры: $\tau_r = 1.6 \times 10^4$ с для 25°C, 1.4×10^4 с для 42°C, 8.0×10^3 с для 58°C и 7.0×10^3 с для 71°C. При 25°C время релаксации предварительно определяли из долговременных измерений. Для FM-1570, РЕВА-18 и РЕВА-27 оно составляет 4×10^3 , 9×10^3 и 9×10^3 с соответственно. Скорость релаксации напряжений σ_0 и $\sigma_r(0)$ возрастает с увеличением деформации и уменьшается с повышением температуры или снижением степени кристалличности. Большому значению σ_0 отвечают более быстрая релаксация и больший спад напряжения.

На рис. 9 приведено усредненное по четырем значениям деформации отношение $\sigma_0(T)/\sigma_0(25^\circ\text{C})$ эталонных напряжений при $T \geq 25^\circ\text{C}$. Из рисунка следует, что увеличение температуры приводит к линейному уменьшению σ_0 ; последнее полностью

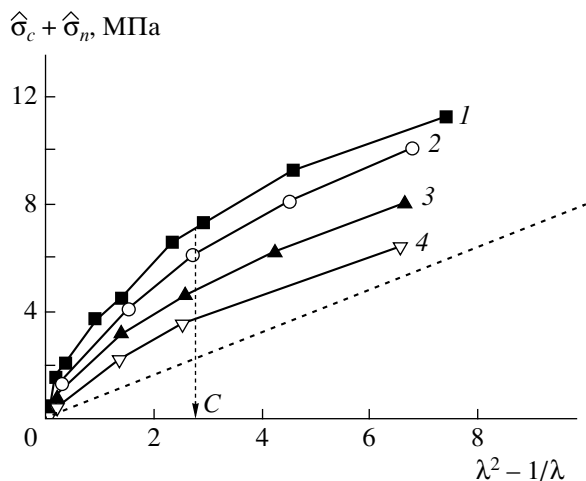


Рис. 14. Зависимости квазистатических напряжений $\hat{\sigma}_c + \hat{\sigma}_n$ от деформации $(\lambda^2 - 1/\lambda)$ для PEVA-12 при 25 (1), 42 (2), 58 (3) и 71°C (4). Пунктирная линия соответствует не зависящему от температуры напряжению сетки $\hat{\sigma}_n$.

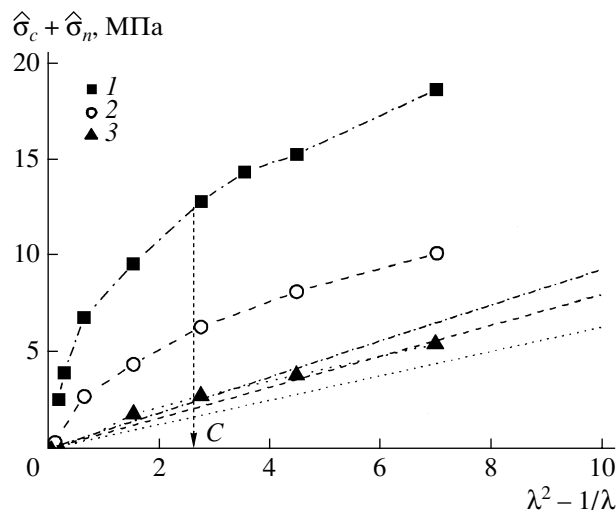


Рис. 15. Зависимость квазистатического напряжения σ от $(\lambda^2 - 1/\lambda)$ для образцов FM-1570 (1), PEVA-18 (2) и PEVA-27 (3) с разной степенью кристалличности при комнатной температуре. Штрихпунктирная линия соответствует напряжению сетки $\hat{\sigma}_n$ для образца 1, штриховая – для образца 2, пунктирная – для образца 3.

исчезает в точке плавления (93°C). Это указывает на то, что пластические деформации возникают в первую очередь вследствие скольжения кристаллических блоков.

Вычитание $\Delta\sigma(0)$ из σ дает соотношение между квазистатическим напряжением и деформацией. Квазистатическое напряжение определяется суммой напряжений кристаллического каркаса $\hat{\sigma}_c$ и аморфной сетки $\hat{\sigma}_n$. Для определения $\hat{\sigma}_n$ построили зависимость $\hat{\sigma}_c + \hat{\sigma}_n$ от величины $(\lambda^2 - 1/\lambda)$, которая используется в качестве меры деформации резин [10]. Эта зависимость приведена на рис. 14 для серии экспериментов, выполненных на PEVA-12. Пунктирная линия соответствует напряжению в аморфной сетке, которое практически не изменяется с температурой. Наклон этой линии определяет модуль сдвига сетки согласно выражению

$$\hat{\sigma}_n = G\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad (10)$$

Полученная таким образом величина равна $G = 0.8$ МПа. Аналогичные графики для FM-1570, PEVA-18 и PEVA-27 приведены на рис. 15. При больших деформациях здесь также выполняется

зависимость (10). С уменьшением степени кристалличности модуль сдвига падает: $G = 0.9, 0.75$ и 0.6 МПа для FM-1570, PEVA-18 и PEVA-27 соответственно.

В модели напряжения в кристаллическом каркасе и в аморфной сетке действуют параллельно. Напряжение $\hat{\sigma}_c$ передается только через связанные между собой кристаллические блоки. Изолированные блоки приводят к другому эффекту. Они действуют как наполнитель, распределенный в каучукоподобной сетке, что приводит к усилению действия в ней напряжения $\hat{\sigma}_n$. Этот эффект имеет место при больших степенях кристалличности, что объясняет наблюдаемые различия между модулями сдвига G трех образцов.

Напряжение в кристаллическом каркасе $\hat{\sigma}_c$ получается путем вычитания $\hat{\sigma}_n$ из полного квазистатического напряжения. Зависимости $\hat{\sigma}_c$ от истинной деформации ϵ_H для PEVA-12 при разной температуре приведены на рис. 16. Здесь четко проявляется точка C , соответствующая максимальному значению напряжения, передаваемого кристаллитами. Дальнейшее удлинение достигается путем преобразования кристаллических блоков в фибриллы, которое протекает при постоянном напряжении. При увеличе-

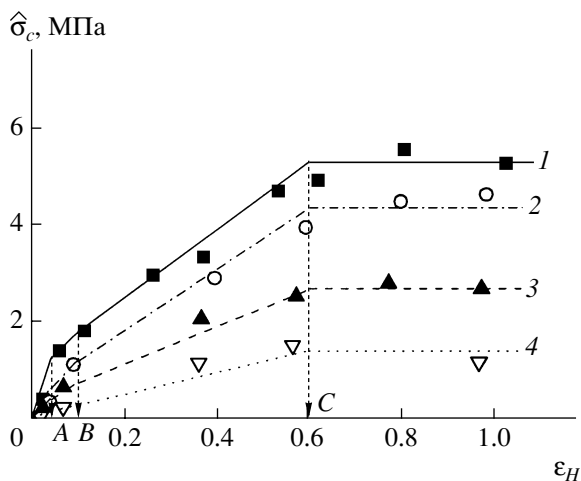


Рис. 16. Зависимости напряжение–деформация для кристаллического каркаса, полученные из кривых, изображенных на рис. 14, путем вычитания напряжения сетки $\hat{\sigma}_n$ для PEVA-12 при 25 (1), 42 (2), 58 (3) и 71°C (4).

нии температуры, как и ожидалось, падает величина $\hat{\sigma}_c$. Это обусловлено плавлением наименее стабильных кристаллитов, что приводит к уменьшению

плотности кристаллического каркаса. Более того, с повышением температуры подвижность кристаллических блоков в каркасе возрастает, что снижает прочность связи между ними.

Таким образом, были определены все параметры модели, за исключением модуля E_r гуксовой пружины в ветви “вязкого” напряжения. В рамках обсуждаемой модели экспериментальная зависимость напряжение–деформация может быть описана [5] при помощи дифференциального уравнения

$$\frac{d\sigma_r}{d\epsilon_H} = E_r - \frac{\sigma_0(\epsilon_H)}{\tau_r \dot{\epsilon}_H} \operatorname{sh}\left(\frac{\sigma_r}{\sigma_0(\epsilon_H)}\right) \quad (11)$$

Вследствие существования зависимости σ_0 от ϵ_H это уравнение допускает только численное решение. Оно проводится путем ступенчатого интегрирования при условии $\sigma_r = 0$ при $\epsilon_H = 0$. Вклад параллельных ветвей $\hat{\sigma}_c$ и $\hat{\sigma}_n$ фиксирован, а величина модуля E_r не известна. Он может быть определен методом наименьших квадратов путем подгонки расчетных кривых к эксперименталь-

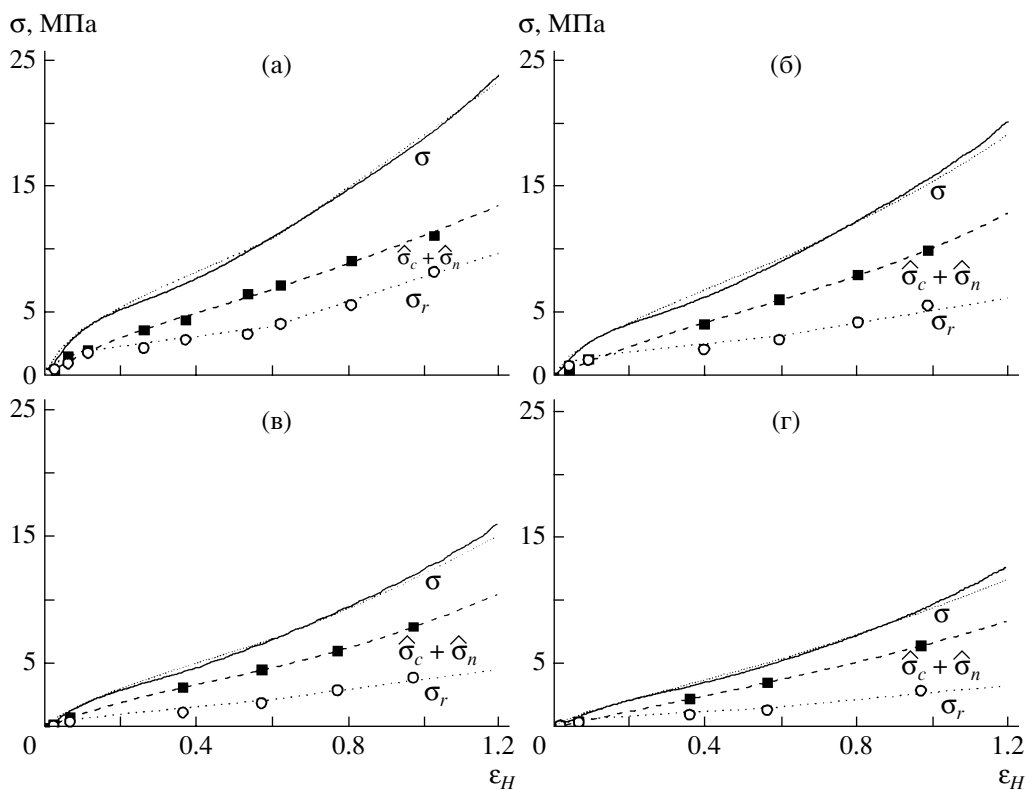


Рис. 17. Разложение диаграмм напряжение–деформация, изображенных на рис. 1, на квазистатическую $\hat{\sigma}_c + \hat{\sigma}_n$ и вязкую σ_r составляющие для PEVA-12 при 25 (а), 42 (б), 58 (в) и 71°C (г).

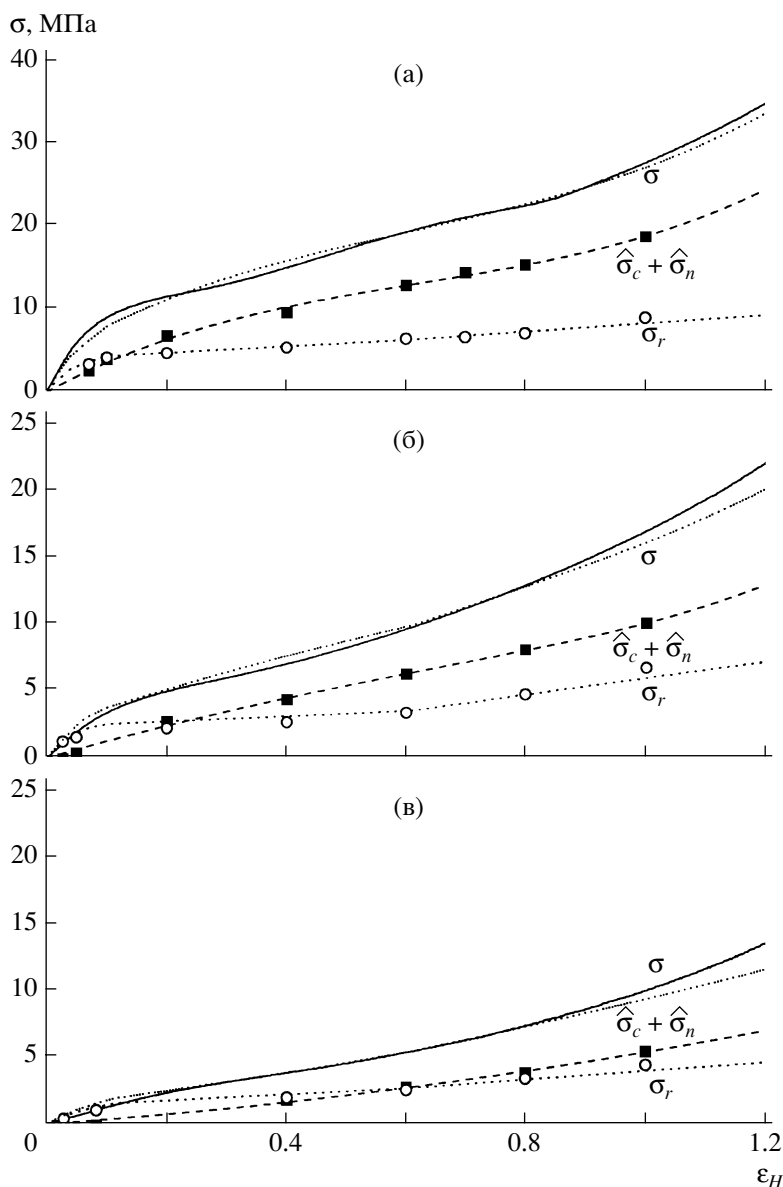


Рис. 18. Разложение диаграмм напряжение–деформация, изображенных на рис. 2, на квазистатическую $\hat{\sigma}_c + \hat{\sigma}_n$ и вязкую σ_r составляющие для образцов FM-1570 (а), PEVA-18 (б) и PEVA-27 (в) с разной степенью кристалличности при комнатной температуре.

ным данным. Результаты представлены на рис. 17 и 18. Кривые $\sigma(\epsilon_H)$ хорошо воспроизводятся и раскладываются на квазистатическое $\hat{\sigma}_c + \hat{\sigma}_n$ и “вязкое” σ_r напряжения. Отметим, что σ_r увеличивается с ростом деформации. Как и ожидалось, повышение температуры или снижение степени кристалличности приводит к уменьшению “вязкого” напряжения. Кроме того, в образцах PEVA-12 наблюдали небольшое уменьшение квазистатического напряжения, что объясняется ослаблением взаимодействия между кристаллическими блоками.

Авторы выражают признательность Deutsche Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 428) за поддержку этой работы. Отдельная благодарность Fonds der Chemischen Industrie за финансовую помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hiss R., Hobeika S., Lynn C., Strobl G. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 13. P. 4390.
2. Hobeika S., Men Y., Strobl G. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 5. P. 1827.

3. Al-Hussein M., Strobl G. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 22. P. 8515.
4. Men Y., Strobl G. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 6. P. 1889.
5. Hong K., Rastogi A., Strobl G. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 26. P. 10165.
6. Hong K., Rastogi A., Strobl G. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 26. P. 10174.
7. G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A., Souahi A. // *J. Mater. Sci.* 1992. V. 27. № 18. P. 5031.
8. Tervoort T.A., Klompen E.T.J., Govaert L.E. // *J. Rheol.* 1996. V. 40. № 5. P. 779.
9. Govaert L.E., Timmermans P.H.M., Brekelmans W.A.M. // *J. Eng. Mat. Tech.* 2000. V. 122. P. 177.
10. Haward R.N., Thackray G. // *Proc. Roy. Soc. A*. 1968. V. 302. № 2. P. 453.

Characterizing and Modeling the Tensile Deformation of Polyethylene: The Temperature and Crystallinity Dependences

K. Hong and G. Strobl

Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79104 Freiburg, Germany
e-mail: strobl@uni-freiburg.de

Abstract—For various polyethylenes at ambient and elevated temperatures, tensile deformation was characterized by measurements of true stress–true strain curves at constant strain rates, the determination of the elastic and plastic part of strains, and registrations of the stress relaxation at fixed strains. Some peculiar features show up: (i) The yield point is associated with a drop in the stiffness rather than an onset of plastic flow. (ii) The elasticity reaches a plateau at a temperature and crystallinity invariant critical strain ($\epsilon_H \approx 0.6$). (iii) Moduli as derived from the stretching curve can be strongly modified by viscous forces. A recently introduced model treats the stress as arising from three contributions, rubberlike forces originating from the stretched network of entangled amorphous chains, forces transmitted by the skeleton of crystallites, and viscous forces described by Eyring's equation. Adjustment of the measured data to the model provides a decomposition of the stress in the three parts and thus allows an analysis of the effects of temperature and crystallinity.

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЗМЫ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ: ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ И ЖИДКОПОДОБНЫЕ ПРОЦЕССЫ¹

© 2008 г. Э. Ф. Олейник*, С. Н. Руднев*, О. Б. Саламатина*, М. И. Котелянский**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Rudolph Technologies, Inc.
One Rudolf Road, Flanders, New Jersey 07836, USA

Рассмотрены некоторые особенности неупругой деформации стеклообразных полимеров, которые не удается объяснить в рамках общепринятых сегодня теорий. Проанализировано подобие деформационного отклика твердых тел различной природы и структуры – кристаллических и стеклообразных, органических и неорганических, низко- и высокомолекулярных. Подчеркнуто, что такие явления, как зуб текучести и деформационное размягчение, концентрация деформации в узких полосах (зонах) сдвига, переходные явления, характерны для пластической деформации любых твердых тел. Это же относится к различиям в кинетике и механизмах деформации при низких ($T_{\text{деф}} < 0.7T_c$) и высоких ($T_{\text{деф}} > 0.7T_c$) температурах деформации. Для стеклообразных полимеров подробно рассмотрен механизм пластической деформации, которая на микро- и наноровнях протекает в два этапа: сначала идет зарождение мелкомасштабных сдвиговых трансформаций, а затем их слияние. Последнее приводит к движению сдвигового фронта в образце и к возникновению и перемещению макроскопических полос сдвига. Теплота пластической деформации выделяется на стадии слияния сдвиговых трансформаций. Предположено, что за возникновение и развитие зуба текучести в стеклообразных полимерах, деформационное размягчение и другие упомянутые выше явления ответственны сдвиговые трансформации. Механизм деформации стекол полностью согласуется с результатами термодинамических измерений, а также с другими экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Компьютерное моделирование позволяет получить картину возникновения и развития сдвиговых трансформаций на атомном уровне.

ВВЕДЕНИЕ

Пластическая деформация твердых материалов продолжает оставаться одной из “горячих” фундаментальных проблем физики и механики твердого тела. Пластическое течение – важнейший процесс переноса в твердых телах, и его природа постоянно входит в сферу интересов науки. Технологические аспекты деформационного поведения материалов в различных условиях трудно переоценить [1]. Количество статей о пластическом поведении твердых тел в научных журналах исчисляется тысячами. Ежегодно проводится множество конференций по разным аспектам

этой проблемы, и настоящая конференция хороший тому пример.

Принято считать, что твердые тела разной структуры, кристаллы, высоко- и низкомолекулярные стекла деформируются существенно по-разному. “Полимеры отличаются от таких материалов, как керамика и металлы, из-за их макромолекулярной природы” [2]. Однако структура всех твердых материалов, кроме различий, имеет много общего. Высокие коэффициенты атомной (молекулярной) упаковки даже для стекол и ограниченная вследствие этого подвижность структурных единиц способны приносить и, по-видимому, приносят значительное подобие в механическое поведение твердых тел различной химической природы, структуры и молекулярной массы. Здесь уместно отметить также, что при достаточно низких температурах деформации $T_{\text{деф}}$ ни макромолекулы как целое, ни длинные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32481) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа № 3).

E-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru (Олейник Эдуард Федорович).

цепные сегменты не способны перемещаться на большие расстояния даже при высоком уровне механических напряжений. Атомные (молекулярные) перегруппировки, участвующие в деформационном массопереносе, должны быть мелко-масштабными. Другие движения не могут возникать в твердом теле. Это значит, что полимерная природа деформации при низких $T_{\text{деф}}$ не способна реализоваться! Масштаб атомных (молекулярных) движений в металлах, керамиках и полимерах должен быть при таких условиях сравнимым. По-видимому, здесь и лежат причины упомянутой общности в механическом поведении различных твердых тел.

Сказанное выше заставляет предположить, что глубокий анализ природы общности механического поведения разных твердых материалов важен и необходим, поскольку способен пролить свет на многие пока плохо понятые вопросы их отклика на внешнюю силу.

Крупномасштабные диффузионные движения вымораживаются в твердых телах при температурах ниже $T_{\text{пл}}$ или T_c . Как же происходит тогда трансляционный, крупномасштабный массоперенос – необходимое условие изменения формы твердого тела? Обычный ответ: это происходит за счет механической активации. Однако структурные единицы вещества, участвующие в механической активации, существенно различны для материалов с разным химическим строением и разными потенциалами взаимодействия. Следует ожидать поэтому разных механизмов и разного характера механической активации в различных твердых телах, построенных, например, из атомов (металлы) или связанных в ковалентную цепь макромолекулярных соединений.

Тем не менее анализ обширного экспериментального материала по пластичности твердых тел разных классов приводит к интересному, в определенной степени неожиданному выводу: в совершенно разных по химическому составу материалах, кристаллических и аморфных металлах, оксидах металлов, неорганических стеклах и органических полимерах многие черты деформации оказываются похожими [3]. К таким явлениям относятся, например, возникновение зуба текучести, подобие диаграмм σ – ϵ , локализация деформации в узких зонах сдвига, проявление эффекта Баушингера, переходные явления при

резком изменении скорости или температуры деформации, деформационное размягчение и др. Особенно отчетливо все эти эффекты проявляются во всех классах твердых материалов при низких $T_{\text{деф}}$. При низкотемпературной деформации для твердых тел характерна слабая зависимость предела текучести от скорости нагружения. Понимание и количественное описание всех этих явлений существует сейчас только для кристаллов, однако отмеченное подобие в деформационном поведении твердых тел вряд ли имеет существенно разные механизмы реализации. Поэтому представляют интерес попытки рассмотреть указанное подобие в рамках характерной для кристаллов картины. В настоящей статье мы попытаемся сделать первые шаги в этом направлении.

Как внешняя сила “включает” крупномасштабный деформационный перенос через твердотельные мелко-масштабные движения? Мы не можем пока ответить на этот вопрос для стекол. Кристаллы же находят специфический путь для этого. Крупномасштабный механический массоперенос в них возникает через зарождение структур нового типа, не существующих в исходных, хорошо отожженных упорядоченных телах. В кристаллах рождаются дислокации, которые через множество малых шагов (каждый шаг соответствует геометрической постоянной решетки) обеспечивают значительные деформации материала, десятки и часто сотни процентов [4]. В неупорядоченных твердых телах классические дислокации не могут существовать и скользить по регулярной решетке ввиду ее отсутствия. Как же происходит деформационный массоперенос в этом случае? Конечно, и в стеклах при нагружении тоже возникают новые структуры, являющиеся носителями пластической деформации [5–7]. Что за структуры и каков механизм их “перемещения” в стадии макроскопического пластического течения стекла? – важнейший вопрос для области в целом.

Но это не означает, что полимерные аспекты деформации макромолекулярных твердых тел следует игнорировать. Полимерная специфика деформации очень важна. Однако существующие экспериментальные данные (для стеклообразных полимеров, во всяком случае [3, 5–7]) позволяют сегодня выделить два вида деформационных событий. Одно из них – зарождение носителей пла-

стичности, которое происходит при малых деформациях (до ϵ_y – деформации в максимуме зуба текучести), второе – пластическое течение на более поздних стадиях деформирования (при $\epsilon_{\text{деф}} \geq 30\%$ при $T_{\text{комн}}$), где процесс идет через “рост” зародившихся на первой стадии активных центров.

Для цепных стекол выяснилось, что зарождение носителей пластичности не является полимерным процессом [5–7]. Характерные цепные явления, такие как конформационные перестройки, появляются лишь при деформациях, заметно превышающих ϵ_y [8–11], а образованию мелко-масштабных носителей пластичности, мелко-масштабных сдвигов, цепная структура не мешает. Это означает, что на ранних стадиях деформирования твердого полимерного материала происходящие процессы зарождения и начального роста активных центров пластичности похожи на таковые в неполимерных, стеклообразных и кристаллических материалах. Зарождение носителей происходит как бы одинаково в цепных и нецепных стеклах и даже в атомных метглассах [3, 6]. Полимерные эффекты, конформационные перестройки в цепях, включение в пластическое сопротивление сетки зацеплений начинают играть роль гораздо позже зарождения новых носителей неупругой деформации.

Настоящее сообщение посвящено главным образом начальной стадии возникновения и развития неупругой деформации в стеклообразных полимерах, процессам зарождения и накопления основных носителей пластичности в них. Однако связь процессов зарождения с цепным строением исследуемых объектов мы также постараемся проследить. Неполимерный (в основном) характер зарождения носителей пластичности в цепных стеклах допускает более тесные ассоциации с аналогичными процессами в неполимерных кристаллах и более простых по структуре стеклах, металлических, например. Мы также остановимся на возможностях применения некоторых дислокационных аналогий к деформации стекол.

Задача настоящей статьи – сравнить некоторые особенности пластического поведения кристаллических и стеклообразных твердых тел, полимерных и неполимерных, попытаться выделить общие черты и различия в механизмах их деформации, применить подходы, где это воз-

можно, развитые в науке о деформации кристаллов, для объяснения подобных явлений в стеклах. Кроме того, мы попытаемся подчеркнуть особенности деформационного отклика цепных структур и выявить там, где это удастся, соответствие между механизмами полимерного (цепного) деформационного отклика и соответствующими механизмами в неполимерных твердых телах. Основным объектом настоящего сообщения являются органические макромолекулярные стекла, поэтому механизмам их пластичности будет уделено особое внимание.

О ХАРАКТЕРЕ И ПРИЧИНАХ НЕКОТОРОГО ПОДОБИЯ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ И СТЕКЛАХ

Основные кинетические стадии развития деформации в любом твердом теле в общем виде известны. Это – зарождение носителей, их накопление (рост концентрации), путь их пространственного развития, роста в деформируемом материале и наконец гибель. Все они существуют и в цепных твердых телах. Выяснение механизма каждой из указанных стадий и их количественное кинетическое описание – основные задачи области сегодня. К настоящему моменту существенный успех в решении этих задач достигнут лишь для кристаллов, прежде всего металлических и цепных [4, 12–14].

Носителями пластической деформации в полимерных кристаллах являются винтовые дислокации, хотя в ряде случаев краевые или смешанные также могут играть заметную роль [13–16]. Кинетически наиболее трудная стадия развития пластичности в полимерах – это зарождение дислокаций, но в некоторых случаях кинетику может контролировать их скольжение [13, 17]. Имеющиеся сегодня результаты по дислокационной пластичности цепных кристаллов позволили прояснить даже такую особенность их деформации, как зависимость предела текучести от толщины кристаллитов [16].

Гораздо менее определенная ситуация со стеклами. Конечно, в них должны зарождаться носители деформации, малый масштаб которых выделяется плотной упаковкой атомов или макромолекул в материале. Поэтому при деформации цепных стекол не следует ожидать крупномас-

штабных конформационных перегруппировок как в каучуках даже под действием высоких напряжений. Экспериментально показано, что деформационные механизмы в стекле и каучуке выше T_c существенно различны [7]. Особенно это справедливо для температуры $T_{\text{деф}} < 0.7T_c$ (так называемая низкотемпературная пластичность [18]). Именно здесь многие характерные для кристаллов деформационные явления (образование полос сдвига, деформационное размягчение и др.) проявляются ярко и для стеклообразных полимеров.

Отсутствие периодической решетки не допускает расширения зародившегося в стекле носителя деформации путем дислокационноподобного скольжения. То же относится к движению дислокационных линий, возникновение которых в неупорядоченных твердых телах не запрещено [18–20]. Однако движение фронта полос сдвига в полимерных стеклах подтверждено экспериментально [19, 21], что указывает на существование какого-то специфического, отличного от кристаллов, механизма пространственного перемещения носителей деформации, их расширения, суммарного удлинения протяженности линий, ограничивающих каждый носитель. Именно такой рост носителей деформации в стеклах и является процессом накопления макродеформаций в образце. Поэтому стадия роста обязательно должна быть введена в механизмы неупругой деформации полимерных и неполимерных стекол.

В кристаллах важной стадией развития деформационного процесса на микроуровне является размножение дислокаций и возрастание скорости их движения с приложенным напряжением. Именно эти процессы определяют возникновение зуба текучести, деформационного размягчения и локализации деформации [12, 22]. Сейчас известно, что в полимерных стеклах возникают носители неупругой деформации, их концентрация увеличивается на ранних стадиях процесса с ростом $\epsilon_{\text{деф}}$ и напряжением σ [5–7]. Однако носители в стеклах не могут “разгоняться”, поскольку не способны к скольжению. Как же тогда появляются зуб текучести и деформационное размягчение в стеклах? Ясно, что решеточный механизм пластической деформации не может в точности повториться в стеклах. Тем не менее, по нашему мнению, было бы удивительно, если бы упомянутые очень похожие макроскопические деформационные явления развивались в кристаллах и стеклах совершенно разными путями.

И наконец макроскопическая деформация в цепных стеклах всегда сопровождается обогащением цепей вытянутыми конформерами, за счет чего и происходит удлинение клубков. Как неполимерные мелкомасштабные носители деформации, зарождающиеся в цепном стекле на ранних этапах нагружения, приводят к указанным конформационным перестройкам? Этот вопрос также относится к ключевым в деформации цепных стекол.

МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ

В последние годы изучение термодинамики пластичности широкого круга стеклообразных полимеров, построенных из цепей различной жесткости, позволило по-новому взглянуть на деформационные процессы в них [5–7]. Остановимся кратко на этих представлениях.

Запасание энергии при деформировании

При нагружении стеклообразного полимера в нем запасается значительное количество избыточной внутренней энергии. Типичная картина изменений механической работы $W_{\text{деф}}$, теплоты $Q_{\text{деф}}$ и внутренней энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ стеклообразного полимера в ходе деформирования показана на рис. 1а. Такие изменения термодинамических характеристик деформации типичны для всех исследованных до сих пор стеклообразных полимеров [3, 5–7].

Необходимо отметить, что качественно точно так же ведут себя и кристаллические металлы [23]. Избыточная энергия ΔU накапливается в них за счет появления дислокаций, однако ее количество и доля ($\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$) в металлах заметно меньше, чем в стеклообразных полимерах [5–7].

Термодинамические измерения для полимеров выполнены в основном методом деформационной калориметрии при одноосном сжатии (чтобы снизить склонность органических стекол к макроскопическому растрескиванию) и в некоторых случаях – при растяжении [5–7, 24, 25]. Результаты для растяжения и сжатия оказались подобными. Из рис. 1а (кривая 4) видно, что $\Delta U_{\text{деф}}$ растет с увеличением деформации, причем при больших

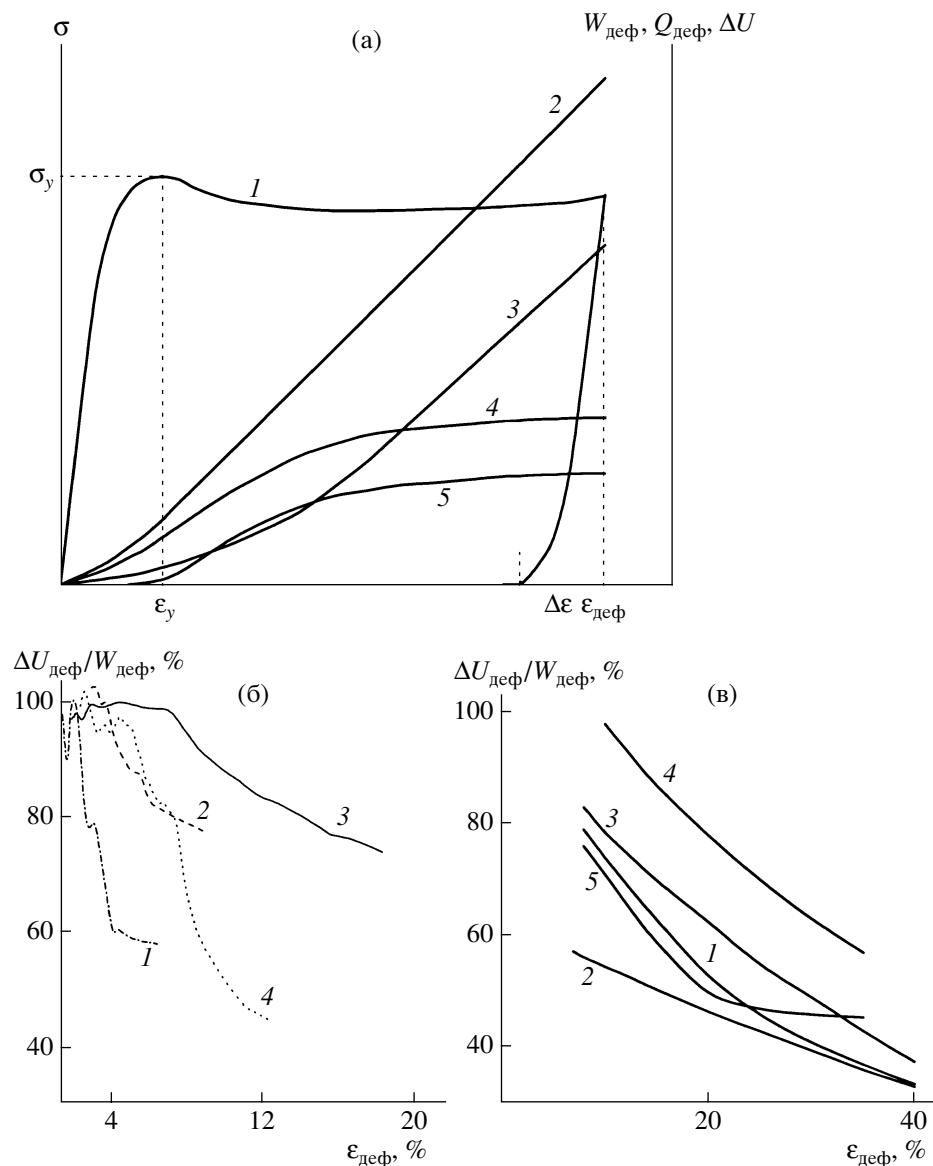


Рис. 1. а – Изменение термодинамических параметров стеклообразного полимера при одноосном сжатии ($T_{\text{деф}} = \text{const}$) [5, 7]: 1 – напряжение σ , 2 – работа $W_{\text{деф}}$, 3 – теплота $Q_{\text{деф}}$, 4 – запасаемая образцом внутренняя энергия $\Delta U_{\text{деф}}$, 5 – внутренняя энергия, запасенная образцом после его разгрузки $\Delta U_{\text{ост}}$, $\Delta \epsilon$ – деформация, сбрасываемая при разгрузке, σ_y и ϵ_y – напряжение и деформация в пределе текучести. б – Изменение отношения $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$ при малых деформациях для некоторых стеклообразных полимеров [6]: 1 – ПС, 2 – ПК, 3 – ПММА, 4 – эпоксиаминный сетчатый полимер. в – Изменение отношения $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$ при деформациях выше ϵ_y для некоторых стеклообразных полимеров [7]: 1 – ПС, 2 – ПК, 3 – ПММА, 4 – полиимид, 5 – ПЭТФ аморфный.

$\epsilon_{\text{деф}}$ такой рост выходит на предел. Это значит, что в стекле накапливаются структуры с избыточной энергией, и процесс их накопления запределивается. Выход запасаемой энергии на предел свидетельствует о переходе процесса в стационарный режим [3, 5–7, 26].

Важно отметить, что изменение $\Delta U_{\text{деф}}$, как и нарастание $W_{\text{деф}}$ и $Q_{\text{деф}}$, не сопровождается скач-

ками или разрывами в области зуба текучести. Это значит, что структурных изменений типа фазовых переходов в данной области деформаций в материале не происходит. Оценки показали, что в большинстве случаев количество запасаемой энергии слишком велико. Следовательно, ее накопление не может быть связано с конформационными перестройками в полимерных цепях, которых при малых деформациях еще и нет [8–11].

Кинетически лимитирующая стадия процесса

На рис. 1б, 1в показаны доли запасаемой стеклообразным материалом энергии $\Delta U_{\text{деф}}$ в общей работе $W_{\text{деф}}$. Видно, что на самых ранних стадиях нагружения вся работа деформации переходит в $\Delta U_{\text{деф}}$. Это значит, что зарождение высокоэнергетических дефектов является основной и наиболее трудной стадией процесса при $\epsilon_{\text{деф}} < \epsilon_y$; с появления в блоке материала деформационных структур, несущих локальную избыточную энергию, начинается деформационный процесс в полимерных стеклах. Доля запасенной энергии остается высокой и на более поздних стадиях нагружения (рис. 1в). Это свидетельствует о важной роли актов зарождения высокоэнергетических дефектов и при больших $\epsilon_{\text{деф}}$. Образование таких дефектов в стекле без конформационных перестроек указывает на их неполимерный характер.

Где запасается избыточная энергия?

В литературе иногда высказываются соображения о возможности запасания небольших количеств ΔU за счет изменения конформационного набора цепей даже при малых (меньших ϵ_y) деформациях полимерных стекол. Однако все предпринятые нами специальные усилия не дали такого эффекта. Возникающие в некоторых случаях на кривых ДСК экзо-пики выше T_c вызваны микроремещениями образца в калориметре при переходе через интервал расстекловывания.

Оказалось, что практически вся запасенная полимером при нагружении энергия связана с запаздывающе-упругой (anelastic, ϵ_{an}) компонентой деформации. На рис. 2а показаны кривые термостимулированного возврата (ТСВ) остаточной деформации $\epsilon_{ост}$ для ПММА при разных значениях $\epsilon_{ост}$. Видно, что возврат идет в два этапа: в области $T \leq T_c$ (так называемый низкотемпературный возврат (НТВ) и в интервале T_c . При малых деформациях образца возврат $\epsilon_{ост}$ при T_c практически отсутствует. В интервале T_c несомненно происходит восстановление конформационных нарушений в цепях, возникающих при нагружении стеклообразного образца. Однако заметно ниже T_c такое восстановление конечно же невозможно из-за низкого уровня термоактивации. Поэтому низкотемпературную стадию возврата (рис. 2а) следует отнести к ϵ_{an} деформации [18, 22]. Приведенные результаты снова свиде-

тельствуют о неполимерном по своей природе характере ранних стадий деформации полимерного стекла. Полимерные (конформационные) превращения начинаются лишь после достижения материалом зуба текучести.

На рис. 2б приведены кривые теплоемкости для недеформированного и деформированного ПС [27]. Видно, что при нагревании деформированного образца отжиг ΔU происходит в основном в стеклообразном состоянии полимера, т.е. в области $T \leq T_c$, точно так же, как отжигается НТВ-компонента $\epsilon_{ост}$. Сравнение кривых ДСК и ТСВ показывает, что почти вся запасенная деформированным стеклообразным образцом энергия связана исключительно с запаздывающе-упругой ϵ_{an} компонентой $\epsilon_{ост}$. Полученные результаты приводят к важному заключению: при малых $\epsilon_{\text{деф}}$ ($\leq 15\text{--}20\%$ при $T_{\text{комн}}$) вся неупругая $\epsilon_{ост}$ появляется в стекле исключительно за счет роста концентрации высокоэнергетических дефектов, зарождающихся при нагружении стекла.

Характер изменений ϵ_{an} и конформационной компоненты ТСВ (при T_c) $\epsilon_{\text{конф}}$ в зависимости от общей $\epsilon_{ост}$ показан на рис. 3 [7]. Видно, что с ростом $\epsilon_{ост}$ количество ϵ_{an} запределивается при постоянном росте $\epsilon_{\text{конф}}$. Этого и следует ожидать при выходе на постоянный уровень $\Delta U_{\text{деф}}$, поскольку запасаемая стеклом при деформации энергия ΔU связана с ϵ_{an} . В начале деформации материала в нем накапливается только компонента ϵ_{an} , т.е. концентрация высокоэнергетических деформационных дефектов здесь растет. И лишь позже, при больших $\epsilon_{ост}$ (т.е. больших $\epsilon_{\text{деф}}$), накопление остаточной деформации в образце идет за счет накопления вытянутых конформеров (с ростом $\epsilon_{\text{деф}}$ и $\epsilon_{ост}$ возрастает лишь компонента $\epsilon_{\text{конф}}$).

Характер накопления неупругих деформаций в полимерных стеклах

Приведенные результаты приводят к важному выводу: конформационная полимерная компонента деформации не может появиться в стекле без накопления достаточного количества возбужденных деформационных дефектов, которые ответственны за накопление ϵ_{an} . Это доказывают опыты по удалению (термическому стиранию) компоненты НТВ при нагревании деформированного образца до $T \leq T_c$ [7]. При этом в образце

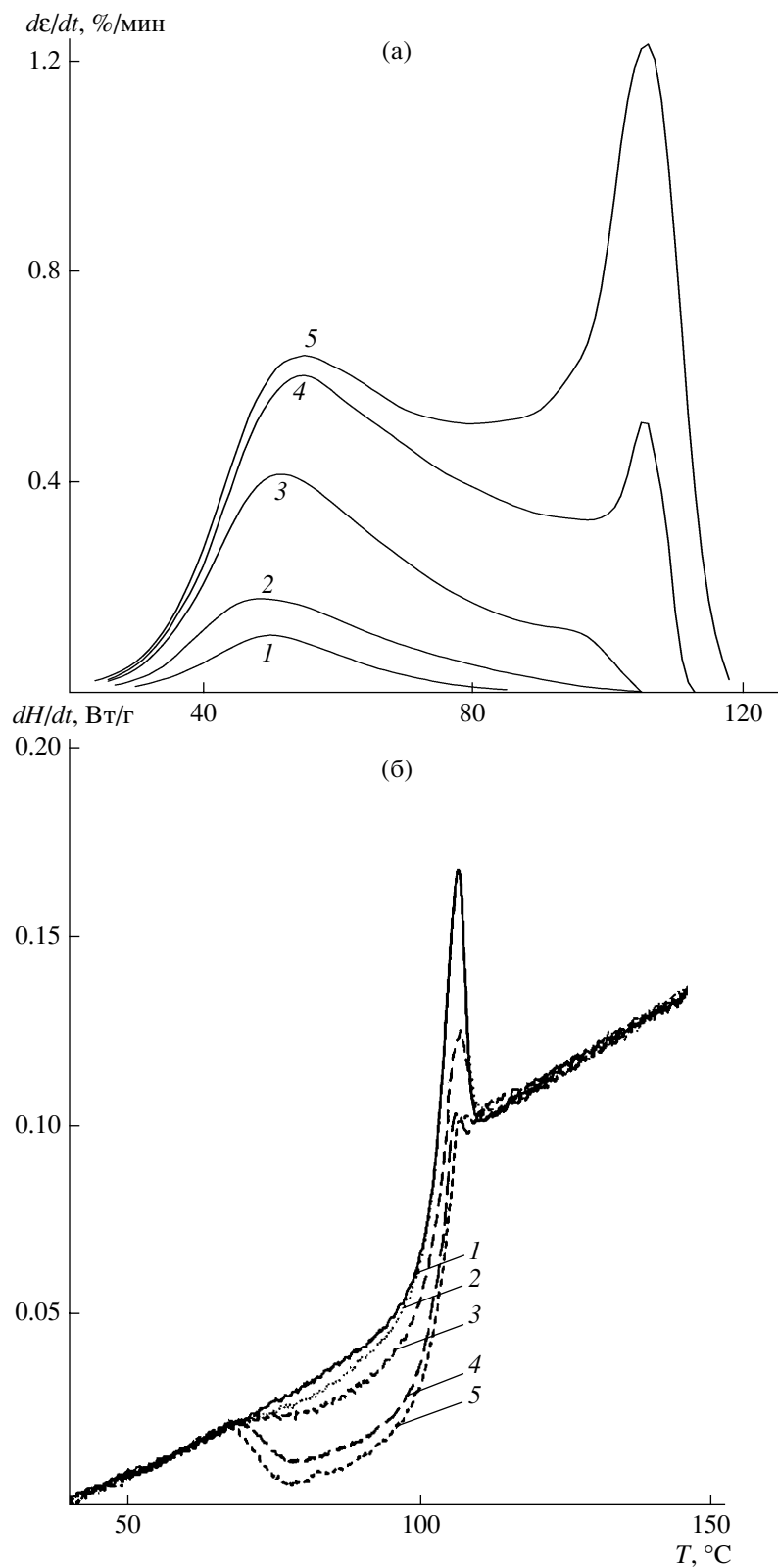


Рис. 2. а – Кривые ТСВ остаточной деформации для образцов ПММА, деформированных до $\epsilon_{ост} = 0.4$ (1), 0.7 (2), 1.6 (3), 3.2 (4) и 5.4% (5). $T_{деф} = T_{комн}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$, скорость нагревания 10 град/мин [5, 6]. б – Скорость выделения энthalпии dH/dT при нагревании образцов ПС, деформированных до $\epsilon_{ост} = 0$ (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 25% (5) [27].

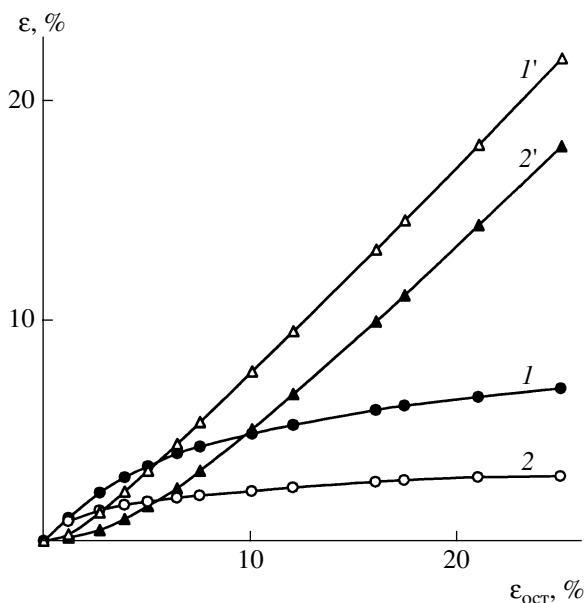


Рис. 3. Зависимости компонент деформации ϵ_{an} (1, 2) и $\epsilon_{конф}$ (1', 2') от общей остаточной деформации для деформированных одноосным сжатием образцов ПС (1, 1') и эпоксиаминного сетчатого полимера (2, 2'). $T_{деф} = T_{комн}$, $\dot{\epsilon} = 0.04 \text{ мин}^{-1}$.

остается значительное количество $\epsilon_{ост}$, которая, однако, связана лишь с $\epsilon_{конф}$, но полностью отсутствует ϵ_{an} , а значит, и ΔU и несущие ее деформационные дефекты.

Повторное нагружение такого образца (в котором теперь отсутствует ΔU) никогда не ведет к возрастанию $\epsilon_{конф}$ (пика ТСВ при T_c), а всегда начинается с роста пика возврата НТВ. Такой образец сначала опять накапливает ϵ_{an} до уровня, достигнутого при первом нагружении, и лишь после этого начинает накапливать дополнительную $\epsilon_{конф}$ [7]. Таким образом, конформационные превращения в цепях при деформировании стеклообразного полимера не могут произойти без появления высокоэнергетических деформационных дефектов в стекле.

Этот вывод недвусмысленно ведет к необходимости коренного пересмотра существующих представлений о пластической деформации стеклообразных полимеров. Процесс идет по следующему пути: после гуковской упругости в стекле рождаются деформационные дефекты неполимерной природы, которые накапливаются и каким-то образом растут (т.е. увеличивается объем материала, вовлеченный в эти дефекты, и длина

линии, окружающей их). При достижении критических значений ΔU скорости зарождения и гибели дефектов выравниваются, и наступает стационарная стадия процесса. Дальнейший рост размеров дефектов, видимо, связан с появлением в образце новых конформеров в цепях. Такое деформационное превращение исходного неполимерного дефекта в молекулярную структуру полимерного типа, вероятно, необходимо для процесса с участием ковалентно связанных цепей.

Небольшие структурные перестройки (деформация валентных и конформационных углов в цепях), возникающие при зарождении неполимерных носителей пластичности, не могут нести значительных деформаций, поэтому большие макродеформации в образце не могут накапливаться без конформационных перестроек в цепях. Необходим переход инкремента деформации, накопленного в дефектах, в конформационную компоненту деформации цепи. Только такой процесс обеспечивает аккомодацию средних и больших деформаций в стекле при стационарном по ϵ_{an} развитии.

Зарождение неполимерных пластических носителей остается стадией, кинетически контролирующей весь процесс, по крайней мере, до значений $\epsilon_{деф} \approx 70\%$ ($T_{комн}$, сжатие). О дальнейшей картине процесса пока ничего сказать нельзя, поскольку отсутствуют необходимые экспериментальные данные. Приведенная схема anelastic (зарождение деформационных дефектов) и пластических (превращение ϵ_{an} в $\epsilon_{конф}$) процессов в полимерных стеклах не противоречит, на наш взгляд, имеющимся в литературе экспериментальным результатам. Однако она еще не дает детальных механизмов зарождения и развития дефектов, а также их превращения после зарождения.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕУПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ПРОСТОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ

Движение фронта полос сдвига в стеклообразных полимерах привело ряд исследователей к введению представлений о существовании дислокаций в стеклах и перемещении в них дислокационных линий [18, 19, 21, 28]. Впервые возможность существования дислокационных линий в неупорядоченных твердых телах обосновал Gil-

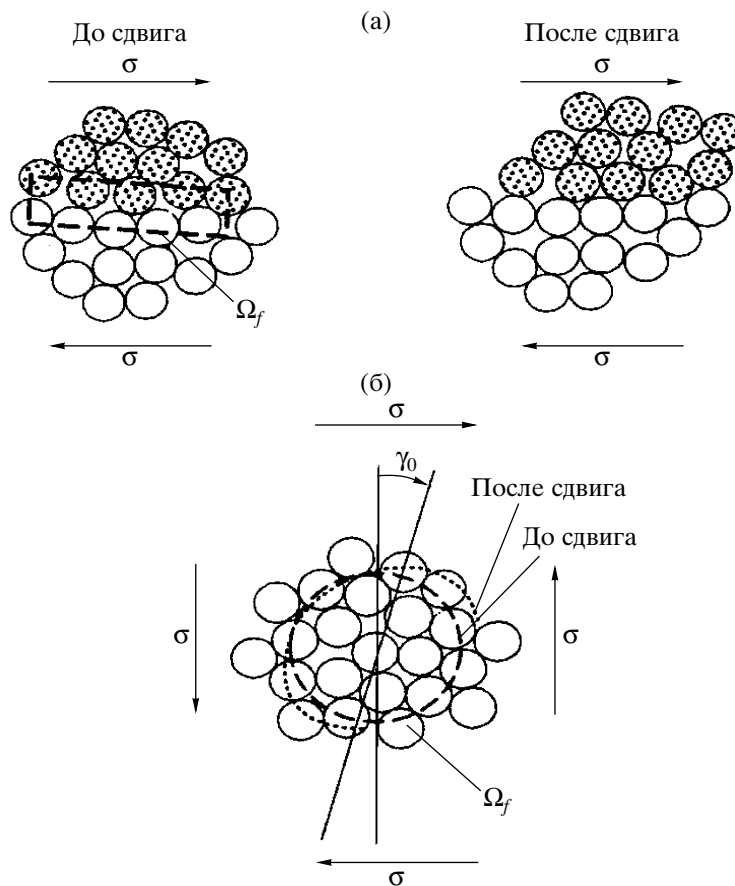


Рис. 4. Две предельные формы [29–31] сдвиговых перегруппировок, возникающие при деформировании (сдвиг) неупорядоченного набора мыльных пузырьков на поверхности воды: а – “концентрированный” локальный сдвиг, б – перегруппировка диффузионного типа. Пунктиром и штриховой линией выделен объем материала, в котором происходит собственно атомная перегруппировка. Ω_f – объем области трансформации, γ_0 – инкремент сдвига, σ – напряжение сдвига.

map [20]. Модель движения дислокаций в полимерных и неполимерных стеклах получила серьезное развитие [18, 19, 21], однако в работе [29] отмечено, что пока не удалось обнаружить дислокации в стеклах в микроскопических и дифракционных экспериментах.

В работах [30, 31] был предложен другой подход. При моделировании сдвиговой деформации на неупорядоченном ансамбле мыльных пузырей на поверхности воды (по аналогии с пузырьковой моделью Брегга [32]) авторы обнаружили два предельных типа локальных сдвиговых трансформаций (рис. 4). Один тип трансформаций идет путем возникновения диффузионной атомной перегруппировки, как это может происходить в жидкости или стекле при приложении силы вблизи T_c . Диффузионная перегруппировка затрагивает значительный объем материала Ω_f , включает

в перестройку много атомов. Но есть и другая, так называемая концентрированная трансформация, в которой затрагивается заметно меньшее число атомов. Инкремент локального сдвига происходит в малом объеме вещества за счет как бы относительного смещения двух атомных плоскостей малой протяженности (структурная сдвиговая трансформация (СТ) [30, 31]).

Можно ожидать, что на концентрированную перестройку локальной структуры при $T = \text{const}$ некристаллического материала затрачивается меньше энергии, чем на диффузионную перегруппировку. Эта разница в энергиях должна быть особенно важна для деформации в твердом теле. Процесс здесь всегда стремится пойти по самому энергетически выгодному пути. Поэтому можно предположить, что концентрированная СТ наиболее вероятно будет реализовываться

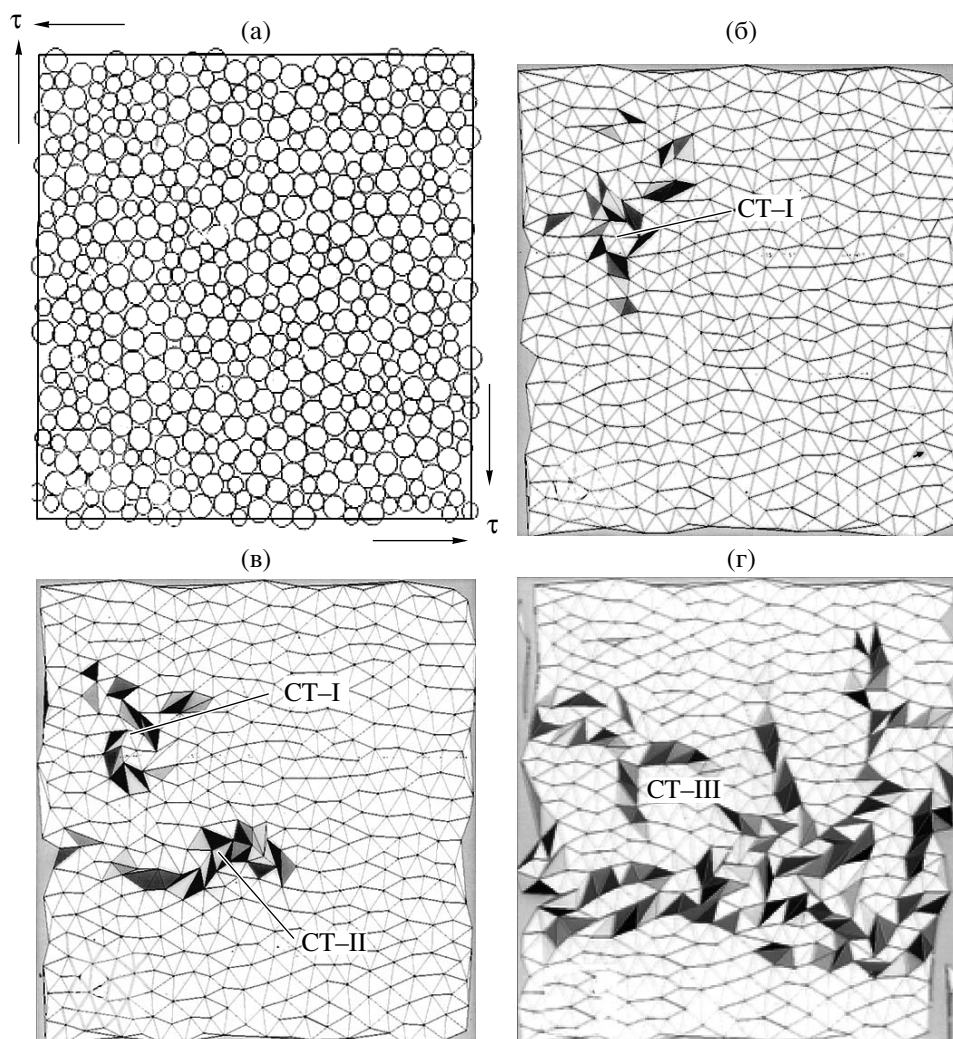


Рис. 5. Исходная модельная двухкомпонентная стеклообразная система для компьютерного моделирования деформации [6, 33] (а), перестройка структуры компьютерного стекла в ходе деформирования: появление сдвиговых доменов СТ-I (б), СТ-II (в), СТ-III (г). τ – сдвиговая сила. Точки – центры атомов (б, в, г). Треугольники – результат разбиения Делоне; по изменению их площадей определяли локальную деформацию $\gamma = 1.0$ (черные треугольники), 0.5 (темно-серые), 0.3 (светло-серые) и <0.02 (белые).

при деформировании твердых тел, особенно при низких $T_{\text{деф}}$ в условиях существенно ограниченной атомной подвижности. Следовательно, такую СТ можно считать твердотельной, кристаллоподобной. Появления диффузионных трансформаций можно ожидать в жидкостях. Эти трансформации следует считать жидкоподобными.

Важным в этих результатах является, собственно, не вид и форма трансформации. Здесь существенны, на наш взгляд, два момента: во-первых, СТ мелкомасштабны, т.е. удовлетворяют требованиям развития деформации в твердых телах; во-вторых, такие СТ способны рождаться в неупорядоченных структурах и могут быть носи-

телями деформации в них. Очевидно, что сумма локальных деформаций в СТ даст общую макроскопическую деформацию материала.

Новый для органических стекол шаг сделан в работах [3, 6, 33]. Было выполнено молекулярно-динамическое моделирование сдвиговой деформации на 2D-аморфной системе, состоящей из 500 атомов двух сортов с разными размерами и массой. Межатомные взаимодействия задавали потенциалом Леннарда–Джонса. На рис. 5а показана исходная система ниже ее T_c с коэффициентом упаковки ≈ 0.72 . Сдвиговая сила была приложена к противоположным границам расчетной ячейки. На рис. 5б–5г показаны происходящие в

системе структурные изменения после ее макроскопического перехода в стадию пластического течения (этот переход хорошо виден на макроскопической диаграмме сдвиговая деформация–сила [6, 33]). На диаграмме энергия–время нагружения отчетливо регистрируются метастабильные минимумы [33], в которых мы наблюдали перестройки, видимые на рис. 5б–5г.

Что же удастся увидеть в системе в ходе ее деформации? Через некоторое время после начала деформации (вскоре после чисто упругого обратимого изменения размеров компьютерного образца) появляется первая деформационная структура (рис. 5б). Возникает устойчивая, необратимая после разгрузки образца СТ малого масштаба. Брутто-деформация образца с новой наноструктурой в нем достигает значения $\gamma_{\text{общ}} \approx 0.025$. В то же время уровень локальных деформаций $\gamma_{\text{лок}}$ в СТ-I (регистрировали по изменению размеров треугольников Делоне, показанных на рис. 5б–5г) оказывается существенно большим. Во всех других областях образца, кроме СТ-I, смещения оставались на уровне упругих. Это значит, что первый акт деформации протекает в исследуемой стеклообразной системе неоднородно по образцу – деформация концентрируется в малой его области.

Дальнейшее нагружение приводит к появлению второй, необратимой после разгрузки СТ-II (рис. 5в), которая обладает теми же свойствами, что и первая. Деформация образца, содержащего две СТ, составляет $\gamma_{\text{общ}} \approx 0.05$. Все атомы вне СТ испытывают лишь упругие смещения. Таким образом, первые акты деформации протекают через гетерогенное по пространству образца возникновение устойчивых независимых СТ малого размера.

Каждая СТ содержит некоторую локальную деформацию сдвига $\gamma_{\text{лок}}$, заметно большую общей деформации $\gamma_{\text{общ}}$ образца, а также избыточную энергию, т.е. компьютерная картина накопления СТ в точности соответствует калориметрическому эксперименту (см. выше). Эти СТ названы высокоэнергетическими деформационными дефектами.

Дальнейшая деформация в рассматриваемой компьютерной системе происходит следующим образом (рис. 5г): в образце появляется гораздо более масштабный деформационный дефект

(СТ-III), образующий структуру, похожую на перколирующую от одного края образца до другого зону сдвига. Видно, что при появлении новой структуры первые два дефекта как бы сливаются с новым дефектом, и вся деформируемая область расширяется. Брутто-деформация достигает значений $\gamma_{\text{общ}} \approx 0.12$. В недеформированной части образца атомы испытывают лишь упругие смещения. На диаграмме сдвиговая деформация–сила образец переходит в состояние макроскопического пластического течения [6, 33].

Таким образом, компьютерное моделирование показало, что деформация простого стекла может протекать именно так, как было предложено выше – через образование отдельных СТ, высокоэнергетических деформационных дефектов, которые развиваются в стадии течения за счет слияния уже существующих и рождающихся вновь СТ. При этом стеклообразная система запасает избыточную энергию и накапливает деформацию. Дилатационная компонента вносит вклад в этот процесс, но наблюдается при $\gamma_{\text{общ}} \geq \gamma_{\text{тек}}$ (макропредела текучести [9, 10]) и не нарушает общей схемы процесса.

На основании полученной картины мы предложили [5–7] схему развития пластичности в стеклообразных полимерах [5–7], которую и рассмотрим в следующем разделе.

НАКОПЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКЛАХ ПУТЕМ СЛИЯНИЯ СДВИГОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ

Выше уже было сказано, что движение фронта в полосах (зонах) сдвига имеет место и в полимерных и металлических стеклах [18, 19, 21, 22], и это движение, по нашему мнению, не есть результат перемещения дислокационных линий (линии сингулярности деформации), если они существуют в стеклах. Из рис. 5г видно, что граница зоны сдвига действительно перемещается, однако это происходит не за счет движения СТ, а за счет их слияния и расширения. Область материала, вовлеченного в сдвиг, увеличивает свои размеры. Предложенный в работах [5–7] механизм появления локализованного макросдвига в цепных стеклах показан на рис. 6.

Картина сводится к следующему. В начальной стадии процесса неупругая деформация появляет-

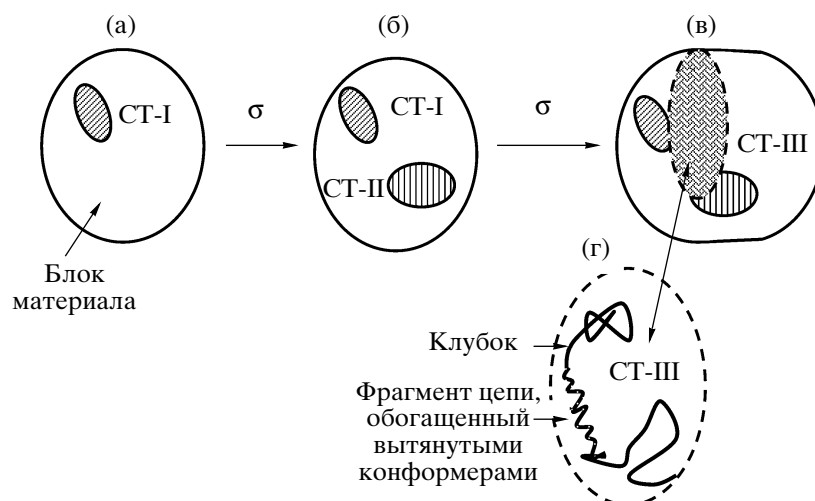


Рис. 6. Схема процесса слияния (объединения) СТ при деформации стеклообразного полимера. Пояснения в тексте.

ся на макроуровне исключительно за счет возникновения независимых СТ и роста их концентрации. Когда концентрация СТ становится достаточно высокой, а расстояния между ними (или некоторыми из них) малыми, зарождение каждой новой СТ может привести к ее слиянию с несколькими уже существующими СТ (рис. 6). Если инкремент деформации при таком слиянии велик, то СТ-III не может его реализовать путем только упругой подстройки цепных фрагментов, и тогда в процесс вступают конформационные перестройки в макромолекулах, поскольку удлинение клубка за счет таких перестроек является для гибкоцепных полимеров самым энергетически легким путем изменения размеров.

Наноперестройка структуры типа рождение-слияние СТ по сути является локальным процессом релаксации избыточной энергии, накопившейся в данной области стекла. Возрастает локальная деформация (возникает как бы локальное пластическое течение), сбрасывается напряжение. Возможно это происходит с появлением избытка объема в зоне слияния СТ [9, 10].

По сути предлагаемый процесс является гибелью СТ. Локальное конформационное превращение аккумулирует в себе избыточную деформацию и, по-видимому, не может участвовать в зарождении новых СТ. Однако реально энергия системы не падает, а остается на стационарном уровне. Это возможно только в случае, если в мо-

мент слияния СТ в образце зарождаются новые СТ. В стационарном процессе скорости гибели и зарождения СТ равны.

Интересно отметить, что отношение $\Delta U_{\text{деф}}/W_{\text{деф}}$ (рис. 1б, 1в) уменьшается с увеличением $\epsilon_{\text{деф}}$ и $\epsilon_{\text{ну}}$. Это означает, что количество вновь зарождающихся СТ снижается. Так и должно быть в рамках предложенной схемы. В слиянии участвуют прежде всего самые большие, наиболее высокоэнергетические СТ, а рождаются мелкие, с наименьшей энергией возбуждения. Вероятно, для реализации энергетической стационарности необходимо, чтобы вместе с одним актом гибели рождались несколько мелких новых СТ. Предложенная схема предполагает также, что большие СТ сами не рождаются, а могут возникать только при слиянии мелких СТ. Это предположение подтверждают и результаты по термостимулированному возврату $\epsilon_{\text{ост}}$ (рис. 2а).

При малых $\epsilon_{\text{деф}}$ и $\epsilon_{\text{ост}}$ в образце существует только $\epsilon_{\text{ан}}$, возвращающаяся при нагревании образца при пониженных температурах. Это значит, что такая $\epsilon_{\text{ан}}$ построена из сравнительно мелких, низкоэнергетических СТ. Те крупномасштабные СТ, возврат которых при нагреве происходит вблизи T_c , возникают из малых путем их слияния. Ранее нами было показано, что большие энергии активации возврата СТ всегда связаны с их высокой собственной энергией. И чем вы-

ше температура возврата СТ, тем выше их энергия активации возврата и собственная энергия [5].

В рамках модели слияния полимерная составляющая пластической деформации стеклообразных полимеров $\varepsilon_{\text{конф}}$ обеспечивает подстройку размеров и формы клубков к накопленной образцом деформации. Однако зарождение СТ продолжает оставаться стадией, контролирующей общую кинетику процесса даже в ходе стационарного пластического течения материала. Эксперимент показывает [5–7], что изменение формы клубков протекает легко и не влияет на скорость пластичности. Итак, можно констатировать, что модель роста СТ, основных носителей деформации в стеклах, как будто бы объясняет важные особенности деформации и, по-видимому, не противоречит имеющимся сегодня экспериментальным результатам.

ОБЩИЕ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ И СТЕКОЛ ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Речь пойдет о таких явлениях, как зуб текучести и его интенсивность (высота), деформационное размягчение и локализация макродеформации образца в узких зонах сдвига, которые возникают в любых кристаллах и стеклах, особенно при пониженных $T_{\text{деф}}$, но объяснения им существуют сегодня только для кристаллов [34]. В кристалле каждой скорости и величине деформации $\varepsilon_{\text{деф}}$ соответствует своя концентрация подвижных дислокаций и скорость их скольжения. Если кристалл хорошо отожжен, в нем не содержится (или их мало) подвижных дислокаций, производство добавочного инкремента деформации при нагружении обусловлено рождением новых дислокаций, их размножением с ростом σ и увеличением скорости движения. В какой-то момент времени концентрация и скорость подвижных дислокаций достигают уровня, необходимого для поддержания стационарного пластического течения.

Однако процесс может “проскочить” такой момент. Концентрация дислокаций и деформация продолжают расти с увеличением σ , хотя материалу для течения достаточно стационарной концентрации дислокаций. Когда напряжение в материале достигает $\sigma_{\text{макс}}$, напряжения верхнего пре-

дела текучести, размножение дислокаций прекращается и начинается сброс (гибель) избыточных дислокаций. Напряжение падает до величины, соответствующей пластическому течению $\sigma_{\text{теч}} < \sigma_{\text{макс}}$. Такая картина объясняет и возникновение зуба текучести (превышение σ над $\sigma_{\text{теч}}$), и деформационное размягчение (уменьшение напряжения после зуба при растущей $\varepsilon_{\text{деф}}$).

Если же в исходном кристалле много способных двигаться дислокаций, то зарождение новых не идет (или идет слабо). Имеющиеся дислокации только разгоняются, и при достижении $\sigma_{\text{теч}}$ процесс спокойно переходит в стадию течения. Зуб при этом не возникает, поскольку с ростом σ дислокации почти не размножаются. Из этой схемы видно, что возникновение или отсутствие зуба текучести связано с концентрацией подвижных дислокаций, которая, в свою очередь, зависит от предыстории образца. Важно заметить, что появление или отсутствие зуба текучести в стеклообразных полимерах точно так же зависит от предыстории (в частности, тепловой) образца, как и в кристаллах.

Обратимся теперь к стеклам. В них нет классических дислокаций, однако есть СТ, скорость зарождения и слияния которых тоже зависит от σ и скорости деформирования. Кроме того, есть стационарная концентрация СТ (точнее, стационарная ΔU) и стационарная $\sigma_{\text{теч}}$. Это позволяет рассматривать появление или отсутствие зуба текучести в стеклообразных полимерах в рамках упомянутой выше кристаллической модели. Конечно СТ не могут разгоняться по мере роста напряжения, однако их концентрация может возрасти настолько быстро, что дойдет до уровня выше стационарной ($[СТ]_{\text{макс}} > [СТ]_{\text{стац}}$). Тогда на диаграмме σ – ε должен появиться максимум напряжения в зубе текучести. При дальнейшем деформировании концентрация СТ должна падать и достигнуть уровня стационарной. Этот процесс и будет деформационным размягчением.

Так выглядит картина для стеклообразного образца, который был хорошо отожжен до начала нагружения. В таком образце СТ либо нет совсем, либо очень мало, и их концентрация и скорость размножения (слияния) сильно зависят от условий деформирования, в первую очередь от

действующего σ . В то же время неотожженный образец может содержать много СТ до деформирования, и тогда их концентрация должна меняться с напряжением гораздо слабее, чем для случая отожденного образца. Поэтому при достижении уровня внешнего напряжения, близкого к $\sigma_{\text{тек}}$, образец плавно перейдет в режим пластического течения без возникновения зуба текучести.

Остановимся теперь коротко на явлении локализации макроскопической деформации в узких зонах сдвига. В кристаллах этот процесс связан как с легкостью скольжения по плоскостям сдвига (плоскостям легкого скольжения), так и с полем напряжений перед растущей дислокацией. В стеклах нет плоскостей скольжения, однако граница сдвига, линия сингулярности деформации перед СТ есть, что очень похоже на кристалл. Поле напряжений перед границей сдвига действует одинаково и в кристалле, и в стекле, так как оба они являются твердыми телами. Поле способствует ускоренному развитию процесса в плоскостной зоне перед границей сдвига [21]. Зарождение СТ, которое контролирует скорость всего деформационного процесса, быстрее происходит в области перед границей СТ. Это приведет к ускоренному слиянию СТ в этой же области и к ее ускоренному пространственному перемещению, что и наблюдается в эксперименте [19, 28]. Такая ситуация способствует преимущественному развитию деформации в узкой зоне независимо от структуры материала. Важно, чтобы материал был твердым.

В описании локализации деформации, возникновения зуба текучести и деформационного размягчения в стеклах предполагают, что многие свойства стекла существенно связаны с количеством имеющихся в них СТ. В работе [35] было показано, что механические свойства стеклообразного материала, такие как модули запаса (G') и потерь (G''), заметно зависят от концентрации СТ. Появление СТ размягчает образец, G' падает, а G'' растет. Отжиг СТ (“стирание” их полным (до T_c) или частичным (до $T < T_c$) прогреванием деформированного образца) либо частично увеличивает жесткость образца, либо возвращает его (при отжиге всех СТ) к исходной жесткости. Любопытно, что рассматриваемые механические свойства практически не связаны с количеством $\epsilon_{\text{конф}}$,

т.е. числом накопленных к моменту измерения новых конформеров в цепях стекла. В этом смысле зависимость свойств стекла от концентрации СТ напоминает зависимость свойств кристалла от концентрации дислокаций [12].

Недавно мы провели эксперименты с предварительным нагружением образца ПК и последующим его деформированием в направлении, перпендикулярном первому нагружению [3]. Оказалось, что образец после первого нагружения деформируется в перпендикулярном направлении существенно легче, чем исходный. Его диаграмма σ – ϵ идет гораздо ниже, работа, затрачиваемая на второе нагружение, заметно меньше, а модуль сжатия падает от 1.1 до 0.3 ГПа.

В чем причина такого изменения свойств предеформированного ПК? Во время первого нагружения в образце появляются СТ, которые затем участвуют в деформации при втором нагружении. Следовательно, новым СТ не надо зарождаться при втором нагружении, и образцу для течения не нужен высокий уровень напряжений, необходимый для рождения СТ. Поэтому работа деформирования и предел текучести предварительно нагруженного материала заметно снижаются.

Предварительно нагруженный образец становится менее хрупким, что позволяет сильно изгибать и деформировать его без разрушения [2]. Мы полагаем, что такое поведение будет наблюдаться и для других полимерных стекол. По нашему мнению, известные явления rejuvenation в стеклообразных полимерах связаны также с концентрацией СТ в образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, приведенные в настоящем сообщении результаты экспериментальных измерений термодинамики пластической деформации и термостимулированного возврата $\epsilon_{\text{ост}}$ стеклообразных полимеров привели к новым представлениям о механизме их неупругой и пластической деформации, главными новыми элементами в котором являются СТ, процесс их зарождения и слияния. Они определяют способность полимера к пластическому течению. Зарождение СТ контролирует общую кинетику пластичности. Распутывание полимерных цепей идет легко, как подстройка

формы клубка к СТ, и не затрудняет пластический процесс. Предположение о существовании СТ позволяет также представить себе качественно процесс локализации деформации и возникновения зуба текучести.

По-видимому, СТ определяют многие свойства стеклообразных полимеров: их жесткость, хрупкость и способность к развитию пластичности. Поэтому одной из важнейших задач области сегодня, на наш взгляд, является более детальное изучение структуры СТ, кинетики их слияния и самое главное – количественное определение их концентрации при разных условиях деформирования. Модель пластической деформации через зарождение СТ можно применить и к металлическим стеклам. Известно, что эти материалы запасают энергию при деформировании [36], хотя данных очень мало, поэтому изучение термодинамики деформации метглассов представляет существенный интерес.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen W.F., Han D.J.* Plasticity for Structural Engineers. Berlin: Springer-Verlag, 1988.
2. *Meijer H.E.H., Govaert L.E.* // *Progr. Polym. Sci.* 2005. V. 30. № 8–9. P. 915.
3. *Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 12. С. 2107.
4. *Krausz A.S., Eyring H.* Deformation Kinetics. New York: Wiley, 1985. Ch. 2.
5. *Oleinik E.* // *High Performance Polymers* / Ed. by E. Baer, S. Moet. Munshen: Hanser Verlag, 1990. P. 60.
6. *Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Shenogin S.V., Kotelyanskii M.I., Paramzina T.V., Nazarenko S.I.* // *e-Polymers*. 2006. № 029.
7. *Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шенюгин С.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
8. *Utz M., Atallah A.S., Robyr P., Widman A., Ernst R.R., Suter U.W.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 20. P. 6191.
9. *Copaldi F.M., Boyce M.C.* // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. № 17. P. 175-505-1.
10. *Copaldi F.M., Boyce M.C., Rutledge G.C.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 7. P. 1391.
11. *Sheiko S.S., Vainillovitch I.S., Magonov S.N.* // *Polym. Bull.* 1991. V. 25. P. 499.
12. *Бернштейн М.Л., Займовский В.А.* Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
13. *Galeski A.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 1643.
14. *Олейник Э.Ф.* // *Высокомолек. соед. С.* 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
15. *Lin L., Argon A.S.* // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. № 2. P. 294.
16. *Kazmierczak T., Galeski A., Argon A.S.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 21. P. 8926.
17. *Parks D.M., Ahzi S.* // *J. Mech. Phys. Solids*. 1990. V. 38. P. 533.
18. *Perez J.* Physics and Mechanics of Amorphous Polymers. Rotterdam; Brookfield: A.A. Balkema, 1998.
19. *Escaig B.* // *Polym. Eng Sci.* 1984. V. 24. № 10. P. 737.
20. *Gilman J.J.* // *Dislocation Dynamics* / Ed. by A.R. Rosenfeld, G.T. Hahn, A.L. Bement jr., R.I. Jaffe. New York: McGraw Hill, 1968. P. 3.
21. *Ли Дж.М.* // *Металлические стекла* / Под ред. Дж.Дж. Гилман, Х.Дж. Лими. М.: Металлургия, 1984. Гл. 9.
22. *Макклиток Ф., Аргон А.* Деформация и разрушение материалов. М.: Мир, 1970.
23. *Bever M.B., Holt D.L., Titchener A.L.* // *Progr. Mater. Sci.* 1973. V. 17. № 1. P. 5.
24. *Шейко С.С.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1990.
25. *Шейко С.С., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Олейник Э.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 9. С. 1844.
26. *Nanzai Y.* // *Polym. Eng. Sci.* 1990. V. 30. № 2. P. 96.
27. *Boyce M.C., Haward R.N.* // *The Physics of Glassy Polymers* / Ed. by R.N. Haward, R.J. Young. London: Chapman and Hall, 1997. Ch. 5. P. 213.
28. *Li J.C.M.* // *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials* / Ed. by B. Escaig, C. G'Sell. Les. Ulis: Les Editor de Physique, 1982. P. 112.
29. *Argon A.S.* // *Encyclopedia of Material Science and Technology*/Ed. by R.W. Cahn, P. Hansen, E.J. Kramer. Weinheim: VCH Publ., 1993. V. 6. P. 461.
30. *Argon A.S., Kuo H.Y.* // *Mater. Sci. Eng.* 1979. V. 39. № 1. P. 101.
31. *Argon A.S., Shi L.T.* // *Phil. Mag. A.* 1982. V. 46. № 2. P. 275.

32. Брэгг Л., Най Дж. // Фейнмановские лекции по физике / Под ред. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. М.: Мир, 1966. Т. 7. С. 273.
33. Котелянский М.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1993.
34. Cambell J.D., Cooper R.H., Fischhof T.J. // Dislocation Dynamics / Ed. by A.R. Rosenfeld, G.T. Hahn, A.L. Be- ment, jr., R.I. Jaffe. New York: McGraw Hill, 1968. P. 723.
35. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.К., Pakula T., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
36. Chen H.S. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. № 6. P. 328.

Mechanisms of Analeptic Deformation in Solid Polymers: Solid-State and Liquidlike Processes

E. F. Oleinik^a, S. N. Rudnev^a, O. B. Salamatina^a, and M. I. Kotelyanskii^b

^a *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b *Rudolph Technologies Inc., One Rudolf Road, Flanders, New Jersey 07836, the United States*
e-mail: efoleinik@center.chph.ras.ru

Abstract—Several aspects of anelastic and plastic deformation of glassy polymers that cannot be explained in terms of existing theories are considered. Resemblance in the stress–strain response for solids of various natures and structures, including semicrystalline and glassy polymers, organic and inorganic solids, low-molecular-mass and high-molecular-mass compounds, is analyzed. It was pointed out that the phenomena of the yield peak, strain softening, strain concentration (localization) in narrow shear bands, and transient effects are characteristic of the plastic deformation of any solid. The same is true for differences in the kinetics and mechanism of deformation at low ($T_{\text{def}} < 0.7T_g$) and high deformation temperatures ($T_{\text{def}} > 0.7T_g$). The mechanism of plastic deformation is discussed in detail for glassy polymers; at microscopic and nanoscale levels, plastic deformation proceeds via two stages: initial nucleation of small-scale shear transformations and their further coalescence. This coalescence leads to the advance of the shear front in the sample and to the nucleation and displacement of classical shear bands. The heat of plastic deformation is released at the coalescence stage of shear transformations. It was assumed that shear transformations are responsible for the development and evolution of the yield peak in glassy polymers, strain softening, and other phenomena. The proposed mechanism of deformation in glasses fully agrees with the results of thermodynamic measurements and other experimental data reported in the literature. Computer simulation makes it possible to visualize the scenario of nucleation and evolution of shear transformations at the atomic level.

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ НИЖЕ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ: ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РАЗГРУЗКИ¹

© 2008 г. С. А. Патлажан*, К. Hizoum**, Y. Rémond**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Institut de mécanique des fluides et des solides, UMR 7507 ULP CNRS
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg

Обсуждаются особенности деформационного поведения ПЭВП при одноосном растяжении ниже предела текучести. Внимание уделяется изучению зависимости диаграмм растяжения–сжатия от скорости разгрузки. Экспериментальные данные анализируются на основе набора двухфазных базисных структурно-механических элементов, принимающих во внимание пластическое течение и структурные перестройки жесткого и мягкого компонентов среды. Параметры этих элементов рассчитываются путем оптимальной подгонки теоретических кривых к произвольной экспериментальной диаграмме растяжения–сжатия, измеренной при постоянной величине скорости деформации. Такой подход позволил описать наблюдаемое падение остаточной деформации с уменьшением скорости разгрузки при фиксированных значениях параметров модели. Обсуждается физическая природа обнаруженных деформационных эффектов.

ВВЕДЕНИЕ

Растяжение частично кристаллических полимеров сопровождается структурными изменениями, которые приводят к известным особенностям диаграмм напряжение–деформация. Так, увеличение податливости в окрестности предела текучести определяется пластическим течением среды, которое в свою очередь может быть связано с коррелированным внутри- и межмолекулярным скольжением и фрагментацией кристаллических ламелей [1–5]. Упрочнение материала, наблюдаемое при больших деформациях, сопровождается переориентацией ламелей и формированием фибриллярной кристаллической структуры [5–8]. При значительных степенях растяжения структурные изменения дополняются предельным растяжением макромолекул аморфной фазы [9, 10]. Упомянутые модификации структуры могут также сопровождаться порообразованием [11–14], формированием неупорядоченных мезофаз [15, 16] и т.п. Многие из отмеченных трансформаций

хорошо заметны при больших степенях растяжения. Однако и при малых деформациях также наблюдались некоторые структурные изменения. В первую очередь, это относится к локальному скольжению кристаллических ламелей [5, 8] и порообразованию [13, 14]. В частности, методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения было установлено, что в ПЭВП поры начинают формироваться при деформациях значительно ниже 1% [14].

Вопрос о влиянии структурных превращений на механические свойства частично кристаллических полимеров при относительно малых деформациях активно обсуждается в последние годы [17–19]. В немалой степени этому способствовала невозможность адекватного описания экспериментальных данных на основе классических вязкоупругих моделей (модели Максвелла и Зинера), принимающих во внимание лишь пластическое течение и упругую деформацию полимера. Одним из примеров такого несоответствия является значительное превышение расчетных деформаций, остающихся в образце после снятия нагрузки, над измеряемыми значениями. В предыдущих публикациях [20, 21] нами было предложено возможное решение данного вопроса. Показано, что

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-33018-а и 06-03-32208-а) и Национального центра научных исследований Франции.

E-mail: sapat@yandex.ru (Патлажан Станислав Абрамович).

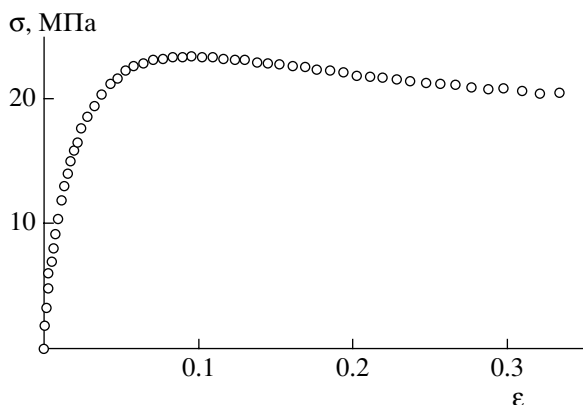


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации при растяжении ПЭВП выше предела текучести.

малость остаточных деформаций обусловлена нарушением связности кристаллического скелета за счет структурных переходов между жесткими и мягкими компонентами полимера в процессе растяжения. Расчеты были выполнены на основе разработанной модели базисного структурно-механического элемента (БСМЭ). Было также показано, что вязкоупругий отклик частично кристаллических полимеров наряду с их слабой чувствительностью к внезапному изменению скорости деформирования в процессе активного растяжения определяется взаимодействием большого числа упругопластических доменов, что связано с неоднородностью плотности и изотропным распределением ориентации кристаллических ламелей. В рамках рассматриваемого одномерного приближения последнее было учтено путем рассмотрения спектра БСМЭ с разными структурно-механическими свойствами [22].

При этом остается неясной природа поведения деформационных кривых при разных скоростях разгрузки растянутых полимеров. В частности, эксперимент показывает, что уменьшение скорости деформации ПЭВП приводит к снижению остаточной деформации, в то время как стандартные модели вязкоупругих материалов предсказывают противоположную тенденцию, обосновывая это тем, что уменьшение скорости способствует увеличению суммарной пластической деформации. В работе показано, что этот эффект объясняется упругим взаимодействием различных областей материала с отличными локальными характеристиками и описан при помощи спектра БСМЭ. Рассматривается адекватность моде-

ли применительно к другим экспериментальным программам. Демонстрируется, что характеристики спектра базисных элементов, найденные путем подгонки теоретической кривой к произвольной циклической диаграмме напряжение–деформация, хорошо описывают весь набор экспериментальных данных, включая диаграммы, измеренные при разных максимальных деформациях и скоростях растяжения и сжатия, а также восстановление деформации и напряжения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Полиэтилен высокой плотности был поставлен Georges Bastide College (Creutzwald, France). Образцы в форме лопаток длиной 195, шириной 10 и толщиной 4 мм изготавливали методом литья под давлением (injection molding) в соответствии со стандартом ASTM.

Механические испытания проводили при комнатной температуре на гидравлической машине “Instron 8500”. Образцы одноосно растягивали при фиксированных скоростях деформации $\dot{\epsilon}$. Деформацию измеряли экстенсометром (“Instron 2630–100 Series Clip-On Extensometer”), который крепился непосредственно в зоне активной деформации образца при помощи заостренных держателей. Расстояние между держателями составляло 10 мм.

При достижении максимального значения деформации ϵ_m , не превышающей предела текучести ПЭВП, образцы разгружали до нулевого напряжения. Скорость деформации при растяжении и разгрузке образцов поддерживали постоянной. На рис. 1 представлена кривая растяжения до $\epsilon_m = 0.33$. Видно, что предел текучести исследуемых образцов ПЭВП соответствует деформации $\epsilon_y = 0.08$.

МОДЕЛЬ И МАТЕРИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

При комнатной температуре жесткость ПЭВП определяется жесткостью кристаллического каркаса плотно упакованных сферолитов, окруженных высокоэластичными аморфными прослойками. В начальный момент времени кристаллический компонент можно рассматривать как связный бесконечный кластер с большой жестко-

стью. Растяжение способствует локальному перенапряжению отдельных участков кластера, что может приводить к структурным переходам кристаллической фазы в более мягкий компонент. К таким процессам можно отнести порообразование, локальное разрушение кристаллитов или формирование промежуточной неупорядоченной фазы [11–16]. В результате может произойти нарушение связности кристаллического каркаса и, как следствие, – размягчение материала. Напротив, сжатие способствует залечиванию пор и рекристаллизации полимера, что восстанавливает связность и жесткость кристаллического скелета.

В соответствии с ранее предложенным подходом [20, 21], частично кристаллический полимер представляется в виде двухфазной среды, состоящей из твердого (H) и мягкого (S_B) компонентов с модулями упругости $E_H \gg E_S$. Образующийся при растяжении новый мягкий S_N -компонент (поры, промежуточная или аморфная фазы) последовательно связан с жестким кластером (эффект нарушения связности). Для простоты он рассматривается как упругий с тем же модулем, что у основной аморфной фазы (двухфазное приближение). Жесткий кристаллический компонент предполагается вязкоупругим.

Одномерная модель исследуемой системы изображена на рис. 2 и получила название базисного структурно-механического элемента [22]. Параллельное соединение жесткого и основного мягкого компонентов соответствует приближению идеального смешения компонентов. В рамках этого приближения полное напряжение представляется в виде среднего значения

$$\sigma = C(t)\sigma_H + (1 - C(t))\sigma_{S_B} \quad (1)$$

Здесь σ_H и $\sigma_{S_B} = E_S \varepsilon$ – напряжения твердого и основного мягкого компонентов среды; $C(t)$ – текущая объемная доля твердой фазы. Вследствие последовательного соединения H - и S_N -компонентов их напряжения принимаются равными: $\sigma_H = \sigma_{S_N} = E_S \varepsilon_{S_N}$. Деформации компонентов связаны между собой соотношением

$$\varepsilon = \varepsilon_{S_B} = n(t)\varepsilon_H + (1 - n(t))\varepsilon_{S_N}, \quad (2)$$

где $n(t) = C(t)/C_{eq}$ – текущая доля твердой фазы относительно ее равновесного значения C_{eq} в на-

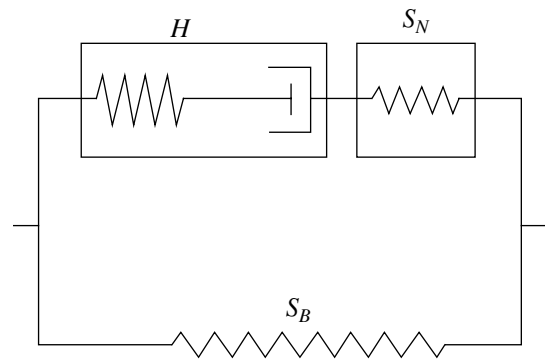


Рис. 2. Базисный структурно-механический элемент.

чальный момент времени. В силу того, что кристаллический компонент представляется упруго-пластическим элементом, его деформация является суперпозицией обратимой упругой и необратимой пластической деформаций, т.е. $\varepsilon_H = \varepsilon_e + \varepsilon_p$. Скорость пластической деформации носит термомеханический характер и определяется соотношением Эйринга

$$\dot{\varepsilon}_p = a \operatorname{sh}(\alpha \sigma_H) \quad (3)$$

Здесь $a = a_0 \exp\left(-\frac{U_p}{kT}\right)$ и $\alpha = \frac{\gamma_p}{kT}$ – функции температуры, U_p – энергия активации пластического течения. Напряжение приводит к понижению энергетического барьера и росту скорости пластической деформации, интенсивность которого определяется величиной показателя α . При малых α скорость течения можно рассматривать как линейную функцию напряжения $\dot{\varepsilon}_p \sim a\alpha\sigma_H$. Однако при больших α она испытывает резкий скачок при напряжениях выше некоторого порогового значения. Это свойственно упругопластическим объектам, в число которых можно включить и кристаллические ламели.

В соответствии с термофлуктуационными механизмами скорости структурных превращений твердой фазы в мягкую k_{HS} и обратно k_{SH} также описываются соотношениями Эйринга

$$k_{HS} = b_{HS} \exp(\beta \sigma_H) \quad \text{и} \quad k_{SH} = b_{SH} \exp(-\beta \sigma_S), \quad (4)$$

где множители $b_{HS} = k_{HS}^0 \exp\left(-\frac{U_{HS}}{kT}\right)$ и $b_{SH} = k_{SH}^0 \exp\left(-\frac{U_{SH}}{kT}\right)$ зависят от соответствующей энергии активации переходов U_{HS} и U_{SH} , а $\beta = \frac{\gamma_s}{kT}$.

Как и в случае пластического течения, характер зависимостей (4) скорости структурных перестроек от напряжения определяется порядком величины аргументов показательной функции. Увеличение показателя β приводит к скачкообразному увеличению скорости перехода $H \rightarrow S$ при значениях σ_H выше некоторого порогового напряжения.

Кинетика изменения концентрации твердой фазы определяется уравнением

$$\frac{dC}{dt} = -k_{HS}C + k_{SH}(1 - C) \quad (5)$$

Легко показать, что в отсутствие напряжений равновесная объемная доля жесткой фазы является функцией структурных параметров переходов, т.е.

$$C_{eq} = b_{SH}(b_{SH} + b_{HS})^{-1} \quad (6)$$

При растяжении полимера напряжение концентрируется в более жесткой фазе. По этой причине вероятность структурных превращений основной аморфной фазы мала (соотношение (4)) и ее объемная доля практически не отличается от равновесного значения $C_{S_b} = 1 - C_{eq}$. Это значит, что структурные превращения затрагивают в основном кристаллическую фазу, трансформируя некоторую ее часть во вновь образующийся мягкий компонент, что соответствует $n < 1$. Снятие нагрузки приведет к постепенному восстановлению ранее размягченных областей за счет внутренних напряжений, аккумулированных в упругой аморфной фазе вследствие пластических деформаций кристаллитов. В свою очередь, сжатие увеличит вероятность кристаллизации основной аморфной фазы, что способствует более интенсивному структурному обмену между параллельными ветвями БСМЭ (рис. 2) и, следовательно, увеличению плотности жесткого компонента, т.е. $n > 1$. Это приводит к тому, что при растяжении и сжатии структурно-деформационное поведение

БСМЭ описывается разными материальными уравнениями. В первом случае мы имеем дело с размягченной ($n < 1$), а во втором – с усиленной ($n \geq 1$) структурой. Материальные уравнения, управляющие поведением напряжения σ_H и относительной долей n жесткого компонента, выводятся из соотношений (1)–(6).

При $n < 1$ система уравнений имеют следующий вид:

$$\frac{d\sigma_H}{dt} = \frac{E_H}{nE_S + (1-n)E_H} \times \left\{ \dot{\epsilon}E_S + \frac{1}{n} \frac{dn}{dt} (\sigma_H - \epsilon E_S) - anE_S \operatorname{sh}(\alpha\sigma_H) \right\} \quad (7)$$

$$\frac{dn}{dt} = (b_{SH} + b_{HS}) \exp(-\beta\sigma_H) - n[b_{HS} \exp(\beta\sigma_H) + b_{SH} \exp(-\beta\sigma_H)] \quad (8)$$

Полное напряжение σ получается путем подстановки рассчитанных значений σ_H и n в соотношение (1) при условии, что $C_{S_b} = 1 - C_{eq}$.

При сжатии БСМЭ новый мягкий компонент залечивается (исчезает последовательное соединение в верхней ветви БСМЭ) и выполняется условие $n \geq 1$. Это приводит к совпадению деформаций образца и жесткого компонента, $\epsilon = \epsilon_H = \frac{\sigma_H}{E_H} + \epsilon_p$ (приближение идеального смешения).

Дифференцируя последнее соотношение по времени и используя выражение (3) для скорости пластической деформации, получим уравнение для напряжения жесткого компонента

$$\frac{d\sigma_H}{dt} = E_H[\dot{\epsilon} - a \operatorname{sh}(\alpha\sigma_H)] \quad (9)$$

Соответствующее уравнение для относительной доли этого компонента следует из соотношений (5) и (6):

$$\frac{dn}{dt} = (b_{HS} + b_{SH}) \exp(-\beta E_S \epsilon) - n[b_{HS} \exp(\beta\sigma_H) + b_{SH} \exp(-\beta E_S \epsilon)] \quad (10)$$

Из формулы (9) видно, что при сжатии σ_H не зависит от n . Однако полное напряжение σ , определя-

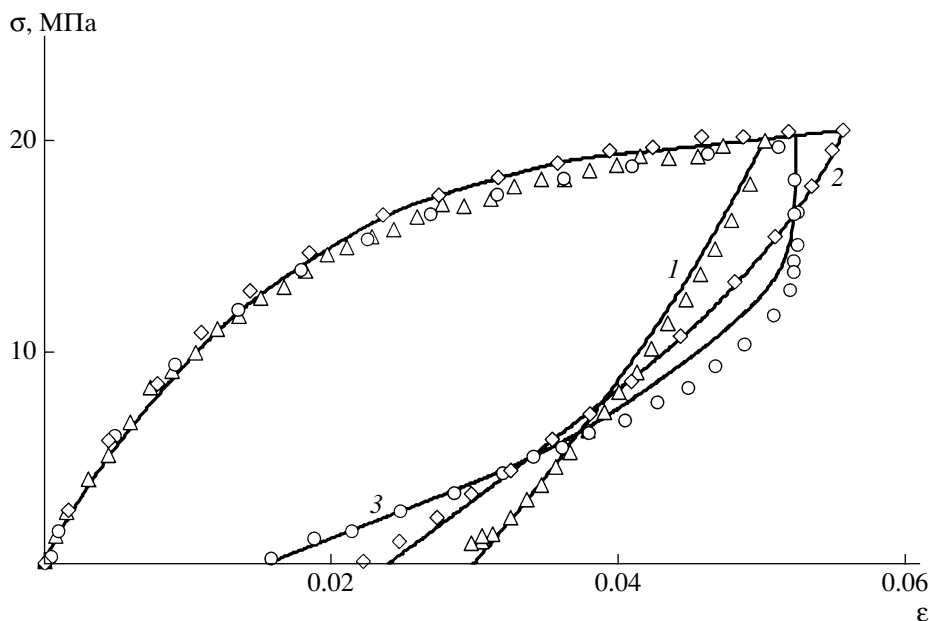


Рис. 3. Диаграммы напряжение–деформация ПЭВП с фиксированной скоростью растяжения $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, но с разной скоростью деформации при разгрузке: $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1} \text{ c}^{-1}$ (1), $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (2) и $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (3). Сплошные кривые отвечают теоретическим расчетам.

емое из выражения (1), является функцией деформации и структуры материала.

Из соотношений (7)–(10) можно легко найти материальные уравнения, определяющие поведение частично кристаллического полимера при разных экспериментальных режимах, в частности при постоянной скорости растяжения и разгрузки или восстановления деформации в свободном состоянии. Отметим, что в приведенных уравнениях не учитывается влияние структурных превращений на скорость пластического течения материала.

Ранее было установлено, что для адекватного описания зависимости частично кристаллических полимеров от скорости растяжения следует рассматривать набор взаимодействующих упруго-пластических БСМЭ [22]. Это обусловлено структурной неоднородностью рассматриваемых материалов, состоящих из большого числа доменов с разными структурно-механическими характеристиками. Следуя используемому в работе приближению идеального смешения, будем рассматривать параллельное соединение спектра БСМЭ. В итоге полное напряжение системы определяется средневзвешенной величиной

$$\sigma = \sum_{i=1}^n w_i \sigma_i, \quad (11)$$

где w_i – статистический вес i -го БСМЭ, удовлетворяющий условию нормировки $\sum_{i=1}^n w_i = 1$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены деформационные диаграммы, измеренные при фиксированной скорости растяжения $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, но при разной скорости деформации при разгрузке: $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1}$, $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3}$ и $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Некоторый разброс максимальных деформаций, соответствующий смене режимов деформации, вызван инерцией растягивающей машины (требуется некоторое время для переключения знака скорости движущихся зажимов). Удивительной особенностью представленных кривых является падение наблюдаемой величины остаточных деформаций ϵ_r с уменьшением скорости разгрузки, т.е. $\epsilon_{r1} > \epsilon_{r2} > \epsilon_{r3}$. Это противоречит принятым представлениям о природе остаточной деформации. Как правило, ее связывают с величиной необратимой деформации, накопленной в

Значения структурно-механических параметров разных элементов спектра БСМЭ

БСМЭ	a	b_{HS}	b_{SH}	w
1	2.0×10^{-2}	5.5×10^{-3}	1.28×10^{-2}	1/3
2	2.5×10^{-4}	6.5×10^{-5}	1.5×10^{-4}	4/15
3	1.1×10^{-6}	1.5×10^{-7}	3.5×10^{-7}	1/5
4	1.0×10^{-9}	1.5×10^{-10}	3.5×10^{-10}	2/15
5	1.4×10^{-13}	5.0×10^{-14}	1.7×10^{-13}	1/15

образце за счет пластического течения: чем меньше скорость деформации при разгрузке, тем продолжительнее образец находится под действием положительных (растягивающих) напряжений. Это должно приводить к увеличению доли пластической деформации, а следовательно, и к остаточной деформации по сравнению с той, что наблюдается при более быстрой разгрузке. Данный вывод, однако, не соответствует экспериментальным данным, приведенным на рис. 3.

Для объяснения наблюдаемого эффекта требуется учет структурных трансформаций материала. Для БСМЭ можно ожидать снижения доли пластической деформации за счет ее перераспределения между жесткой фазой и последовательно внедренным в нее мягким компонентом (формула (2)). Тем не менее, такого изменения недостаточ-

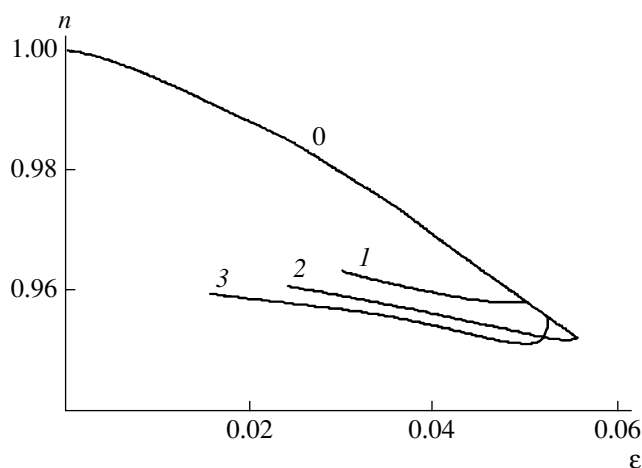


Рис. 4. Расчетное изменение относительной доли n жесткой фазы, соответствующее диаграмме напряжение–деформация, изображенной на рис. 3: $\dot{\epsilon} = +10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (0), $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1} \text{ с}^{-1}$ (1), $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (2) и $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (3).

но для описания наблюдаемого эффекта. Зависимость остаточной деформации от скорости разгрузки можно описать, если принять во внимание высокую структурную неоднородность ПЭВП. Как отмечалось [22], ее можно учесть путем введения спектра взаимодействующих базисных элементов с разными структурно-механическими характеристиками. При этом, несмотря на положительный знак полного напряжения, часть БСМЭ может находиться в сжатом состоянии за счет напряжений, создаваемых соседними элементами, что требует привлечения полного набора материальных уравнений (7)–(10), соответствующих условиям $n < 1$ и $n \geq 1$.

Нами рассмотрена система из пяти БСМЭ, каждый из которых характеризуется одинаковым набором модулей упругости жесткого и мягкого компонентов, а также показателей пластичности и структурных переходов: $E_H = 2500 \text{ МПа}$, $E_S = 250 \text{ МПа}$, $\alpha = 0.23 \text{ МПа}^{-1}$, $\beta = 0.028 \text{ МПа}^{-1}$. Другие характеристики указанного набора БСМЭ, a , b_{HS} , b_{SH} вместе с их статистическими весами w_i представлены в таблице. Рассчитанные деформационные диаграммы (сплошные кривые) приведены на рис. 3. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными. Соответствующие изменение структуры материала показаны на рис. 4 как теоретические зависимости относительной доли жесткого компонента n от деформации ϵ . Видно, что в процессе разгрузки доля жесткого компонента возрастает. Ее относительное изменение тем больше, чем больше скорость деформации. Это объясняет причину повышения жесткости материала, а вместе с этим и рост остаточной деформации при увеличении скорости разгрузки.

Разумеется, найденный набор структурно-механических характеристик спектра БСМЭ не единственный. Однако для доказательства физической адекватности рассматриваемого метода важнее ответить на другой вопрос: можно ли с помощью данного набора параметров описать деформационное поведение, соответствующее другим экспериментальным режимам? На рис. 5 показаны результаты измерений восстановления деформации ПЭВП после разгрузки со скоростями $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1}$, $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3}$ и $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Видно, что

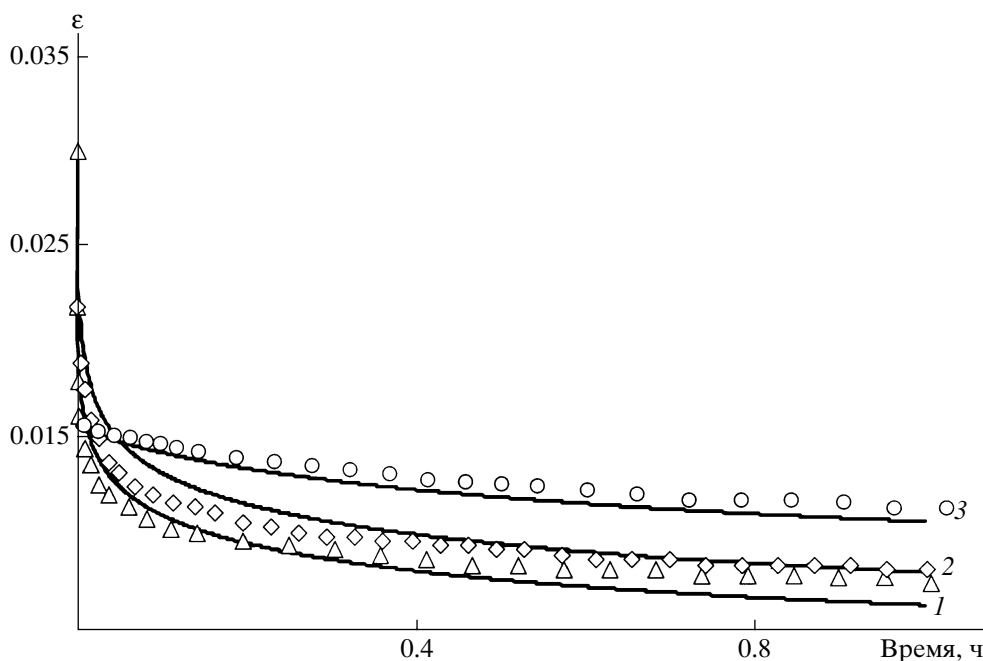


Рис. 5. Восстановление деформации ПЭВП после растяжения и разгрузки с разной скоростью деформации: $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1} \text{ c}^{-1}$ (1), $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (2) и $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (3). Режимы растяжения и разгрузки ПЭВП соответствуют рис. 3.

после часовой релаксации образца в свободном состоянии асимптотические (необратимые) значения деформаций ϵ_{0i} при больших скоростях разгрузки ниже соответствующих значений для меньших скоростей. Другими словами, при $\dot{\epsilon}_1 > \dot{\epsilon}_2 > \dot{\epsilon}_3$ имеет место неравенство $\epsilon_{01} < \epsilon_{02} < \epsilon_{03}$. В то же время обратимые деформации $\Delta\epsilon_i = \epsilon_{ri} - \epsilon_{0i}$ удовлетворяют неравенствам $\Delta\epsilon_1 > \Delta\epsilon_2 > \Delta\epsilon_3$, которые подтверждают представление о том, что уменьшение скорости разгрузки приближает остаточную деформацию к своему равновесному значению. Таким образом, отмеченное различие равновесных величин ($\epsilon_{01} < \epsilon_{02} < \epsilon_{03}$) свидетельствует лишь о зависимости восстановления деформации в ПЭВП не только от внутренних напряжений, накопленных в аморфной фазе, но также и от структуры материала, сформировавшейся к началу релаксационного процесса. Очевидно, что структура, образующаяся при наименьшей скорости деформации, является наиболее устойчивой к воздействию внутренних напряжений. Это подтверждает рис. 6, на котором показаны расчетные зависимости изменения относительной доли жесткого компонента от времени для разной предыстории разгрузки. Видно, что чем меньше

скорость разгрузки, тем меньше изменение доли жесткого компонента при восстановлении материала.

Теоретические зависимости восстановления деформации от времени, рассчитанные по уравнениям (7)–(11) с использованием упомянутых выше характеристик спектра БСМЭ, находятся в

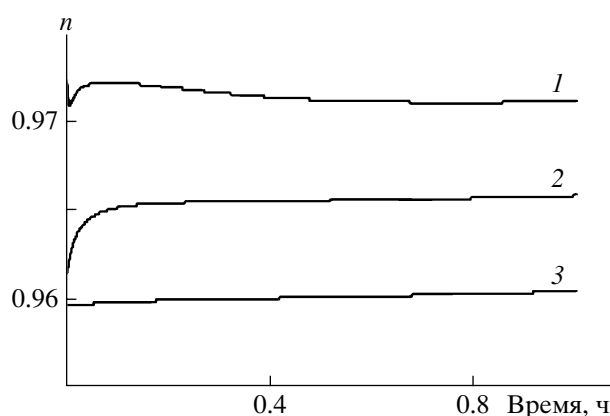


Рис. 6. Расчетное изменение относительной доли n жесткой фазы при восстановлении деформации ПЭВП после снятия нагрузки с разной скоростью деформации: $\dot{\epsilon}_1 = -10^{-1} \text{ c}^{-1}$ (1), $\dot{\epsilon}_2 = -10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (2) и $\dot{\epsilon}_3 = -10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (3).

хорошем согласии с экспериментом. Следовательно, рассмотренная теоретическая модель адекватно отражает процессы, протекающие в ПЭВП при восстановлении деформации, и может использоваться для описания измерений в разных экспериментальных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller A., Pope D. // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 6. P. 453.
2. Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J. // *Polymer.* 1998. V. 39. № 1. P. 39.
3. Hiss R., Hobeika S., Lynn C., Strobl G. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 13. P. 4390.
4. Fu Q., Men Y., Strobl G. // *Polymer.* 2003. V. 44. № 6. P. 1941.
5. Hong K., Strobl G. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 1. P. 264.
6. Peterlin A. // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 6. P. 490.
7. Na B., Zhang Q., Fu Q., Men Y., Hong K., Strobl G. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 7. P. 2584.
8. De Rosa C., Auriemma F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 34. P. 11024.
9. Haward R.N. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 22. P. 5860.
10. Bartczak Z. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 18. P. 7702.
11. Duffo P., Monasse B., Hauden J.M., G'Sell C., Dahoun A. // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. № 3. P. 701.
12. Li J.X., Cheung W.L., Chan C.M. // *Polymer.* 1999. V. 40. № 13. P. 3641.
13. Pawlak A., Galeski A. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 23. P. 9688.
14. Pawlak A. // *Polymer.* 2007. V. 48. № 5. P. 1397.
15. De Rosa C., Auriemma F., De Lucia G., Resconi L. // *Polymer.* 2005. V. 46. № 22. P. 9461.
16. De Rosa C., Auriemma F., de Ballesteros O.R. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. № 16. P. 167801.
17. Drozdov A.D., De Christiansen J.C. // *Europ. Polym. J.* 2003. V. 39. № 1. P. 21.
18. Drozdov A.D., De Christiansen J.C. // *Macromol. Mater. Eng.* 2003. V. 288. № 2. P. 164.
19. Drozdov A.D., De Christiansen J.C. // *Comp. Mater. Sci.* 2007. V. 39. № 2. P. 465.
20. Oshmyan V., Patlazhan S., Remond Y. // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 11. P. 3577.
21. Ошмян В.Г., Патлажан С.А., Ремонд Y. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 4. С. 600.
22. Ошмян В.Г., Патлажан С.А., Ремонд Y. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 9. С. 1691.

Stress–Strain Behavior of High-Density Polyethylene below the Yield Point: Effect of Unloading Rate

S. A. Patlazhan^a, K. Hizoum^b, and Y. Rémond^b

^a *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b *Institut de Méchanique des Fluides et des Solides, UMR 7507 ULP CNRS, 2 Rue Boussingault, 6700 Strasbourg, France*

e-mail: sapat@yandex.ru

Abstract—The stress–strain behavior of HDPE under uniaxial tensile drawing below the yield point is discussed. Special attention is placed on studying the tensile drawing–contraction diagrams at different unloading rates. Experimental data are analyzed in terms of a set of two-phase basic structural mechanical elements, which take into account the plastic flow and structural rearrangements of both rigid and soft components. Parameters of these elements are calculated by optimal fitting of theoretical curves to an arbitrary experimental tensile drawing–contraction curve measured at a constant strain rate. This approach allows description of a decrease in the residual strain with decreasing the unloading rate at fixed model parameters. The physical nature of the observed deformational effects is considered.

УДК 541.64:539.3

“ОТРЕЛАКСИРОВАННОЕ” СОСТОЯНИЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2008 г. Е. Roguet, S. Castagnet, J. C. Grandidier

Laboratory of Mechanics and Physics of Materials (UMR CNRS 6617)

1 Avenue Clément Ader, BP 40109, 86961 Futuroscope Cedex, France

Работа посвящена описанию механического поведения “заблокированной” аморфной фазы в частично кристаллических полимерах в высокоэластичном состоянии. Даже гораздо выше температуры стеклования аморфная фаза в частично кристаллических полимерах остается “стесненной” кристаллитами и менее подвижной, чем полностью аморфный полимер в высокоэластичном состоянии. Базируясь на результатах экспериментов, выполненных на ПА-11, было показано существование отрелаксированного состояния аморфной компоненты частично кристаллического полимера выше T_g и ее роль в поведении материала. Предельные, не зависящие от скорости деформирования кривые напряжение–деформация (так называемые асимптотические зависимости) проходят ниже кривых, зависящих от скорости и относящихся к полностью отрелаксировавшей аморфной фазе. Тем не менее, существуют некоторые механические явления (гистерезис при разгрузке, релаксация и ползучесть при тех же скоростях, что и в “асимптотическом” режиме нагружения), которые предполагают совместность процессов, протекающих в кристаллической и аморфной фазах. Основываясь на экспериментальных результатах, предпринята попытка построения модели наблюдаемых парадоксальных явлений в одномерном приближении.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные области в частично кристаллических термопластах выше температуры стеклования обычно считаются каучукоподобными, т.е. находятся в высокоэластичном состоянии. Многие модели, разработанные для каучуков, основываются на высокоэластичности (как исходном состоянии) с учетом неравновесного вязкого вклада, проявляющегося при низких температурах и(или) высоких скоростях растяжения [1–8]. С механической точки зрения высокоэластичность имеет нелинейную, обратимую и недиссипативную природу. Считают, что на протяжении нескольких десятков градусов выше T_g аморфная фаза в частично кристаллических полимерах находится в высокоэластичном состоянии с соответствующими механическими свойствами. Однако часть цепей, остающихся аморфными, испытывает топологические затруднения, созданные кристаллической компонентой. Такие явления, как физическое старение (наблюдаемое в основ-

ном для стеклообразных аморфных полимеров), также обнаруживаются в частично кристаллических полимерах выше T_g [9, 10]. Например, явление физического старения наблюдалось в ПА-6 [11, 12]. Это наблюдение противоречит предположению о полностью отрелаксированном состоянии аморфной фазы.

Лучшее понимание поведения аморфной фазы важно при моделировании механического поведения частично-кристаллических полимеров. И в микромеханических [13, 14], и в феноменологических [15–17] моделях вклад аморфной фазы в деформацию частично кристаллических полимеров выше T_g часто рассматривают в рамках предположения о ее высокоэластических свойствах. Тем не менее, были проведены лишь немногие экспериментальные исследования для подтверждения такого подхода [15, 18–20].

Основная цель настоящей работы – экспериментальное исследование поведения аморфной компоненты в частично кристаллическом поли-

¹ E-mail: castagnet@lmpm.ensma.fr (Sylvie Castagnet).

мере на примере ПА-11 при высокой температуре. Чтобы достичь состояния материала, наиболее близкого к “отрелаксированному”, эксперимент был проведен при высокой температуре, всего на несколько десятков градусов ниже температуры плавления. Опыты по растяжению и кручению были выполнены при температуре существенно выше T_g , с тем, чтобы уверенно достичь области высокоэластического состояния. Далее будут обсуждены механизмы, ответственные за наблюдаемое макроскопическое механическое поведение материала. При этом было важно получить однозначную характеристику “отрелаксированного” состояния частично кристаллического полимера для определения относительного состояния вязкоупруго-вязкопластической модели. Экспериментальные результаты дают основания для формулировки модели, представленной во второй части настоящей работы.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Материалы и экспериментальные методы

Полиамид 11 ($-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}=\text{O}-$) $_n$, исследуемый в данной работе, является экспериментальным материалом, предоставленным фирмой “АРКЕМА”. Температура стеклования материала после сушки 45°C, точка плавления 190°C, степень кристалличности ~25%.

Материал высушивали при комнатной температуре в вакууме либо в присутствии силикагеля. Непосредственно перед механическими испытаниями образцы отжигали при 150°C в течение 1 ч для стабилизации кристаллической структуры и минимизации термоиндуцированной эволюции микроструктуры во время экспериментов.

Образцы для испытания на растяжение, релаксацию и ползучесть готовили в виде лопаток (стандарт ISO R527). Опыты проводили на приборе “Instron 1195”. Степень растяжения измеряли вдоль направления нагружения с помощью оптического экстензиометра. Образцы растягивали до аксиальной деформации, не превышавшей 20% в диапазоне скоростей деформирования (2×10^{-5})– 10^{-2} с $^{-1}$.

Некоторые эксперименты на растяжение и все тесты на кручение (нагружение с постоянной силой, релаксация и ползучесть) проводили на отли-

тых трубках (длина 200 мм, внешний и внутренний диаметры 32 и 26 мм) на приборе “Instron 1343” с сервогидравлическим приводом. Для сравнения откликов на растяжение и кручение использовали эквивалентные напряжение σ_{eq} и деформацию ϵ_{eq} по Мизесу. Соответствующие выражения даны в Приложении А. Испытания на кручение выполняли до $\epsilon_{eq} = 8\%$ (предел потери устойчивости) при скоростях деформирования (2×10^{-5})– 10^{-3} с $^{-1}$.

Степень вытяжки в направлении растяжения вычисляли по величине перемещения плунжера в вертикальном направлении. Опыты по нагружению и разгрузению выполняли при постоянной деформации с сохранением скорости кручения $\dot{\theta}$ постоянной. Эквивалентную скорость деформирования рассчитывали без учета дополнительной деформаций кручения. Эквивалентные напряжение и деформацию пересчитывали с учетом изменения диаметра и крутящего момента.

Все эксперименты проводили при 100°C в термостате при колебаниях температуры, не превышавших $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Результаты эксперимента

В данной статье приводятся основные результаты, более полные можно найти в работе [21]. Чувствительность кривых $\sigma_{eq}-\epsilon_{eq}$ к изменению скорости деформации падает с уменьшением последней. Как видно из рис. 1, все деформационные диаграммы, полученные для эквивалентной скорости $\dot{\epsilon}_{eq} < 10^{-3}$ с $^{-1}$, практически совпадают. Поведение материала при растяжении, таким образом, становится не зависящим от скорости деформирования. Это означает, что достигается предельная кривая $\sigma_{eq}-\epsilon_{eq}$, которую будем называть в статье асимптотической.

Наличие асимптотической кривой может быть обусловлено различными механическими аспектами, такими как вязкоупругость, пластичность или высокоэластичность материала. Для установления природы данного явления изучали различные пути воздействия на материал после растяжения, а именно: разгрузка с той же скоростью, релаксация и ползучесть при постоянной нагрузке. На рис. 2 представлены результаты всех испытаний.

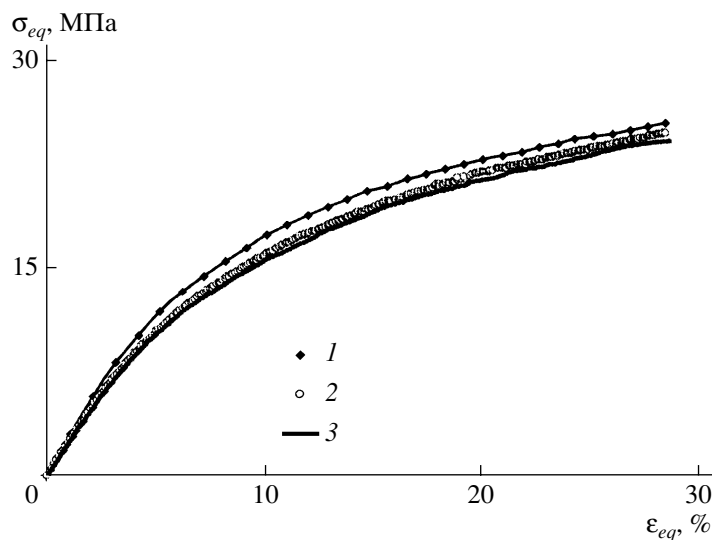


Рис. 1. Зависимости эквивалентного напряжения σ_{eq} от эквивалентной деформации ϵ_{eq} при испытаниях на одноосное растяжение, выполненных при 100°C со скоростью деформирования 10^{-2} (1), 10^{-3} (2) и 10^{-4} c^{-1} (3).

Существенная разница между кривыми нагружения и разгрузки отражает тот факт, что поведение материала не является высокоэластическим. Действительно, если связать наличие асимптотичности только с высокоэластическим поведением аморфной фазы, диаграммы нагружения и разгрузки должны быть близки. Более того, по окончании разгрузки наблюдаются значительные остаточные деформации, которые даже после длительного восстановления заметно

не уменьшаются. Следует отметить, что механизмы деформации, реализуемые при нагружении по асимптотической кривой, во всех испытаниях приводят к росту модуля. В случае, показанном на рис. 2, начальный модуль при разгрузке был равен 306 МПа, тогда как в начале нагружения он составлял 225 МПа. С ростом степени вытяжки это различие увеличивается.

На рис. 3 и 4 показана кинетика релаксации и ползучести после нагружения по асимптотиче-

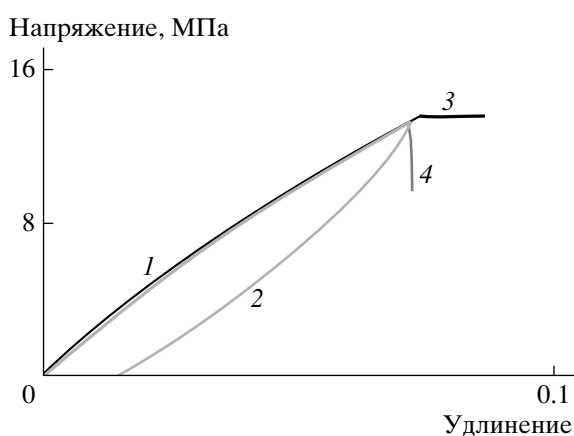


Рис. 2. Этапы разгрузки, релаксации и ползучести после нагружения в виде кручения в асимптотическом режиме. $T = 100^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. 1, 2 – асимптотические кривые нагружения (1) и разгрузки (2); 3 – ползучесть, 4 – релаксация напряжений.

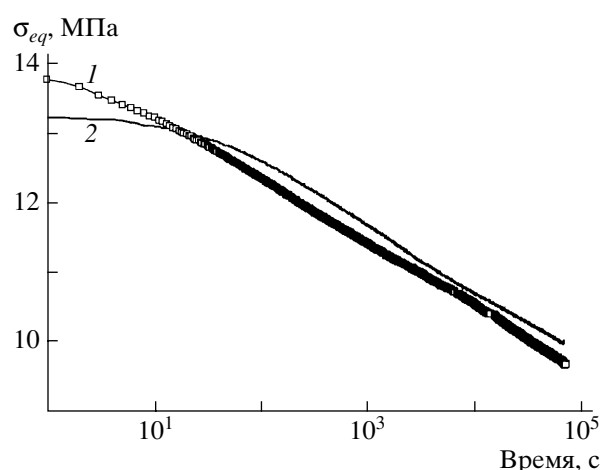


Рис. 3. Кинетика релаксации в течение 24 ч после растяжения с эквивалентными скоростями деформирования 10^{-3} (1) и 10^{-4} c^{-1} (2) до деформации $\epsilon = 7.6\%$.

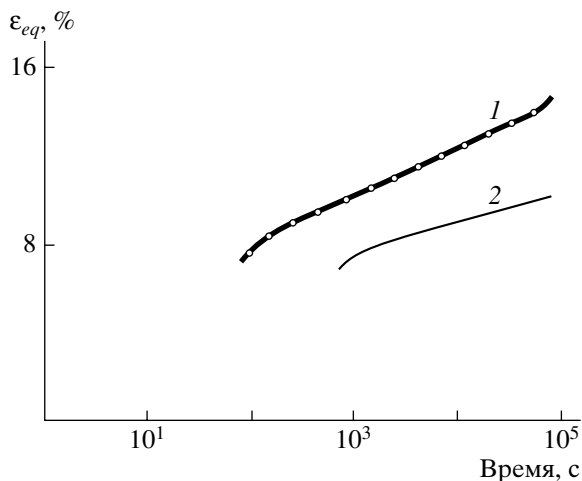


Рис. 4. Кинетика ползучести в течение 24 ч после растяжения с эквивалентными скоростями деформирования 10^{-3} (1) и 10^{-4} c^{-1} (2) до деформации $\epsilon = 7.6\%$.

ской диаграмме. В обоих случаях разгрузка началась с эквивалентной деформации 7.5%. Из рисунков следует, что релаксация напряжений и ползучесть возможны даже после предыстории деформирования, не зависящей от скорости нагружения. Более того, кинетика рассматриваемого процесса является логарифмической и достаточно протяженной во времени, поскольку напряжения или деформации сохраняются даже спустя 20 ч.

Таким образом представляется, что существует противоречие между поведением, не чувствительным к изменению скорости деформации при растяжении (что похоже на поведение полностью отрелаксировавшего каучука), и возможностью релаксации напряжений и ползучести.

В экспериментах по кручению также наблюдалось асимптотическое поведение. Схожие со случаем растяжения результаты (гистерезис разгрузки, релаксации напряжений и ползучести) получались после нагружения по асимптотической диаграмме. Сравнение с данными опытов по растяжению позволило оценить возможное влияние гидростатического напряжения (рис. 5). Кинетика релаксации после нагружения до одной и той же эквивалентной деформации при кручении и растяжении похожа. Иными словами, гидростатические (всесторонние) напряжения существенно не влияют на асимптотическое механическое поведение. Основным экспериментальным ре-

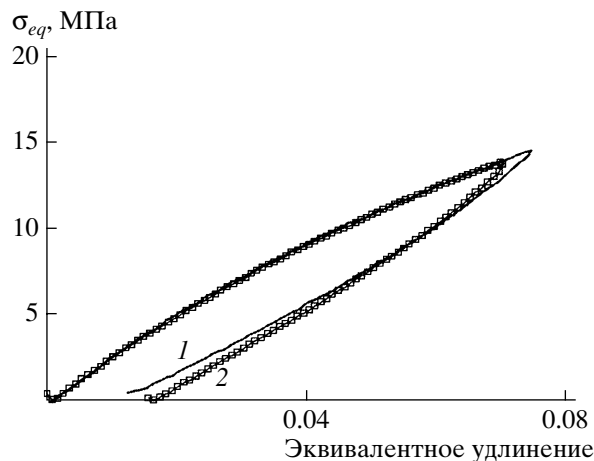


Рис. 5. Эксперименты по нагружению/разгрузке в режимах кручения (1) и одноосного растяжения (2), проведенные при $70^{\circ}C$ с эквивалентной скоростью деформирования 10^{-3} c^{-1} .

зультат заключается в том, что асимптотическая кривая достигается при высоких температурах и низких скоростях деформирования. Ниже некоторой критической скорости (возрастающей с температурой) растяжение и кручения становятся от нее не зависящими. Кривые $\sigma_{eq}-\epsilon_{eq}$ практически совпадают. Эти результаты согласуются с данными, полученными для полностью отрелаксированного состояния аморфной фазы. Тем не менее, с точки зрения механики результаты некоторых других экспериментов им противоречат. Прежде всего, на кривых разгрузки видно наличие гистерезиса. Кроме того, наблюдаются отклики типа вязкого течения при релаксации напряжений и ползучести. Наиболее парадоксален тот факт, что кинетика ползучести относится к тому же диапазону скоростей, что и “асимптотическая” кривая нагружения.

Подводя итог, следует признать, что высокоэластичность или упруго-пластическое поведение материала по отдельности не могут описать отклик, согласующийся с экспериментальными результатами. По-видимому, необходимо дополнительно учесть влияние пластичности. Одновременное наличие не зависящей от скорости диаграммы нагружения и гистерезиса при разгрузке, релаксации и ползучести наталкивает на мысль, что существуют дополнительные микромеханизмы, в которых участвует деформация кристаллитов.

МИКРОМЕХАНИЗМЫ

Механизмы, связанные с наблюдаемым макроскопическим “асимптотическим” поведением ПА-11, изучали с использованием следующих экспериментальных методов: модулированной ДСК, широкоугольного и малоугольного рентгеновского рассеяния.

В настоящей статье приводится только краткая сводка основных полученных результатов. Детали можно найти в работе [22].

Эксперименты проводили после механических испытаний по нагружению вдоль асимптотической диаграммы и разгрузке описанными выше способами. Затем образцы охлаждали при постоянном напряжении и исследовали методами модулированной ДСК, широкоугольного и малоугольного рентгеновского рассеяния. Исходные материалы были изотропными. Термограммы модулированной ДСК указывают на исчезновение даже самых малых кристаллов в растянутом материале (изначальная степень кристалличности в ПА-11 составляла 20%). Общая степень кристалличности, видимо, не изменяется; упорядоченность возрастает для цепей в направлении деформирования и соответственно уменьшается вдоль других направлений. Большой период для пачек ламелей увеличивается в экваториальных зонах сферолитов, при этом уменьшаясь в полярных областях. Таким образом, микродеформация на этом масштабе не аффинна макроскопической деформации.

В процессе релаксации структура кристаллической фазы и ее анизотропия не меняются, а аморфная фаза стремится к “изотропному” состоянию.

После разгрузки диаграммы малоугольного рентгеновского рассеяния снова становятся изотропными с большим периодом, равнымначальному во всех направлениях, несмотря на наличие остаточных деформаций. Ответственные за это микромеханизмы методом малоугольного рентгеновского рассеяния выявить невозможно. Однако исследования позволили разделить вклады кристаллической и аморфной фаз на каждом из этапов деформирования. Полученные результаты в дополнение к работе [23] дают основание предположить, что при деформировании происходит интенсивный процесс плавления с последующей ре-

кристаллизацией. В настоящее время для характеристики указанных процессов проводятся *in situ* эксперименты методом широкоугольного рентгеновского рассеяния.

МОДЕЛЬ

Экспериментальные результаты, описанные в первом разделе, позволяют нам предложить исходный вариант трехмерной модели, относящийся к малым деформациям. Основная цель данного раздела состоит в модельном описании асимптотической кривой нагружения, наблюдаемой для ПА-11 при 100°C при скорости деформирования $\dot{\epsilon}_{eq} < 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, с одновременным учетом зависящих от времени явлений при разгрузке.

Такая феноменологическая модель высокотемпературного поведения является изотермической версией подхода, основанного на использовании внутренних термодинамических параметров. Предполагается, что деформации малы. Из экспериментальных данных видно, что в гистерезисном асимптотическом режиме дополнительно включаются механизмы деформации кристаллических областей. Ключевая идея предлагаемой модели состоит в учете зависимости отрелаксированного состояния от конфигурации кристаллической фазы. Следовательно, моделирование гистерезисного асимптотического режима даст информацию о последовательной реструктуризации кристаллитов. В отсутствие поступления механической энергии от внешнего источника (при ползучести или релаксации) наблюдается переход в измененное состояние равновесия, зависящее от предыдущих морфологических перестроек. Определяющие соотношения модели приводятся ниже и в Приложении В.

*Использованные переменные
и термодинамический потенциал*

В качестве термодинамического потенциала выбрана свободная энергия Гельмгольца Ψ . Потенциал зависит, во-первых, от тензора упругих деформаций $\bar{\epsilon}^e$, определяемого из разложения деформации $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}^e + \bar{\epsilon}^m$, где $\bar{\epsilon}^m$ – неупругие деформации, обусловленные морфологическими изменениями (они в свою очередь представляют собой сумму вкладов от двух внутренних перемен-

ных: $\bar{\epsilon}^m = \bar{\epsilon}^{m_f} + \bar{\epsilon}^{m_c}$); во-вторых, от трех внутренних переменных z^f , \bar{z}^C и \bar{z}^j . Первые две определяют кристаллические перестройки в асимптотическом режиме; z^f отвечает за плавление доли закристаллизованных цепей с длиной, равной длине ламелей [23]. Рассматриваемый механизм считают изотропным, поэтому z^f – скаляр; \bar{z}^C соответствует локальной “вторичной кристаллизации”, т.е. реорганизации аморфной фазы в маленькие кристаллические области [22]. В отличие от предыдущего процесса предполагается, что это – анизотропный процесс, и \bar{z}^C – диагональный тензор второго ранга. Последнее семейство внутренних переменных связано с вязкоупругим поведением аморфной компоненты: \bar{z}^j отвечает классическому описанию и разделяется на девиаторную и шаровую части, \bar{z}^{d_j} (тензор второго ранга) и $z^{tr\epsilon_j}$ (скаляр).

Свободная энергия Гельмгольца является квадратичной функцией переменных состояния. Процесс теплопередачи явным образом не учитывается в основном из-за отсутствия экспериментальных данных для формулировки соответствующих уравнений. Он может быть введен далее в описание эволюции внутренних переменных.

Основное предположение в модели – то, что реорганизация кристаллической фазы (повороты кристаллов, локальное плавление и вторичная кристаллизация) обуславливает существование асимптотического режима. Наоборот, релаксация напряжений или ползучесть после нагружения или приостановки разгрузки отвечает вязкоупругому поведению аморфной фазы, зависящему от конфигурации кристаллической фазы в отрелаксированном состоянии. Все это предполагает возможность полного разделения переменных, связанных с кристаллической (z^f и z_1^C, z_2^C, z_3^C) и аморфной (\bar{z}^{d_j} и $z^{tr\epsilon_j}$) фазами.

Полностью выражение для термодинамического потенциала дается уравнением (В-1), где ρ – плотность материала, λ и μ – коэффициенты Ламе. При этом третий член соответствует последовательным “локальным плавлениям”, т.е. изо-

тропному уменьшению жесткости материала; члены во второй, третьей и четвертой строчках уравнения (В-1) отражают последовательные “локальные упорядочения”, т.е. анизотропное (трансверсально изотропное) повышение жесткости; тензоры второго порядка \bar{A}_i записываются в главных осях тензора напряжений $\bar{\sigma}_{ij}$; члены в последней строке соответствуют вязкоупругому отклику аморфной фазы. Внутренние переменные \bar{z}^{d_j} и $z^{tr\epsilon_j}$ выражаются относительно их отрелаксированных значений (на что указывает индекс ∞).

Определяющие соотношения

Выражения для термодинамических сил выводятся из соотношения Clausius-Duhem. Они описываются уравнениями (В-2)–(В-9). Напряжения определяются уравнением (В-2). Последняя строка в нем – вклад вязкоупругой составляющей при фиксированной конфигурации кристаллической фазы (т.е. при постоянных значениях z^f и \bar{z}^C). Другие члены определяются модулем упругости матрицы, связывающем напряжения с упругими деформациями.

Эволюция системы задается уравнениями (В-10)–(В-30). Предполагается, что z_f отражает “локальное плавление” цепей в кристаллической фазе. Согласно интерпретации Vanwens с соавторами [23], напряжения в дополнение к тепловой составляющей дают вклад в энергию, вызывающую ускорение плавления. Поэтому изменение z^f зависит от скорости изменения девиаторной компоненты тензора напряжений. Изохорная пластическая деформация $\bar{\epsilon}^{m_f}$ возникает из-за изменения z^f . Предполагается, что \bar{z}^C отражает вторичную анизотропную локальную кристаллизацию. Таким образом, эволюция заданной компоненты тензора \bar{z}^C зависит от скорости изменения соосной ей компоненты тензора напряжений. Рост или уменьшение \bar{z}^C ответственны за изохорные неупругие деформации $\bar{\epsilon}^{m_c}$. Как z^f , так и \bar{z}^C непосредственно влияют на тензор упругости материала с изотропным уменьшением его компонент с ростом z^f и анизотропным увеличением при воз-

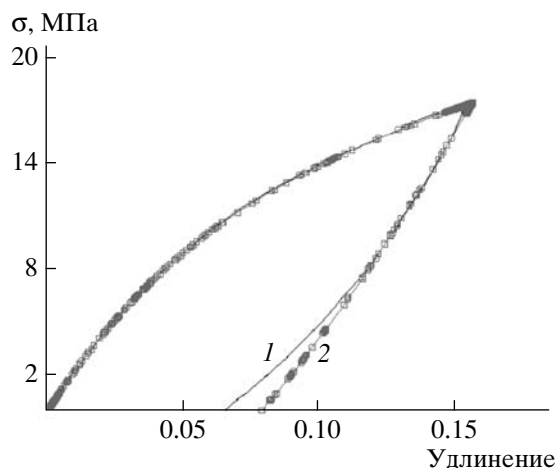


Рис. 6. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для одноосного растяжения с эквивалентной скоростью 10^{-6} с^{-1} при 100°C .

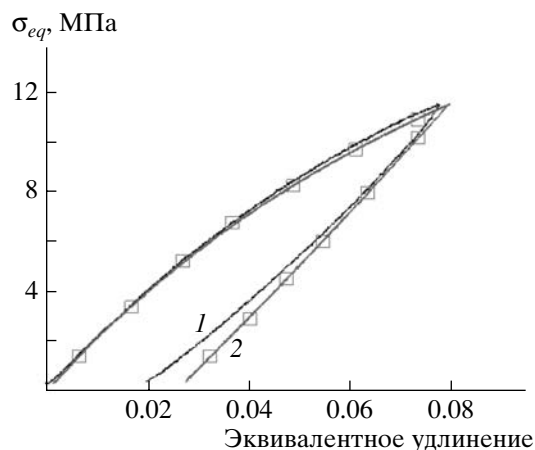


Рис. 7. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для деформации кручения со скоростью 10^{-6} с^{-1} при 100°C .

растании \bar{z}^C . Оба процесса активизируются, когда $\dot{\sigma}_{eq}$ и $\dot{\epsilon}_{eq}$ положительны и напряжения превышают некоторое пороговое значение.

Кинетика релаксации деформаций или напряжений зависит от положения системы на кривой напряжение–деформация, т.е. от удаленности от равновесия процессов, связанных с пластическими деформациями. Внутренние переменные \bar{z}^{d_j} и $z^{tr\epsilon_j}$ стремятся к их полностью отрелаксированным значениям (обозначенным индексом ∞) согласно классическим законам, учитывающим существование спектра времен релаксации. Основной концепцией модели является учет зависимости отрелаксированного состояния от конфигурации кристаллической фазы. Эта зависимость записывается в виде предположения о линейности отклика (который определяется из внутренних переменных кристаллической фазы z^f и \bar{z}^C) следующим образом:

$$\bar{\sigma}^{relax\epsilon} = F \bar{\sigma}^{CL},$$

где F – параметр. Отрелаксированное состояние внутренних переменных может быть записано как

$$z_{\infty}^{tr\epsilon_j} = \text{tr}(\bar{\sigma}^{CL}) - \text{tr}(\bar{\sigma}^{relax\epsilon}),$$

$$\bar{z}_{\infty}^{d_j} = \text{tr}(\bar{\sigma}^{devCL}) - \text{tr}(\bar{\sigma}^{devrelax\epsilon})$$

Релаксационные процессы прекращаются, когда z достигает значения, равного z_{∞} . В предлагаемой модели неупругие деформации начинаются, когда $\dot{\sigma}_{eq}$ и $\dot{\epsilon}_{eq}$ становятся равными нулю при постоянных значениях z^f и \bar{z}^C .

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Способность модели описывать наблюдаемый “асимптотический” отклик проверили в первую очередь в условиях одноосного растяжения. Как эксперименты, так и моделирование проводили при 100°C . Параметры подбирали по результатам двух экспериментов: нагружению со скоростью 10^{-5} с^{-1} до деформации $\epsilon = 13\%$ и релаксации напряжений при $\epsilon = 7.5\%$. Затем результаты экспериментов и моделирования сравнивали для таких условий нагружения: нагружение и разгрузка при одноосном растяжении со скоростью $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (рис. 6); нагружение и разгрузка при кручении со скоростью $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (рис. 7); нагружение со скоростью $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и разгрузка с $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при одноосном растяжении (рис. 8); релаксация при $\epsilon = 13\%$ после нагружения со скоростью $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при одноосном растяжении (рис. 9).

На рис. 10 продемонстрирована способность модели предсказывать поведение материала при повторном нагружении после первичного нагру-

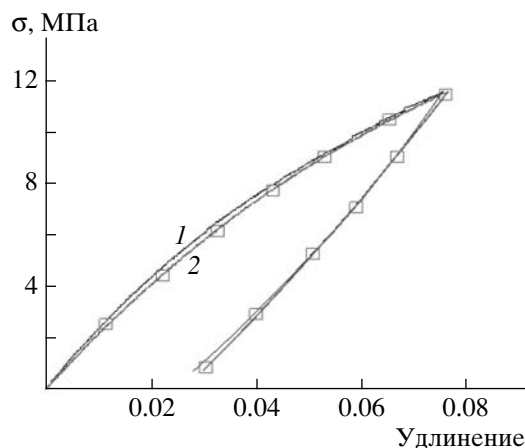


Рис. 8. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для одноосного растяжения при 100°C с эквивалентными скоростями 10^{-4} с^{-1} при нагружении и 10^{-2} с^{-1} при разгрузке.

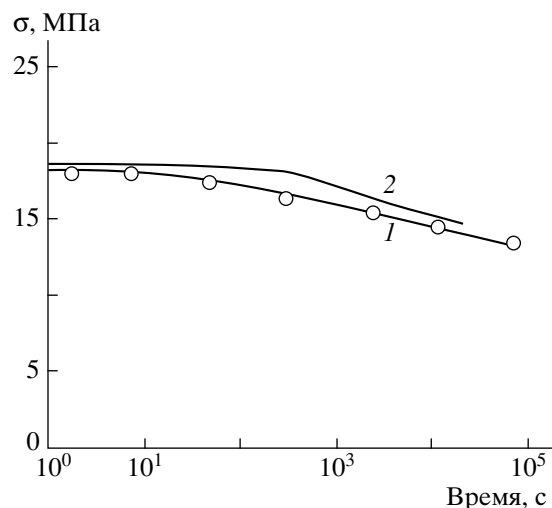


Рис. 9. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для режима релаксации напряжений (100°C, эквивалентная деформация 13%).

жения со скоростью $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и релаксации при $\epsilon = 7.5\%$.

Предсказания модели для описанных выше случаев выглядят достаточно убедительно. В настоящее время планируется введение расчетной процедуры на основе сформулированных уравнений в программу численного моделирования методом конечных элементов Abaqus® и проверка результатов расчетов на трехмерных структурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена изучению отрелаксированного состояния аморфной фазы в частично кристаллических полимерах. Механические испытания проводили на ПА-11 в условиях, когда аморфная компонента находилась в высокоэластичном состоянии, при достаточно низких скоростях нагружения, так что предполагалось, что аморфные области близки к отрелаксированному состоянию. Был выявлен асимптотический режим, при котором механический отклик переставал зависеть от скорости деформирования. Однако материал проявлял способность к неупругому отклику при релаксации напряжений и ползучести. Такое противоречивое поведение материала (наличие асимптотического режима и необратимые деформации) может объясняться дополнительными механизмами, в которых участвует кристаллическая фаза. Описание микрострукту-

ры полимера (не приведенное в данной работе) свидетельствует о протекании таких процессов, как поворот кристаллитов, локальное плавление и рекристаллизация.

Предложенная модель является первой попыткой описания нетривиального механического поведения, наблюдаемого в экспериментах, а именно одновременное существование режима, не зависящего от скорости нагружения и разгрузки

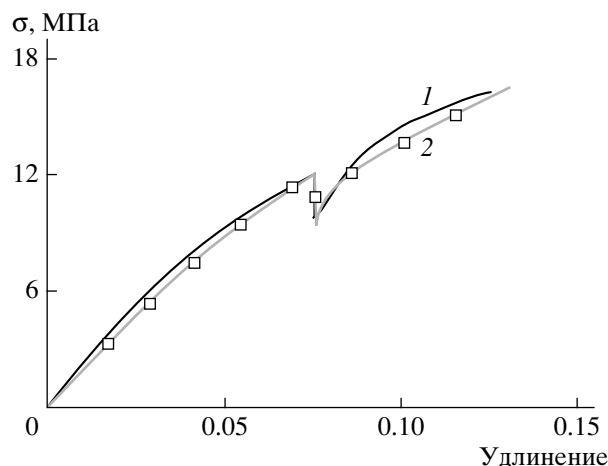


Рис. 10. Сравнение результатов эксперимента (1) и моделирования (2) для растяжения при нагружении ($\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$), релаксации в течение 21 ч при $\epsilon = 7.5\%$ и повторного нагружения $\dot{\epsilon}_{eq} = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. $T = 100^\circ\text{C}$.

(так называемого асимптотического режима) и явлений гистерезиса при разгрузке, релаксации и ползучести после нагружения в асимптотическом режиме. Модель основана на представлении о двух процессах, протекающих в кристаллической фазе, которые влияют на жесткость материала и приводят как к изотропным, так и к анизотропным неупругим деформациям. Эти процессы определяют отрелаксированное состояние материала, относительно которого при фиксированной конфигурации кристаллической фазы развиваются необратимые процессы. Представлены первые результаты сравнения одномерного варианта моделирования и экспериментов. В стадии разработки находится программа расчетов методом конечных элементов трехмерного варианта модели путем использования предложенной системы уравнений.

Авторы благодарны фирме “АРКЕМА” за финансовую поддержку и G. Noshstetter за плодотворную дискуссию.

ПРИЛОЖЕНИЕ

А. Эквивалентные напряжения и деформации

Для характеристики трехмерного механического поведения материала были проведены эксперименты по одноосному растяжению и сдвигу. Для возможности сравнения полученных результатов они были выражены через эквивалентные напряжения σ_{eq} и деформации ϵ_{eq} по Мизесу. Эти величины записываются следующим образом:

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\sigma_{zz}^2 + 3\sigma_{z\theta}^2} \tag{A-1}$$

$$\epsilon_{eq} = \sqrt{\frac{4}{9}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{\theta\theta})^2 + \frac{4}{3}\epsilon_{z\theta}^2}, \tag{A-2}$$

где σ_{zz} , $\sigma_{z\theta}$, ϵ_{zz} , $\epsilon_{z\theta}$, $\epsilon_{\theta\theta}$ – напряжения и деформации в цилиндрических координатах, z – аксиальная компонента и θ – угол поворота. Напряжения и деформации рассчитаны по формулам (А-3)–(А-7) из пяти величин, полученных экспериментально: приложенной силе F , моменту M , растяжению Δl , повороту $\Delta\theta$ и изменению диаметра Δd , измеренным с помощью лазерного микрометра:

$$\sigma_{zz} = \frac{F}{\pi((R_{ext}^0)^2 - (R_{int}^0)^2)} \left(1 - 2\frac{\Delta d}{d^0}\right) \tag{A-3}$$

$$\sigma_{z\theta} = 2\frac{R_{med}M}{\pi((R_{ext}^0)^4 - (R_{int}^0)^4)} \tag{A-4}$$

$$\epsilon_{zz} = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l^0}\right) \tag{A-5}$$

$$\epsilon_{z\theta} = \frac{\Delta\theta R_{med}}{2(\Delta l + l^0)} \tag{A-6}$$

$$\epsilon_{\theta\theta} = \ln\left(1 + \frac{\Delta d}{d^0}\right) \tag{A-7}$$

Здесь R_{ext} , R_{int} и R_{med} – внешний, внутренний и срединный радиусы трубы соответственно; верхний индекс “ноль” означает начальное состояние.

В. Определяющие соотношения модели

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ (СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ)

$$\begin{aligned} \rho\Psi^{CL}(T, \bar{\bar{\epsilon}}^e, z^F, \bar{\bar{z}}^C, z^{tr d_j}, \bar{\bar{z}}^{d_j}) = & \\ = \frac{1}{2}\lambda(\text{tr}\bar{\bar{\epsilon}}^e)^2 + \mu\text{tr}(\bar{\bar{\epsilon}}^e \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e) - z^F\frac{\Delta E}{2}\text{tr}(\bar{\bar{\epsilon}}^e \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e) + & \\ + z_1^C[\bar{\mathbf{b}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + & \\ + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)]] + & \\ + z_2^C[\bar{\mathbf{b}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + & \\ + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)]] + & \\ + z_3^C[\bar{\mathbf{b}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_3 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + & \\ + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_1 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\text{tr}(\bar{\bar{\mathbf{A}}}_2 \cdot \bar{\bar{\epsilon}}^e \bar{\bar{\epsilon}}^e)]] + & \\ + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n^d}(\bar{\bar{\mathbf{z}}}^{d_j} - \bar{\bar{\mathbf{z}}}_\infty^{d_j}) : \bar{\bar{\mathbf{G}}}_j : (\bar{\bar{\mathbf{z}}}^{d_j} - \bar{\bar{\mathbf{z}}}_\infty^{d_j}) + & \\ + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n^k}K_j(z^{tr\epsilon_j} - z_\infty^{tr\epsilon_j})^2 & \end{aligned} \tag{B-1}$$

ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

$$\begin{aligned} \bar{s} &= \lambda \operatorname{tr} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} \bar{\mathbf{I}} + 2\mu \bar{\boldsymbol{\varepsilon}} - z^F \frac{\Delta E \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}{2} + \\ &+ z_1^C [2\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] \bar{\mathbf{A}}_1 + 2\bar{\mathbf{c}} \bar{\mathbf{A}}_1 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e + \\ &+ 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\mathbf{A}}_2 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\mathbf{A}}_3 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e] + z_2^C [2\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] \bar{\mathbf{A}}_2 + \\ &+ 2\bar{\mathbf{c}} \bar{\mathbf{A}}_2 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\mathbf{A}}_1 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\mathbf{A}}_3 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e] + \\ &+ z_3^C [2\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] \bar{\mathbf{A}}_3 + 2\bar{\mathbf{c}} \bar{\mathbf{A}}_3 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e + \\ &+ 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\mathbf{A}}_1 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e + 2\bar{\mathbf{d}} \bar{\mathbf{A}}_2 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e] + \sum_{j=1}^{n^d} \bar{\mathbf{G}}_j (\bar{z}^{-d_j} - \bar{z}_{\infty}^{-d_j}) \frac{\partial \bar{z}^{-d_j}}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e} + \end{aligned} \quad (\text{B-2})$$

$$+ \sum_{j=1}^{n^k} K_j (z^{\operatorname{tr} \varepsilon_j} - z_{\infty}^{\operatorname{tr} \varepsilon_j}) \frac{\partial z^{\operatorname{tr} \varepsilon_j}}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e} \quad (\text{B-3})$$

$$s \cong \frac{\partial \Psi}{\partial T} \quad (\text{B-3})$$

$$\mu^f = \frac{\Delta E}{2} \operatorname{tr}(\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e) \quad (\text{B-4})$$

$$\begin{aligned} m_1^C &= -[\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] + \\ &+ \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)]] \end{aligned} \quad (\text{B-5})$$

$$\begin{aligned} m_2^C &= -[\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] + \\ &+ \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)]] \end{aligned} \quad (\text{B-6})$$

$$\begin{aligned} m_3^C &= -[\bar{\mathbf{b}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)]^2 + \bar{\mathbf{c}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_3 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] + \\ &+ \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_1 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)] + \bar{\mathbf{d}}[\operatorname{tr}(\bar{\mathbf{A}}_2 \cdot \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^e)]] \end{aligned} \quad (\text{B-7})$$

$$\bar{\mathbf{A}}^{\bar{d}_j} = -\sum_{j=1}^{n^d} \bar{\mathbf{G}}_j : (\bar{z}^{-d_j} - \bar{z}_{\infty}^{-d_j}) \quad (\text{B-8})$$

$$A^{\operatorname{tr} \varepsilon_j} = -\sum_{j=1}^{n^k} K_j (z^{\operatorname{tr} \varepsilon_j} - z_{\infty}^{\operatorname{tr} \varepsilon_j}) \quad (\text{B-9})$$

ЭВОЛЮЦИОННЫЕ ЗАКОНЫ

Эволюционный закон для внутренней переменной z^f .

$z^f(0) = 0$ и

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\varepsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{z}^f = 0 \quad (\text{B-10})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\varepsilon}_{eq} > 0 \text{ и } \dot{\sigma}_{eq} < 0, \text{ то } \dot{z}^f = 0 \quad (\text{B-11})$$

$$\text{и } \sigma_{eq} < \sigma^{seuil}, \text{ то } \dot{z}^f = 0 \quad (\text{B-12})$$

$$\text{и } \sigma_{eq} < \sigma^{max}, \text{ то } \dot{z}^f = 0 \quad (\text{B-13})$$

$$\begin{aligned} \text{и } \dot{\sigma}_{eq} > 0, \quad \sigma_{eq} > \sigma^{seuil} \text{ и если } \sigma_{eq} > \sigma^{max}, \\ \text{то } \dot{z}^f = \text{A.n.}(\sigma_{eq})^{n-1} e^{-A[(\sigma_{eq})^n - (\sigma^{seuil})^n]} \dot{\sigma}_{eq} \end{aligned} \quad (\text{B-14})$$

Эволюционный закон для внутренней переменной z_i^C .

$z_i^C(0) = 0$ и

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\varepsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{z}_i^C = 0 \quad (\text{B-15})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\varepsilon}_{eq} > 0 \text{ и } \sigma_i < \sigma_i^{seuil}, \text{ то } \dot{z}_i^C = 0 \quad (\text{B-16})$$

$$\text{и } \sigma_i > \sigma_i^{seuil}, \quad (\text{B-17})$$

$$\text{то } \dot{z}_i^C = \text{B.m.}(\sigma_i)^{m-1} e^{-B[(\sigma_i)^m - (\sigma_i^{seuil})^m]} \dot{\sigma}_i$$

Эволюционный закон для внутренней переменной $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{m_F}$

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{m_F} = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{m_F} \bar{\mathbf{n}} = \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{m_F} \frac{3}{2} \frac{\bar{\boldsymbol{\sigma}}^{dev}}{J_2(\bar{\boldsymbol{\sigma}}^{dev})} \quad (\text{B-18})$$

$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{m_F}(0) = 0$ и

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\varepsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{m_F} = 0 \quad (\text{B-19})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq} \dot{\varepsilon}_{eq} > 0 \text{ и } \dot{\sigma}_{eq} < 0, \text{ то } \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{m_F} = 0 \quad (\text{B-20})$$

$$\text{и } \sigma_{eq} < \sigma^{seuil}, \text{ то } \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{m_F} = 0 \quad (\text{B-21})$$

$$\text{и } \sigma_{eq} < \sigma^{max}, \text{ то } \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{m_F} = 0 \quad (\text{B-22})$$

и $\dot{\sigma}_{eq} > 0$, $\sigma^{eq} > \sigma^{seuil}$ и если $\sigma_{eq} > \sigma^{max}$,

$$\text{то } \dot{\bar{\epsilon}}^{m_F} = [C_1(\sigma_{eq})^2 - C_2\sigma_{eq}]\dot{\sigma}_{eq} \quad (\text{B-23})$$

Эволюционный закон для внутренней переменной $\bar{\epsilon}^{m_c}$.

$$\bar{\epsilon}_i^{m_c}(0) = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{\epsilon}_i^{m_c} = 0 \quad (\text{B-24})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} > 0 \text{ и } \sigma_i < \sigma_i^{seuil}, \text{ то } \dot{\epsilon}_i^{m_c} = 0 \quad (\text{B-25})$$

$$\text{и } \sigma_i > \sigma_i^{seuil}, \text{ то } \dot{\epsilon}_i^{m_c} = D\sigma_i\dot{\sigma}_i + \frac{D}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \sigma_j\dot{\sigma}_j \quad (\text{B-26})$$

Эволюционный закон для внутренней переменной $z^{tr\epsilon_j}$.

$$z^{tr\epsilon_j}(t' = 0)^2 = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} > 0, \text{ то } \dot{z}^{tr\epsilon_j} = 0 \quad (\text{B-27})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{z}^{tr\epsilon_j} = -\frac{1}{t^{tr\epsilon_j}}(z^{tr\epsilon_j} - z_{\infty}^{tr\epsilon_j}) \quad (\text{B-28})$$

Эволюционный закон для внутренней переменной \bar{z}^d .

$$\bar{z}^d(t' = 0)^1 = 0 \text{ и}$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} > 0, \text{ то } \dot{\bar{z}}^d = 0 \quad (\text{B-29})$$

$$\text{если } \dot{\sigma}_{eq}\dot{\epsilon}_{eq} = 0, \text{ то } \dot{\bar{z}}^d = -\frac{1}{t^d}(\bar{z}^d - \bar{z}_{\infty}^d) \quad (\text{B-30})$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aboudi J.* // Int. J. Solids Struct. 2004. V. 41. P. 5611.
2. *Bergstrom J.S., Boyce M.C.* // Mech. Mat. 2000. V. 32. P. 627.
3. *Haupt P., Lion A., Bachaus E.* // Int. J. Solids Struct. 2000. V. 37. P. 3633.
4. *Holzappel G.A., Simo J.C.* // Int. J. Solids Struct. 1996. V. 33. P. 3019.
5. *Johnson A.R., Quigley C.J.* // Rubber Chem. Technol. 1992. V. 65. P. 137.
6. *Lion A.* // J. Mech. Phys. Solids. 1997. V. 45. № 11–12. P. 1805.
7. *Lubliner J.* // Mech. Res. Comm. 1985. V. 12. P. 93.
8. *Reese S., Govindjee S.* // Int. J. Solids Struct. 1998. V. 35. P. 3455.
9. *Marand H., Alizadeh A., Farmer R., Desai R., Velikov V.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3392.
10. *Neidhöfer M., Beaume F., Ibos L., Bernes A., Lacabanne C.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 1679.
11. *Struik L.C.E.* // Polymer. 1987. V. 28. P. 1521.
12. *Struik L.C.E.* // Polymer. 1987. V. 28. P. 1534.
13. *Nikolov S., Doghri I.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 1883.
14. *Van Dommelen J.A.W.* // J. Mech. Phys. Solids. 2003. V. 51. P. 519.
15. *Zhang C., Moore I.D.* // Polym. Eng Sci. 1997. V. 37. P. 414.
16. *Bergstrom J.S., Kurtz S.M., Rimnac C.M., Edidin A.A.* // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 2329.
17. *Brusselle-Dupend N., Lai D., Feaugas X., Guigon M., Clavel M.* // Polym. Eng Sci. 2003. V. 43. P. 501.
18. *Hong K., Rastogi A., Strobl G.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 10165.
19. *Mrabet K.* PhD Th. Nancy: INPL, 2003.
20. *Qiu J., Zhou D., Kitagawa M.* // Polym. Eng Sci. 1995. V. 35. P. 1725.
21. *Roguet E., Castagnet S., Grandidier J.C.* // Mech. Mat. 2007. V. 39. № 4. P. 380.
22. *Roguet E.* PhD Th. Poitiers: Univ. of Poitiers – ENSMA, 2006.
23. *Hellinckx S., Bauwens J.C.* // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 273. P. 219.

² t' возникает из-за временного сдвига. Момент времени $t' = 0$ соответствует началу необратимых процессов.

The “Relaxed” State in a Semicrystalline Polymer: Experimental Characterization and Modeling

E. Roguet, S. Castagnet, and J. C. Grandidier

*Laboratory of Mechanics and Physics of Materials (UMR CNRS 6617),
1 Avenue Clément Ader, BP 40109, 86961 Futuroscope Cedex, France
e-mail: castagnet@lmpm.ensma.fr*

Abstract—This work addresses the general issue of the mechanical behavior of the confined amorphous phase in rubbery semicrystalline polymers. Even far above the glassy transition temperature, the amorphous phase in semicrystalline polymers is known to remain constrained by crystals and is less mobile than a purely amorphous polymer close to its equilibrium rubbery state. The aim of this paper, based on Polyamide 11, is to investigate the existence and significance of a relaxed state in the amorphous phase of a semicrystalline polymer far above T_g . A strain-rate independent tensile curve (called the “asymptotic curve”) is evidenced below a critical strain-rate, consistently with a fully relaxed state of the rubbery amorphous phase. Nevertheless, a contradictory mechanical phenomenology was observed at the same time (hysteretic unloading, relaxation, and creep involving the same strain-rates as the “asymptotic” loading regime), suggesting joint amorphous and crystalline processes. Modeling of this paradoxical behavior is attempted, based on the experimental results. The first one-dimensional simulations are presented.

УДК 541.64:539.3

СРАВНЕНИЕ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ УПРУГИХ СВОЙСТВ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ: ПРИМЕНЕНИЕ К ПОЛИЭТИЛЕНУ

© 2008 г. О. Gueguen^{*,**}, S. Ahzi^{*}, S. Belouettar^{**}, A. Makradi^{*}

^{*}*Institut de Mécanique des Fluides et des Solides – UMR 7507, Université Louis Pasteur/CNRS
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

^{**}*LTI, Centre de Recherche Public Henri Tudor
29, bd John F. Kennedy, L-1855 Luxembourg, Luxembourg*

В статье обсуждается применение различных микромеханических моделей композитов для оценки эффективных упругих свойств частично кристаллических полимеров. Эти двухфазные материалы построены из кристаллических ламелей и аморфных областей. Для них характерна сферолитная морфология. Нами рассмотрены модели типа Mori–Tanaka, двойных включений и самосогласования. С их помощью получены оценки модулей как полностью изотропного, так и транскристаллического трансверсально изотропного ПЭ. Результаты сравнили с экспериментальными данными для образцов с различной степенью кристалличности. Обобщенная модель Mori–Tanaka и модель самосогласования для композитных включений по сравнению с другими моделями дали наилучшие предсказания для эффективных упругих констант.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка изделий из частично кристаллических полимеров в основном базируется на знании их твердости и прочности. Поэтому важно разработать математическую модель, связывающую микроструктуру полимера с его эффективными механическими свойствами. Частично кристаллические полимеры рассматриваются здесь как двухфазный материал со сферолитной морфологией, где каждый сферолит состоит из радиально расположенных кристаллических пластин, разделенных аморфными областями. Моделирование может быть применено и к морфологии, отличной от сферолитной.

На протяжении последних пятидесяти лет были предложены различные теории расчета эффективных механических характеристик частично кристаллических полимеров. Например, Ward [1] рассматривал такой материал как однофазный агрегат, в котором анизотропия механических свойств возникает из-за ориентации анизотропных элементов структуры. Для предсказания модулей вдоль и перпендикулярно направлению вытяжки Такауагаи с соавторами [2] разработал микромеханическую модель, в которой кристал-

лическая и аморфная фазы рассматривались как две разные чередующиеся области. Отталкиваясь от сферолитной морфологии полимеров, Ahzi с соавторами [3, 4] рассмотрел модель двухфазного композитного включения, в которой фазы представляют собой кристаллическую ламель и соединенную с ней проходными цепями аморфную область. Поверхность раздела между фазами предполагается бесконечной и плоской. Исходя из этих предположений, были разработаны новые граничные условия и подход самосогласования, после чего модель применили для предсказания механических свойств ПЭ. Недавно Guan и Pitchumani [5] показали, что модель самосогласования, разработанная Walpole [6], неэффективна для расчета упругих постоянных изотропного полиэтилена.

Существуют несколько микромеханических моделей, которые можно использовать для вычисления эффективных упругих свойств неоднородных материалов; обзор этих подходов есть в книге Nemat-Nasser и Hori [7]. В данной работе мы обсудим применение некоторых из моделей для расчета эффективных упругих свойств как полностью, так и трансверсально изотропного транскристаллического ПЭ. Рассматриваемые модели базируются на работах Mori и Tanaka [8], Benveniste [9], Hori и Nemat-Nasser [10], Ponte Castane-

E-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr (Said Ahzi).

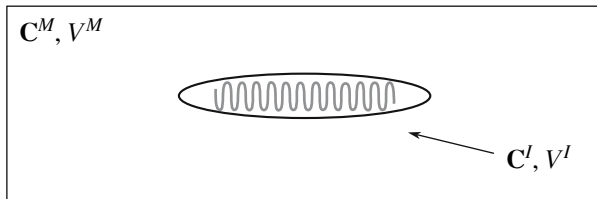


Рис. 1. Включение в однородной бесконечной области.

da и Willis [11], а также Ahzi с соавторами [3, 4]. Заметим, что это первое применение моделей двойных включений Hori и Nemat-Nasser [10], Mori-Tanaka и ее обобщений [8, 9, 11].

В работе рассматривается ПЭ со сферолитной морфологией, механический отклик которого макроскопически изотропен. В качестве второго объекта выбран анизотропный (транскристаллический) ПЭ. Он также имеет сферолитную морфологию, но с цилиндрическими сферолитами, что приводит к трансверсальной анизотропии. Результаты модельных расчетов сопоставляются с экспериментальными для случая изотропного ПЭ.

ЛОКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА

Для расчетов необходимыми параметрами материала являются упругие постоянные аморфной и кристаллической фаз. Упругие свойства аморфной компоненты ПЭ предполагались изотропными с коэффициентом Пуассона $\nu = 0.49$ и модулем сдвига $G^a = 0.1$ ГПа, в соответствии с данными Gray и McGum [12]. Упругие константы для кристалла ПЭ были вычислены Zehnder с соавторами [13] с использованием молекулярного моделирования. В ортонормированном базисе для орторомбической ячейки ПЭ они выражаются следующим образом:

$$C^c = \begin{bmatrix} 8.5 & 5.0 & 4.5 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 9 & 6.4 & 0 & 0 & 0 \\ 4.5 & 6.4 & 250 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3.4 \end{bmatrix} \text{ ГПа}$$

В нашем моделировании кристаллическая фаза ПЭ была полностью орторомбической, что

обычно свойственно ПЭ, полученному медленным охлаждением из расплава [14]. Важным предположением являлось пренебрежение влиянием молекулярной массы, которая контролирует объемную долю кристаллической фазы в материале. При оценке эффективных модулей при различной степени кристалличности (от 0 до 100%) учет ММ полимера не нужен.

ИСХОДНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ: ОДИНОЧНОЕ ВКЛЮЧЕНИЕ В ОДНОРОДНОЙ МАТРИЦЕ

Рассмотрим одиночное включение I с тензором упругих модулей C^I , помещенное в однородную матрицу M с тензором упругих модулей C^M (рис. 1). Полный упругий тензор двухфазного композита C^{eff} связан с макроскопическими тензорами напряжений Σ и деформаций E законом Гука:

$$\Sigma = C^{eff} E \quad (1)$$

Тензоры Σ и E получаются объемным осреднением локальных тензоров полей напряжений σ ($\Sigma = \langle \sigma \rangle_V$) и деформаций ϵ ($E = \langle \epsilon \rangle_V$) соответственно. Средние по объему тензоров $\langle \sigma \rangle_V$ и $\langle \epsilon \rangle_V$ могут быть линейно выражены как функции индивидуальных средних объемных величин по включению и по матрице ($\langle \sigma \rangle_I$, $\langle \sigma \rangle_M$ и $\langle \epsilon \rangle_I$, $\langle \epsilon \rangle_M$) соответственно:

$$\langle \sigma \rangle_V = f_I \langle \sigma \rangle_I + (1 - f_I) \langle \sigma \rangle_M \quad (2a)$$

$$\langle \epsilon \rangle_V = f_I \langle \epsilon \rangle_I + (1 - f_I) \langle \epsilon \rangle_M \quad (2b)$$

(f_I – объемная доля включений). Поля напряжений и деформаций во включении и в матрице предполагаются однородными: $\langle \sigma \rangle_I = \sigma_I$ и $\langle \epsilon \rangle_I = \epsilon_I$. Мы также считаем, что локальные тензоры напряжений и деформаций во включении (σ_I и ϵ_I) и в матрице ($\langle \sigma \rangle_M$ и $\langle \epsilon \rangle_M$) удовлетворяют закону Гука

$$\sigma_I = C^I \epsilon_I \quad (\epsilon_I = S^I \sigma_I) \quad (3a)$$

$$\langle \sigma \rangle_M = C^M \langle \epsilon \rangle_M \quad (\langle \epsilon \rangle_M = S^M \langle \sigma \rangle_M), \quad (3b)$$

где $S^\alpha (= C^{\alpha^{-1}})$ – тензор податливости (здесь $\alpha = M, I$).

Тензоры четвертого ранга концентраций деформаций и напряжений $\mathbf{A}^I, \mathbf{B}^I$ вводятся для связи соответственно тензоров деформаций $\boldsymbol{\epsilon}_I$ и напряжений $\boldsymbol{\sigma}_I$ во включении с тензорами макроскопических значений этих величин:

$$\boldsymbol{\epsilon}_I = \mathbf{A}^I \mathbf{E} \quad (4a)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_I = \mathbf{B}^I \boldsymbol{\Sigma} \quad (4б)$$

Тензоры концентраций \mathbf{A}^I и \mathbf{B}^I должны удовлетворять следующим условиям осреднения:

$$\langle \mathbf{A}^I \rangle_V = \mathbf{I} \quad (5a)$$

$$\langle \mathbf{B}^I \rangle_V = \mathbf{I} \quad (5б)$$

Здесь \mathbf{I} – единичный тензор четвертого ранга.

ДВУХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ КОМПОЗИТА

Основывающиеся на решении Eshelby для эллипсоидального включения [15] модели типа Mori–Tanaka, двойного включения и самосогласования, используются для вычисления тензоров концентрации (\mathbf{A}^I и \mathbf{B}^I), что в свою очередь применяется для определения эффективных упругих постоянных частично кристаллических полимеров в условиях однородного деформирования \mathbf{E} или однородного напряженного состояния $\boldsymbol{\Sigma}$. В следующих разделах мы кратко обратимся к каждой микромеханической модели. Детали можно найти в списке цитируемой здесь литературы и в книге Nemat-Nasser и Hori [7].

Eshelby [15] продемонстрировал, что тензор концентрации деформаций \mathbf{A}^I может быть взят в виде функции упругих постоянных неоднородности (\mathbf{C}^I) и окружающей ее среды ($\mathbf{C}^M, \mathbf{S}^M$) при приложении однородной макродеформации \mathbf{E} согласно уравнению

$$\mathbf{A}^I = [\mathbf{I} + \mathbf{S} : \mathbf{S}^M : (\mathbf{C}^I - \mathbf{C}^M)]^{-1}, \quad (6)$$

в котором \mathbf{S} – тензор Eshelby. Объединяя уравнения (2) и (4), получим выражения для эффективного тензора упругости при наличии N включений:

$$\mathbf{C}^{eff} = \mathbf{C}^M + \sum_{I=1}^N f_I (\mathbf{C}^I - \mathbf{C}^M) : \mathbf{A}^I \quad (7a)$$

Аналогично тензор концентрации напряжений \mathbf{B}^I и эффективная податливость композита \mathbf{S}^{eff} могут быть выведены наложением однородных макроскопических напряжений $\boldsymbol{\Sigma}$:

$$\mathbf{S}^{eff} = \mathbf{S}^M + \sum_{I=1}^N f_I (\mathbf{S}^I - \mathbf{S}^M) : \mathbf{B}^I, \quad (7б)$$

где

$$\mathbf{B}^I = \mathbf{C}^I : \mathbf{A}^I : \mathbf{S}^{eff} \quad (8)$$

Модели осреднения по включениям Voigt [16] или Reuss [17] получаются выбором \mathbf{A}^I или \mathbf{B}^I равным единичному тензору в уравнениях (7a) или (7б) соответственно.

Модель самосогласования

Модель самосогласования (СС) была разработана Hill [18, 19] для предсказания эффективных свойств поликристаллических материалов. Она состоит в замещении взаимодействия между неоднородностью (включением) и окружающей матрицей взаимодействием неоднородности с эквивалентной однородной окружающей средой, которая предполагается имеющей эффективные упругие свойства композита \mathbf{C}^{eff} . Следовательно, тензор концентрации деформаций получается, если мы заменим \mathbf{C}^M на \mathbf{C}^{eff} в уравнении (6):

$$\mathbf{A}^I = [\mathbf{I} + \mathbf{S} : \mathbf{S}^M : (\mathbf{C}^I - \mathbf{C}^{eff})]^{-1} \quad (9)$$

Тогда эффективные упругие постоянные вычисляются итерационно:

$$\mathbf{C}^{eff} = \langle \mathbf{C}^I \mathbf{A}^I \rangle_V = \sum_{I=0}^N f_I \mathbf{C}^I \mathbf{A}^I \quad (10)$$

Отметим, что в этой модели тензор концентрации напряжений \mathbf{A}^I может не удовлетворять условиям (5), в частности в случае несферических включений с различной ориентацией. Для выполнения этих условий нужна процедура нормировки, когда \mathbf{A}^I заменяется на $\mathbf{A}^I \langle \mathbf{A}^I \rangle_V^{-1}$ (см., например, работу Ahzi с соавторами [4]).

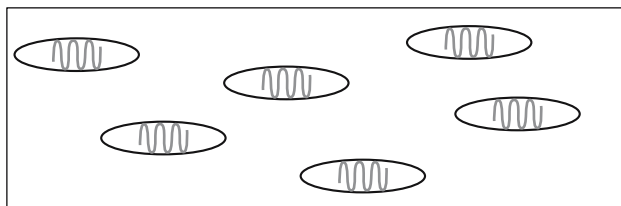


Рис. 2. Топология модели МТ для N включений.

Модели Mori–Tanaka

Mori и Tanaka [8] рассмотрели модель композита, в которой включения распределены в матрице. Эта модель учитывает возмущение из-за наличия N включений. В исходной модели включения рассматривались как имеющие одинаковую форму и ориентацию (рис. 2). Benveniste [9] предложил новую формулировку модели Mori–Tanaka для двухфазного композита с анизотропными компонентами. В этой модели включения расположены либо соосно, либо ориентированы случайно (рис. 3). Такая формулировка пригодна для морфологии частично кристаллических полимеров. Выражение для тензора концентрации деформаций \mathbf{A}^I записывается следующим образом:

$$\mathbf{A}^I = \mathbf{T}^I \langle \mathbf{T}^I \rangle_V^{-1}, \quad (11)$$

где

$$\mathbf{T}^I = [\mathbf{I} + \mathbf{S} : \mathbf{S}^M : (\mathbf{C}^I - \mathbf{C}^M)]^{-1} \quad (12)$$

Подставляя соотношение (11) в уравнение (7а), мы получаем выражение для эффективных упругих постоянных композита. В дальнейшем модель, когда все включения одинаково ориентированы, будем называть моделью Mori–Tanaka (МТ), а при различной ориентации – обобщенной моделью Mori–Tanaka (ОМТ).

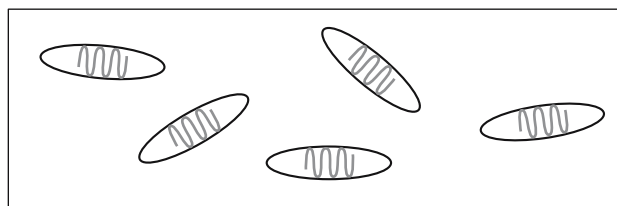


Рис. 3. Топология модели ОМТ для N включений.

Ponte Castaneda и Willis [11] предложили новый нелинейный подход, основанный на вариационном принципе Hashin и Shtrikman [20], изначально разработанном Willis [21]. Эта модель становится линейной после принятия некоторых приближений, ведущих к одинаковым результатам с ОМТ [9]. Детали взаимосвязи между этими моделями описаны в статье Hu и Weng [22].

Модель самосогласованного композитного включения

Двухфазная модель самосогласованного композитного включения (ССКВ) разработана Ahzi с соавторами [3, 4]. В этой модели морфология частично кристаллического полимера представляет собой ансамбль двухфазных включений, каждое из которых состоит из кристаллической ламели и прилегающей к ней аморфной области (рис. 4). В такой формулировке кручение ламелей не учитывается, и поверхность раздела аморфной и кристаллической фаз предполагается плоской и бесконечной. Тензоры жесткости \mathbf{C}^I и податливости \mathbf{S}^I включения I выражаются следующим образом:

$$\mathbf{C}^I = f_a \mathbf{C}^a \mathbf{Q}^a + (1 - f_a) \mathbf{C}^c \mathbf{Q}^c \quad (13a)$$

$$\mathbf{S}^I = f_a \mathbf{S}^a \mathbf{R}^a + (1 - f_a) \mathbf{S}^c \mathbf{R}^c \quad (13b)$$

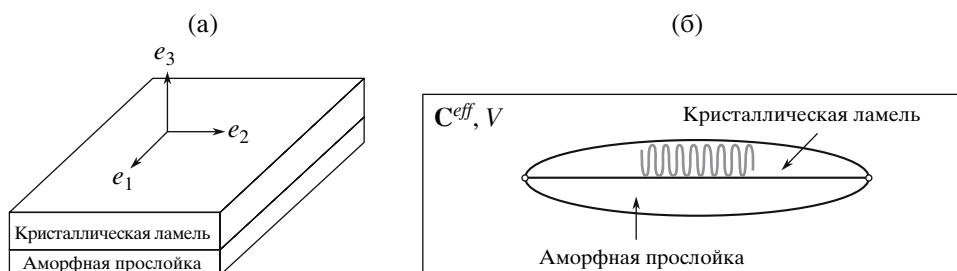


Рис. 4. Строение композитного включения (а) и композитное включение в эквивалентной среде (б).

Здесь f_a – объемная доля аморфной компоненты во включении, \mathbf{C}^j – тензор жесткости фазы j ($j \equiv a$ для аморфной фазы и $j \equiv c$ для кристаллической), \mathbf{S}^j – тензор податливости фазы j , \mathbf{Q}^j и \mathbf{R}^j – соответственно тензоры концентраций деформаций и напряжений в фазе j (они связывают локальное поле в фазе и во включении [4]).

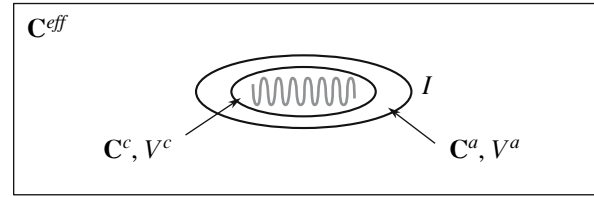


Рис. 5. Топология модели ДВ.

Используя такую формулировку, Ahzi с соавторами [3, 4] получил улучшенные оценки границ Voigt и Reuss. Это – верхняя и нижняя композитные границы. Также была выведена нормализованная модель самосогласования с эффективными упругими постоянными, определяемыми следующими уравнениями:

$$\mathbf{C}^{eff} = \langle \mathbf{C}^I : \mathbf{A}^I \rangle \quad (14)$$

Тензор концентрации деформаций \mathbf{A}^I в формуле (14) определяется уравнением (11). В отличие от модели самосогласования, описанной выше, условие осреднения, определяемое уравнением (5), для модели ССКВ удовлетворяется автоматически (см. уравнение (11)).

Модели двойного включения

Модель двойного включения (ДВ) была разработана Hori и Nemat-Nasser [10]. В этой модели эллиптическая неоднородность \mathbf{C}^c заключена в эллиптическую однородную область \mathbf{C}^a , которая в свою очередь окружена бесконечной однородной средой (рис. 5). Неоднородность и окружающая ее область образуют двойное включение I . Свойства трех фаз определяются параметрами \mathbf{C}^c, V_c, f_c для неоднородности, \mathbf{C}^a, V_a, f_a – для окружающей ее области и \mathbf{C}^{eff}, V – для эффективной однородной эквивалентной среды. Оси внутренней неоднородности произвольно выбраны равными половине внешней области. Тензор упругих постоянных двойного включения \mathbf{C}^I выражается следующим образом [10]:

$$\mathbf{C}^I = \mathbf{C}^{eff} : \{ \mathbf{I} + (\mathbf{S}^{EI} - \mathbf{I}) : [f_c \mathbf{A}^c + (1 - f_c) \mathbf{A}^a] \} : \{ \mathbf{I} + \mathbf{S}^{EI} : [f_c \mathbf{A}^c + (1 - f_c) \mathbf{A}^a] \}^{-1} \quad (15)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^c &= -[(\mathbf{S}^{Ec} + \mathbf{\Phi}^c) + (\mathbf{S}^{EI} - \mathbf{S}^{Ec}) : \\ &: \left(\mathbf{S}^{Ec} - \frac{f_c}{1 - f_c} (\mathbf{S}^{EI} - \mathbf{S}^{Ec}) + \mathbf{\Phi}^a \right)^{-1} : \\ &: \left(\mathbf{S}^{Ec} - \frac{f_c}{1 - f_c} (\mathbf{S}^{EI} - \mathbf{S}^{Ec}) + \mathbf{\Phi}^c \right)^{-1}]^{-1} \\ \mathbf{A}^a &= -[(\mathbf{S}^{EI} - \mathbf{S}^{Ec}) + (\mathbf{S}^{Ec} + \mathbf{\Phi}^c) : \\ &: \left(\mathbf{S}^{Ec} - \frac{f_c}{1 - f_c} (\mathbf{S}^{EI} - \mathbf{S}^{Ec}) + \mathbf{\Phi}^c \right)^{-1} : \\ &: \left(\mathbf{S}^{Ec} - \frac{f_c}{1 - f_c} (\mathbf{S}^{EI} - \mathbf{S}^{Ec}) + \mathbf{\Phi}^a \right)^{-1}]^{-1}, \end{aligned} \quad (16)$$

где $\mathbf{\Phi}^c = (\mathbf{C}^c - \mathbf{C}^{eff})^{-1} : \mathbf{C}^{eff}$, $\mathbf{\Phi}^a = (\mathbf{C}^a - \mathbf{C}^{eff})^{-1} : \mathbf{C}^{eff}$; \mathbf{S}^{EI} и \mathbf{S}^{Ec} – тензоры Eshelby для двойного включения I и неоднородности соответственно. Мы предполагаем наличие N двойных включений с $f_I = \frac{1}{N} = \frac{f_a + f_c}{N}$. Итоговый тензор эффективных упру-

гих постоянных \mathbf{C}^{eff} вычисляется итерационно (самосогласованная оценка) подстановкой выражения (15) в уравнение (14). Модель учитывает взаимодействие как между неоднородностью и окружающей областью, так и между включением и окружающей эквивалентной средой. Другая формулировка была предложена Aboutajeddine и Neale [23], которые учли взаимодействие не только между матрицей и включением, но и между включениями. При таком рассмотрении тензор концентрации деформаций \mathbf{A}^I раскладывается на две компоненты $\mathbf{A}^{I,DI}$ и \mathbf{A}^{DI} :

$$\mathbf{A}^I = \mathbf{A}^{I,DI} : \mathbf{A}^{DI} \quad (17)$$

Тензор $\mathbf{A}^{I,DI}$ определен на уровне двойного включения для связи средней деформации неоднородности и включения в целом. Тензор \mathbf{A}^{DI} связывает

среднюю деформацию двойного включения с макродеформацией \mathbf{E} . Тензоры $\mathbf{A}^{I,DI}$ и \mathbf{A}^{DI} определены следующим образом [23]:

$$\mathbf{A}^{I,DI} = \left[\mathbf{I} + (1 - f_c) \left(\mathbf{S}^{EI} - \frac{1}{1 - f_c} (\mathbf{S}^{EI} - \mathbf{S}^{Ec}) \right) : \mathbf{C}^{a^{-1}} : (\mathbf{C}^c - \mathbf{C}^a) \right]^{-1} \quad (18a)$$

$$\mathbf{A}^{DI} = \left[\mathbf{I} + \mathbf{S}^{EI} : \mathbf{C}^{eff^{-1}} \left(\mathbf{C}^a - \mathbf{C}^{eff} + \frac{f_c}{1 - f_c} (\mathbf{C}^c - \mathbf{C}^a) \mathbf{A}^{I,DI} \right) \right]^{-1} \quad (18б)$$

Два тензора $\mathbf{A}^{I,DI}$ и \mathbf{A}^{DI} используются для вычисления полного тензора концентрации деформаций \mathbf{A}^I , который в свою очередь подставляется в уравнение (14) для вычисления эффективных упругих постоянных частично кристаллического полимера (самосогласованная оценка). В дальнейшем мы будем ссылаться на эту модель как на модифицированную модель двойных включений (**МДВ**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методы осреднения, описанные в предыдущем разделе, использовали для расчета эффективных упругих модулей изотропного и трансверсально изотропного ПЭ при комнатной температуре. Моделирование проводили для включений эллипсоидальной формы с $\frac{a}{c} = 5$ и $\frac{b}{c} = 10$, где a , b и c – полуоси. Мы обсудим предсказания всех моделей и сравним их с экспериментальными результатами для изотропного ПЭ. Что касается трансверсально изотропного ПЭ, наши результаты, полученные с помощью ОМТ, сравним с работой Wang [24]. Сравнение ССКВ с работой Wang [24] было проведено Ahzi с соавторами [3].

Результаты для изотропного ПЭ

Результаты расчетов эффективных модуля Юнга и сдвига в случае изотропного ПЭ для различных степеней кристалличности представлены на рис. 6–8, где предсказания разных моделей сравниваются с экспериментальными данными Janzen [25], Davidse с соавторами [26] и Crist [27]. Композитные модели дают промежуточные значения эффективных упругих свойств по сравне-

нию с классическими границами Voigt и Reuss, которые предполагают независимость деформирования аморфной и кристаллической фаз. Действительно, эти промежуточные модели (СС, МТ, ОМТ, ССКВ, ДВ и МДВ) учитывают взаимодействие между включениями (неоднородностями) и их окружением, что способствует снижению жесткости системы. Предположения модели Voigt ведут к резкому и линейному росту модулей Юнга и сдвига с ростом кристалличности, поскольку приложенная деформация однородна и кристалл намного жестче аморфной фазы.

ДВ и МДВ (рис. 7) дают большую жесткость системы, чем ССКВ и другие модели. При низкой степени кристалличности оценки ДВ выше, чем МДВ, что согласуется с работой Aboutajeddine и Neale [23]. Также отметим, что для МДВ модуль Юнга становится бесконечным при объемной доле кристаллической фазы более 80%, в то время как для ДВ он монотонно растет. Наши результаты находятся в согласии с Aboutajeddine и Neale [23] для малой кристалличности и отклоняются от них при большой. Это несоответствие можно объяснить важностью разницы между свойствами составляющих нашего композита, а также численной реализацией расчетов. Отметим, что численная реализация МДВ отличается от предложенной в работе [23]. Выбранная нами базовая среда является однородной эквивалентной средой, а не матрицей. Это служит основным источником расхождений между нашими предсказаниями и результатами, которые могут быть получены с использованием схемы осреднения в работе [23]. Предложенное нами осреднение приводит к очень резкому росту эффективного модуля при высокой степени кристалличности. Это явление также можно наблюдать в вычислениях Aboutajeddine и Neale [23] для двухфазного композита, содержащего более 60% случайно расположенных сферических жестких частиц.

При низкой кристалличности (<10%) наши предсказания с использованием модели ДВ не отражают корректно упругих свойств материала, поскольку в ней переоценен вклад кристаллической фазы в упругость. Это также может быть связано с предложенным методом самосогласования.

Модель ОМТ предсказывает заниженные эффективные упругие свойства по сравнению с СС,

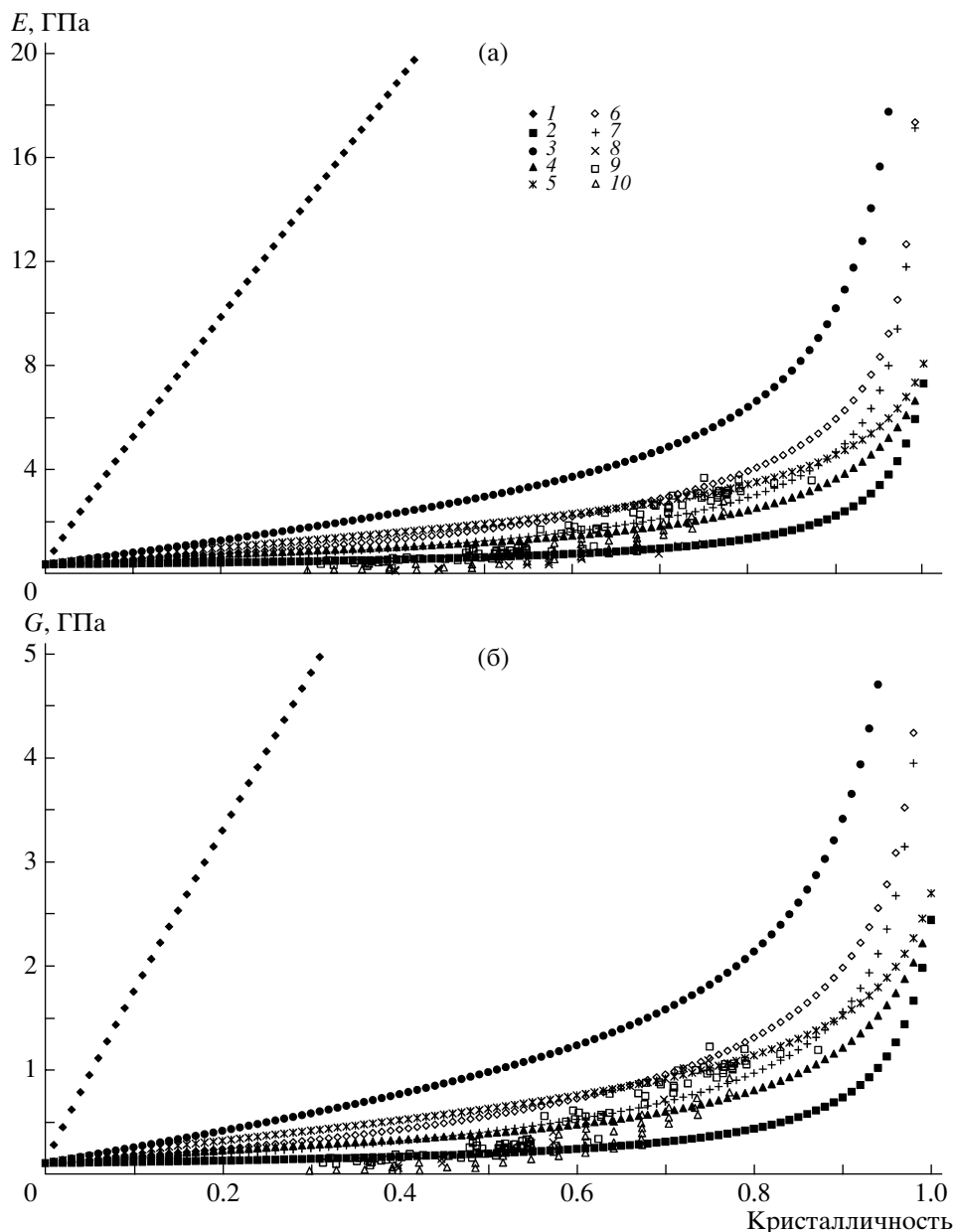


Рис. 6. Предсказанные значения модулей Юнга E (а) и сдвига G (б) для изотропного ПЭ (1 – Voigt, 2 – Reiss, 3 – ВКГ, 4 – НКГ, 5 – ССКВ, 6 – МТ, 7 – ОМТ) в сравнении с экспериментальными данными (8 – Crist с соавторами (1989), 9 – Davids с соавторами (1962), 10 – Janzen (1992)).

но более близкие к ССКВ. Исключение составляет очень высокая степень кристалличности, где результаты ОМТ стремятся к бесконечности (т.е. к результатам Voigt). Для полностью кристаллического материала СС и ССКВ дают почти равные значения модулей. Наблюдаемое малое расхождение (рис. 7) возникает из-за процедуры нормирования, которая отсутствует в модели СС.

Для изучения влияния формы включения на эффективные упругие свойства композита мы

выбрали модель ОМТ как одну из наиболее соответствующих результатам экспериментов. Полученные модули Юнга и сдвига показаны на рис. 8 для разной формы включений: сферической ($\frac{a}{c} = \frac{b}{c} = 1$), дискообразной ($\frac{a}{c} = \frac{b}{c} = 5$) и сплюсненной ($\frac{a}{c} = 5, \frac{b}{c} = 10$). По сравнению со сферическим включением два других дают более

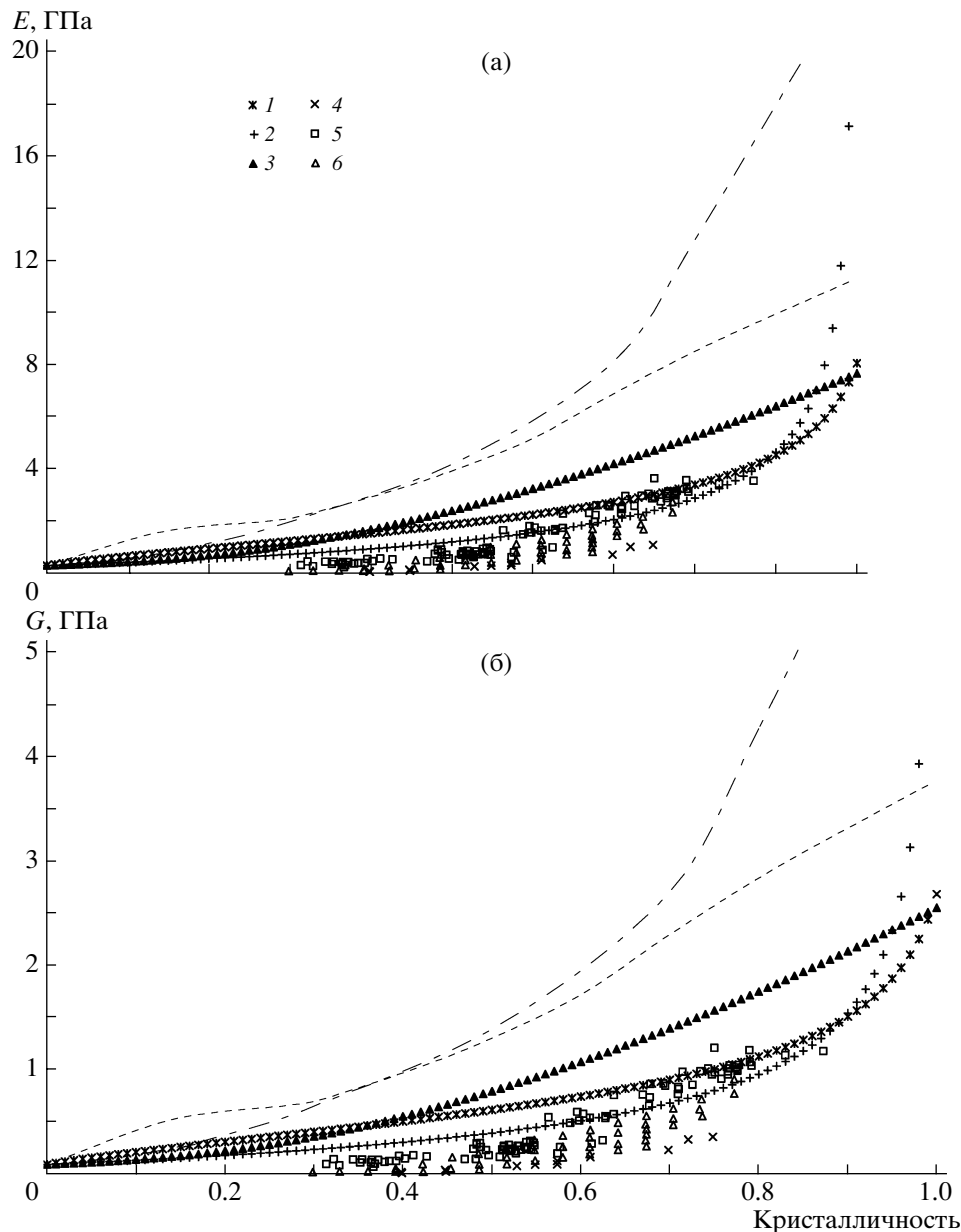


Рис. 7. Предсказанные значения модулей Юнга E (а) и сдвига G (б) для изотропного ПЭ (пунктир – ДВ, штрихпунктир – МДВ; 1 – ССКВ, 2 – ОМТ, 3 – СС) в сравнении с экспериментальными данными (4 – Crist с соавторами (1989), 5 – Davidse с соавторами (1962), 6 – Janzen (1992)).

близкие результаты. Похожая работа Ahzi с соавторами [4] для модели ССКВ с такими же формами включений привела к тем же результатам. Следовательно, форма ламелей в изотропном ПЭ может аппроксимироваться диском или сплюснутым разноосным эллипсоидом.

Ориентированный ПЭ

Транскристаллический ПЭ может быть получен кристаллизацией из расплава на специальной

подложке. Он состоит из параллельных узких цилиндрических сферолитов с кристаллической осью b , параллельной оси цилиндра, и случайно ориентированными кристаллическими осями цепей. Этим обусловлена его ортотропная анизотропия (предполагается, что нормали к ламелям параллельны кристаллографическим осям цепей). Wang [24] рассчитал упругие постоянные транскристаллического ПЭ при комнатной температуре и при $T = -190^\circ\text{C}$. Чтобы использовать формулировку Herman [28], Wang [24] рассматри-

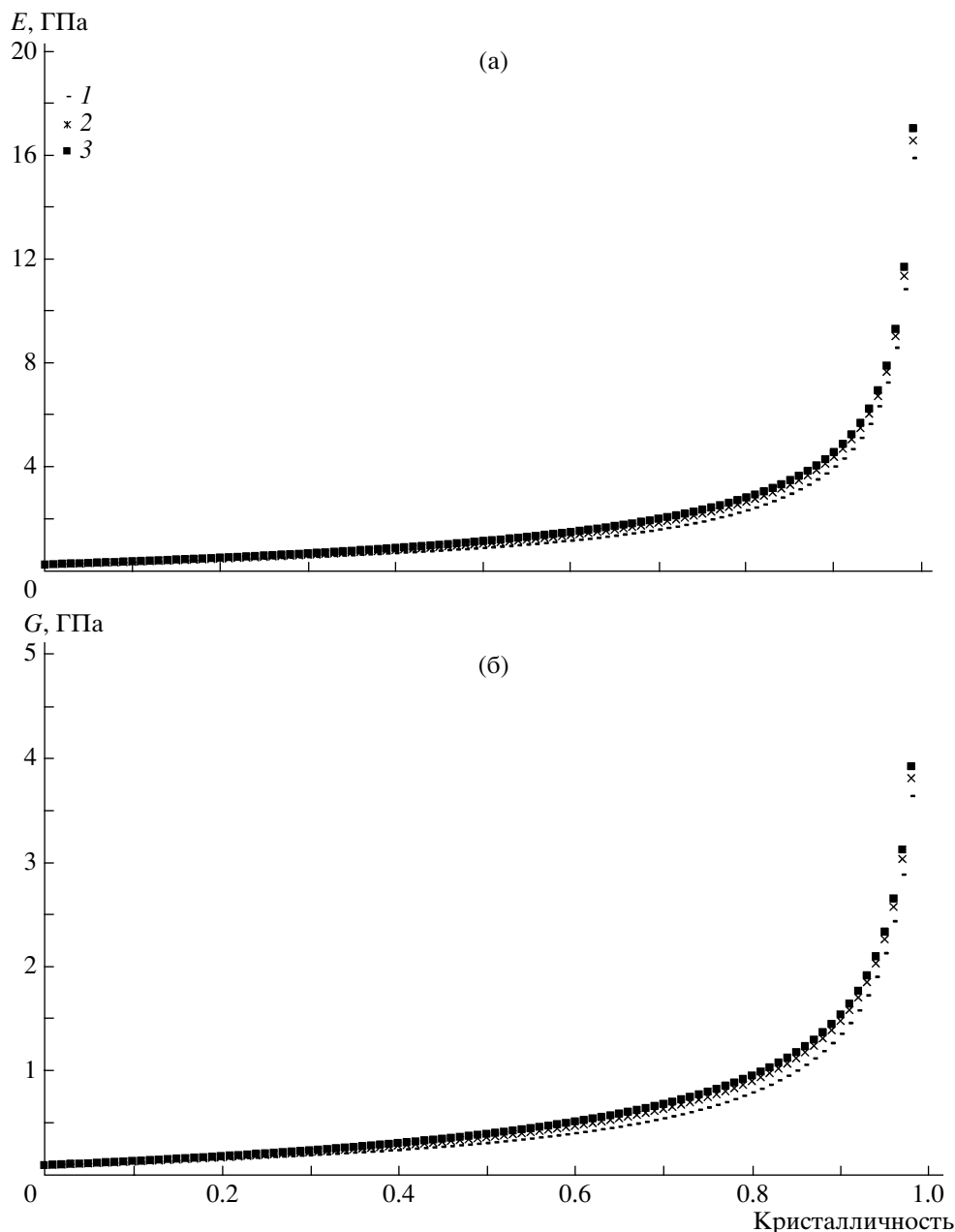


Рис. 8. Предсказанные значения модулей Юнга E (а) и сдвига G (б) для изотропного ПЭ с использованием ОМТ для разной формы включений: 1 – сферическая $\left(\frac{a}{c} = \frac{b}{c} = 1\right)$, 2 – дискообразная $\left(\frac{a}{c} = \frac{b}{c} = 5\right)$ и 3 – сплюснутый разноосный эллипсоид $\left(\frac{a}{c} = 5, \frac{b}{c} = 10\right)$.

вал транскристаллический ПЭ как кристаллические волокна в изотропной аморфной матрице. Для расчета эффективных упругих постоянных морфологию транскристаллического ПЭ представляли в виде одиночного цилиндрического сферолита, т.е. взаимодействием между сферолитами пренебрегали. Предполагалось, что упругие

постоянные для всех кристаллических волокон одинаковы и равны верхней оценке среднего по цилиндру [24]:

$$C^{eff} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} C^I d\theta \quad (19)$$

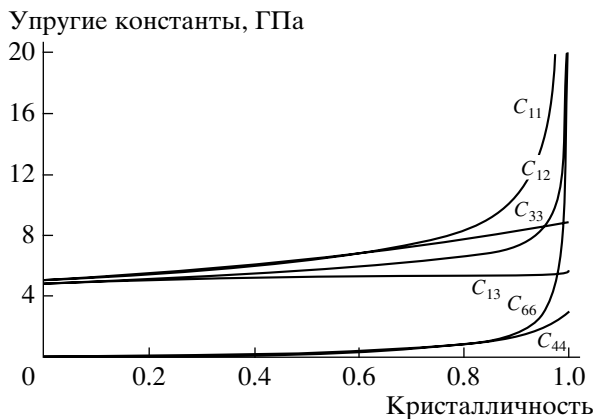


Рис. 9. Предсказания упругих констант для трансверсально изотропного ПЭ с использованием модели ОМТ.

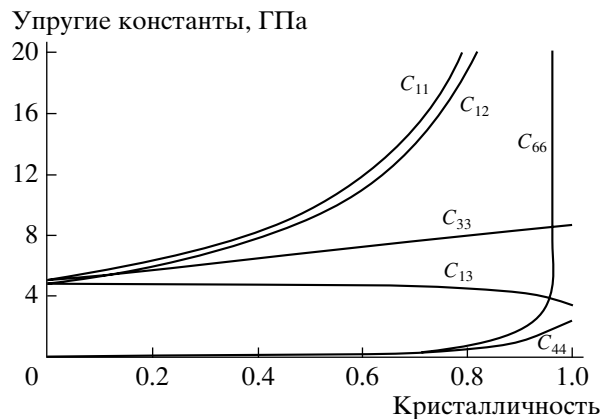


Рис. 10. Результаты, полученные Wang [24], для упругих констант трансверсально изотропного ПЭ.

Аналитическое выражение для интеграла (19) можно найти в работе [24]. Ненулевые компоненты эффективного тензора упругих модулей C^{eff} равны:

$$\begin{aligned}
 C_{11} = C_{22} &= \frac{1}{8}(3C'_{11} + 3C'_{33} + 2C'_{13} + 4C'_{55}); \\
 C_{33} &= C'_{22} \\
 C_{12} &= \frac{1}{8}(C'_{11} + C'_{33} + 6C'_{13} - 4C'_{55}); \\
 C_{66} &= \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \\
 C_{44} = C_{55} &= \frac{1}{2}(C'_{44} + C'_{66}); \\
 C_{13} = C_{23} &= \frac{1}{2}(C'_{22} - C'_{23})
 \end{aligned} \quad (20)$$

Результаты работы Wang [24] сравнили с предсказаниями, полученными с использованием рассмотренной здесь модели ОМТ. На рис. 9 показаны эффективные упругие постоянные, полученные нами по модели ОМТ с включениями в виде сплюснутых разноосных эллипсоидов. Предсказанные результаты довольно близки к результатам Wang [24], описываемым уравнениями (20), и представлены на рис. 10. Предсказания модели ОМТ также близки к верхней композитной границе (Ahzi с соавторами [3]). Однако модель ССКВ и нижняя композитная граница дают более низкие значения упругих постоянных (см. работу [3]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для вычисления эффективных упругих свойств частично кристаллических полимеров были использованы разные микромеханические модели композитов. Классические оценки (Voigt и Reuss) дают слишком большой диапазон значений эффективных упругих свойств, особенно для высоких степеней кристалличности. Они учитывают природу частично кристаллических полимеров исходя только из концентрации фаз и пренебрегают их взаимодействием. Для учета морфологии в моделях СС, МТ, ОМТ, ССКВ, ДВ и МДВ учтено взаимодействие между включениями и окружающей их средой. Все эти модели предсказывают промежуточные результаты, с хорошей точностью совпадающие с экспериментальными для изотропного ПЭ с разной степенью кристалличности. Для трансверсально изотропного ПЭ результаты расчетов по модели ОМТ также согласуются с работой Wang [24], но для сравнения нет экспериментальных данных.

Хотя некоторые из рассмотренных моделей и воспроизводят экспериментальные данные, на расчет эффективных упругих свойств некоторых частично кристаллических полимеров могут влиять другие факторы, которыми мы пренебрегли. Например, мы не учитывали возможность подвижности цепей при деформировании. Морфология частично кристаллических полимеров изучалась многими авторами [29–34], и было показано, что их механические свойства зависят от множества факторов, таких как молекулярная масса, процесс кристаллизации, доля кристалли-

ческой фазы и ориентация кристаллитов. Rault и Robelin-Souffaché [30] показали, что молекулярная масса влияет на толщину аморфных областей. В наших расчетах она учитывается неявным образом, поскольку объемная доля кристаллической фазы является заданным параметром. Кроме того, необходимо доказать, что кристаллическая фаза находится в орторомбической модификации, как это предполагалось в наших расчетах. Такая ситуация имеет место, когда ПЭ получают медленным охлаждением расплава [34].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства исследований и высшего образования Grand Duché of Luxembourg (BFR 05/58).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ward I.M. // Proc. Phys. Soc. 1962. V. 80. P. 1176.
2. Takanayagi M., Imada K., Kajiyama T. // J. Polym. Sci. 1966. V. 58. P. 283.
3. Ahzi S., Parks D.M., Argon A.S. // Current Research in the Thermo-Mechanics of Polymers in the Rubbery-Classy Range. ASME, AMD 203, 1995. P. 31.
4. Ahzi S., Bahlouli N., Makradi A., Belouettar S. // J. Mechanics of Materials and Structures. 2007 (in press).
5. Guan X., Pitchumani R. // Polym. Eng Sci. 2004. V. 44. P. 433.
6. Walpole L.J. // J. Mech. Phys. Solids. 1966. V. 14. P. 289.
7. Nemat-Nasser S., Hori M. Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials. North Holland: Elsevier, 1999.
8. Mori T., Tanaka K. // Acta Metallurgica. 1973. V. 21. P. 571.
9. Benveniste Y. // Mech. Mater. 1987. V. 6. P. 147.
10. Hori M., Nemat-Nasser S. // Mech. Mater. 1993. V. 14. P. 189.
11. Ponte Castaneda P., Willis J.R. // J. Mech. Phys. Solids. 1995. V. 43. P. 1919.
12. Gray R.W., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. P. 1329.
13. Zehnder M.M., Gusev A.A., Suter U.W. // Revue de l'Institut. Francais du Pétrole. 1996. V. 51. P. 131.
14. De Langen M., Luigjes H., Prins K.O. // Polymer. 2000. V. 41. P. 1183.
15. Eshelby J.D. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1957. V. 241. P. 376.
16. Voigt W. Lehrbruch des Krystalphysik. Berlin, 1928.
17. Reuss A., Angew. Z. // Math. Mech. 1929. V. 9. P. 49.
18. Hill R. // J. Mech. Phys. Solids. 1964. V. 12. P. 199.
19. Hill R. // J. Mech. Phys. Solids. 1965. V. 13. P. 189.
20. Hashin Z., Shtrikman S. // J. Mech. Phys. Solids. 1963. V. 11. P. 127.
21. Willis J.R. // J. Mech. Phys. Solids. 1977. V. 25. P. 185.
22. Hu G.K., Weng G.J. // Mech. Mater. 2000. V. 32. P. 495.
23. Aboutajeddine A., Neale K.W. // Mech. Mater. 2005. V. 37. P. 331.
24. Wang T.T. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 2218.
25. Janzen J. // Polym. Eng Sci. 1932. V. 32. P. 1242.
26. Davidse P.D., Waterman H.I., Westerdijk J.B. // J. Polym. Sci. 1962. V. 59. P. 389.
27. Crist B., Fischer C.J., Howard P.R. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 1709.
28. Herman J.J. // Proc. K. Ned. Akad. Wet. 1967. B. 70. P. 1.
29. Bassett D.C., Block S., Piermarini G.J. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 4146.
30. Hikosaka M. // Polymer. 1987. V. 28. P. 1257.
31. Rault J., Robelin-Souffache E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. P. 1349.
32. Wilding M.A., Ward I.M. // Polymer. 1978. V. 19. P. 969.
33. Yamamoto T., Miyaji H., Asai K. // J. Appl. Phys. 1977. V. 16. P. 1891.
34. Capaccio G., Crompton T.A., Ward I.M. // Polymer. 1976. V. 17. P. 644.

Comparison of Micromechanical Models for the Prediction of the Effective Elastic Properties of Semicrystalline Polymers: Application to Polyethylene

O. Gueguen^{a, b}, S. Ahzi^a, S. Belouettar^b, A. Makradi^a

^a *Institut de Mécanique des Fluides et des Solides—UMR 7507, Université Louis Pasteur/CNRS
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

^b *LTI, Centre de Recherche Public Henri Tudor 29, bd John F. Kennedy, L-1855 Luxembourg, Luxembourg
e-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr*

Abstract—In this paper, we discuss the application of different micromechanical composite models to compute the effective elastic properties of semicrystalline polymers. The morphology of these two-phase materials consists of crystalline lamellae and amorphous domains which may form a spherulitic microstructure. The selected models are the Mori–Tanaka type models, the Double-Inclusion models, and the Self-Consistent models. We applied these composite estimates to both fully isotropic and transverse isotropic transcrystalline polyethylene. The results from these different models are compared to the experimental results for different crystallinities. The Generalized Mori–Tanaka (GMT) model and the Self-Consistent Composite-Inclusion (SCCI) model give the best predictions of the effective elastic constants compared to the other models.

УДК 541.64:539.3

ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТЬ И МИКРОСТРУКТУРА ОТОЖЖЕННОГО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2008 г. D. S. Li*, H. Garmestani*, A. O. Chu**, H. Ahzi**, G. Alapati**,
M. Khatonabadi**, O. Es-Said**, M. T. Siniawski**, L. Matriciano***, S. Ahzi****

*School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology
771 Ferst Dr., Atlanta, GA 30332-0245, USA

**Department of Mechanical Engineering, Loyola Marymount University
1 LMU Drive, Los Angeles, CA 90045-2659

***MediTECH Medical Polymers

2710 American Way, Fort Wayne, Indiana 46809

****University Louis Pasteur, IMFS-UMR 7507 CNRS
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

Исследована корреляция между износоустойчивостью сверхвысокомолекулярного ПЭ и его микроструктурой. Найдено, что связь между потерями на износ и длиной скольжения подчиняется степенному закону. В качестве характеристики процесса износа предложено использовать показатель степени в этом законе. Микроструктуру (текстуры) характеризовали распределением ориентации кристаллов. Анализ показывает, что четыре вида отожженных пластин сверхвысокомолекулярного ПЭ практически изотропны. Это коррелирует с их поведением при износе.

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение срока службы искусственных имплантантов является насущной задачей для ортопедии. Согласно статистике Nationwide Inpatient Sample (NIS) и National Hospital Discharge Survey (NHDS), в 1990–2003 гг. полное число операций по артропластике бедра (total hip arthroplasty, ТНА) на национальном уровне составило приблизительно 160000 случаев, из которых уровень повторных операций достигал 17.5% [1]. Планируется, что число первичных процедур ТНА составит к 2010 г. приблизительно 253000 с уровнем повторных операций около 19%.

Наиболее популярные имплантированные протезы состоят из металлической головки шейки бедра, шарнирно сочлененной с колпачком-чашечкой из сверхвысокомолекулярного ПЭ. Основной причиной разрушения имплантанта является остеолиз, которому способствуют продукты износа ПЭ [2, 3]. Улучшение износоустойчивости чашечки из ПЭ может продлить жизнь протезного имплантата. В настоящее время средний срок службы прокладки из сверхвысокомолекулярного ПЭ равен ~20 годам, что меньше намеченных

ортопедами 30 лет. Если удвоить износоустойчивость и тем самым срок службы, большинство повторных процедур будет устранено. Также будет уменьшен минимальный возраст пациента, в котором возможна операция.

Существует два способа увеличения стойкости к износу: изменение химического состава материала и модификация микроструктуры [4]. Первая цель может быть достигнута, например, облучением или применением различных химических методов; второй можно добиться физической обработкой, например формованием изделия под высоким давлением. Для изменения свойств предпочтительнее физическая обработка из-за экономической эффективности и более легкого контроля свойств конечного изделия. Для разработки процесса, обеспечивающего желаемые качества, необходимо понимание связи между микроструктурой и макросвойствами. Казалось бы, теоретически можно предсказать эффективные характеристики материала, исходя из его микроструктуры и локальных свойств компонент; износоустойчивость в этом отношении, по видимому, не должна быть исключением. Однако представления теорий износа весьма противоречивы.

E-mail: dongshengli@gmail.com (Dongsheng Li).

Типичные механические и термодинамические свойства пластин медицинского сверхвысокомолекулярного ПЭ, приготовленных прессованием и литьем под давлением из различных материалов

Исходный материал	Прочность на растяжение, МПа	Пределная прочность на растяжение, МПа	Пределное удлинение, %	Степень кристалличности, %	Температура плавления, °С	Ударная прочность, кДж/м ²
GUR 1020	≥23	≥52	≥460	≥60% (прессование) ≥58% (экструзия)	135.71 (прессование) 137.5 (экструзия)	≥175 (прессование) ≥150 (экструзия)
GUR 1050	≥22	≥51	≥400	≥60% (прессование) ≥58% (экструзия)	136.86 (прессование) 135.68 (экструзия)	≥100

ПЭ является частично кристаллическим полимером. Ориентационное распределение элементов структуры (текстура) есть один из аспектов микроструктуры, отражающий анизотропию материала. Текстура существенно влияет на износ. В предыдущей работе эффект износа сверхвысокомолекулярного ПЭ исследовали с помощью наностриховой машины с возможностью контроля нанотпечатков [5]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что текстура действительно влияет на свойства материала при износе. Известно всего несколько работ, посвященных взаимосвязи износоустойчивости и микроструктуры. В данной работе изучали износостойкость и текстуру пластин из промышленного сверхвысокомолекулярного ПЭ четырех видов, а также взаимосвязь этих двух свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исследовали четыре вида образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученных от фирмы “MediTECH Medical Polymers”. Образцы приготовлены из двух ПЭ: GUR1020 и GUR1050 (производство фирмы “Ticona”). Образцы формовали двумя методами: прессованием и экструзией стержней. Некоторые механические и термические свойства материалов приведены в таблице.

Анализ текстуры

Текстуру исходных и деформированных образцов исследовали методом широкоугольного рентгеновского рассеяния [6, 7]. На дифрактометре “Philips X’Pert PW3040 MRD” полярных диаграмм, работающем при 40 кВ и 45 мА, использовали фильтрованное Ni излучение медного

катода. Неполные полярные диаграммы получали из проекций ориентации образца по отношению к падающему пучку, угол α варьировали от 0° до 85° с шагом 5°, угол β – от 0° до 360° тоже с шагом 5°. Для определения компонент текстуры изучали следующие рефлексы: (110), (200), (020), (011), (201). Данные дифракции корректировали с учетом геометрической дефокусировки и фоновой интенсивности с использованием стандартных процедур. Гармонический алгоритм, введенный в программный пакет предпочтительной ориентации popLA (Los Alamos), использовали вначале для расчета коэффициентов функции распределения ориентации кристаллитов. Затем полученные коэффициенты брали как входные данные, используемые в программе popLA для перерасчета любой полярной диаграммы и функции распределения ориентации кристаллитов. Процедура построения полярных фигур для ориентационного распределения описана в работах [6, 8]. Большим преимуществом метода является возможность построения любой полярной фигуры. Например, важный рефлекс (002) для оси c , который трудно измерить прямым анализом, достаточно просто строится с помощью этого метода.

Изучение трибологии

Опыты по износу образцов при сухом скольжении выполняли с использованием трибометра CETR типа “шарик на диске”. Используя дорожку определенной длины, для исследования износа образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ к стальному шарiku прикладывали заданное число циклов нагрузки. Затем шарик убирали, и царапины от трения на нем оцифровывали с использо-

ванием оптического профилометра с фазовым сдвигом. Объем стершегося материала образца ПЭ рассчитывали численным интегрированием данных профилометра. Изучали износостойчивость сверхвысокомолекулярного ПЭ в различных направлениях по отношению к направлению обработки. Геометрия образцов и определение разных направлений показаны на рис. 1. В образцах из литых стержней изучали износостойчивость в направлении экструзии, трансверсальном и диагональном направлениях. В образцах, полученных прессованием, направление экструзии заменяли на продольное.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полярные диаграммы (001) для четырех материалов представлены на рис. 2. Результаты исследований показывают, что все материалы практически изотропны. Максимальные интенсивности компонент текстуры менее чем в 2 раза больше случайных. Такая изотропия микроструктуры образцов существует благодаря их тепловой предистории. Все образцы после механического приготовления подвергали отжигу ниже температуры плавления, что позволяло снизить остаточные напряжения и стабилизировало форму цилиндров сверхвысокомолекулярного ПЭ. Эта процедура также устраняет почти всю анизотропию, возникшую в процессе литья и прессования, как показано на рис. 2.

Микроструктура (текстура) сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 2) предполагает изотропию поведения при износе, что обычно для технических материалов. Существует много методов изучения трения материалов – трибометрия, нанесение микроцарапин и т.д. Для данной работы была выбрана трибометрия из-за ее универсальности и легкости сравнения результатов с другими методами. На рис. 3 показано, как материал во время испытаний на износ удаляется с поверхности образца (трансверсальное направление, образец из GUR1050 приготовлен экструзией). Видно, что скорость износа вначале очень велика, и затем падает во времени. Наиболее часто используемый закон износа был сформулирован Preston [9]:

$$V = K_w WL, \quad (1)$$

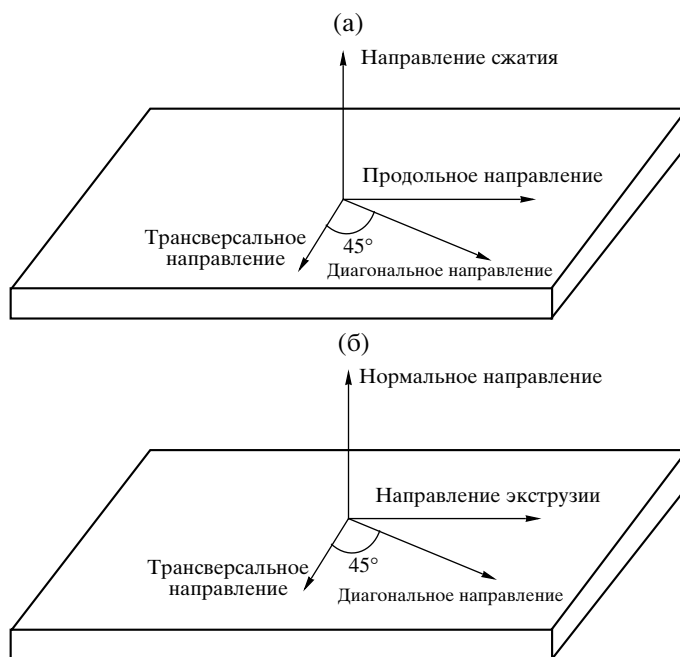


Рис. 1. Схематическое изображение образцов: а – полученных прессованием и б – экструзией.

где V – объем изношенного материала, K_w – размерный коэффициент, W – нагрузка и L – протяженность дорожки скольжения.

На начальной стадии скольжения этот закон выполняется плохо. Поведение большинства материалов при износе подобно сверхвысокомолекулярному ПЭ. Связь количества изношенного материала с длиной дорожки скольжения становится линейной только в ограниченном диапазоне циклов. В большинстве исследований начальные результаты не рассматриваются. Закон износа, предложенный группой Wang из Northwestern University, имеет более широкую область применения [10, 11]. В нем средняя абразивность $A(n)$ в течение n циклов испытаний типа “шарик на диске” определяется как объем изношенного материала V , деленный на полное расстояние скольжения d :

$$A(n) = V/d \quad (2)$$

Siniawski с соавторами было найдено [10–13], что средняя абразивность падает с увеличением длины скольжения по степенному закону

$$A(n) = A_1 n^\beta \quad (3)$$

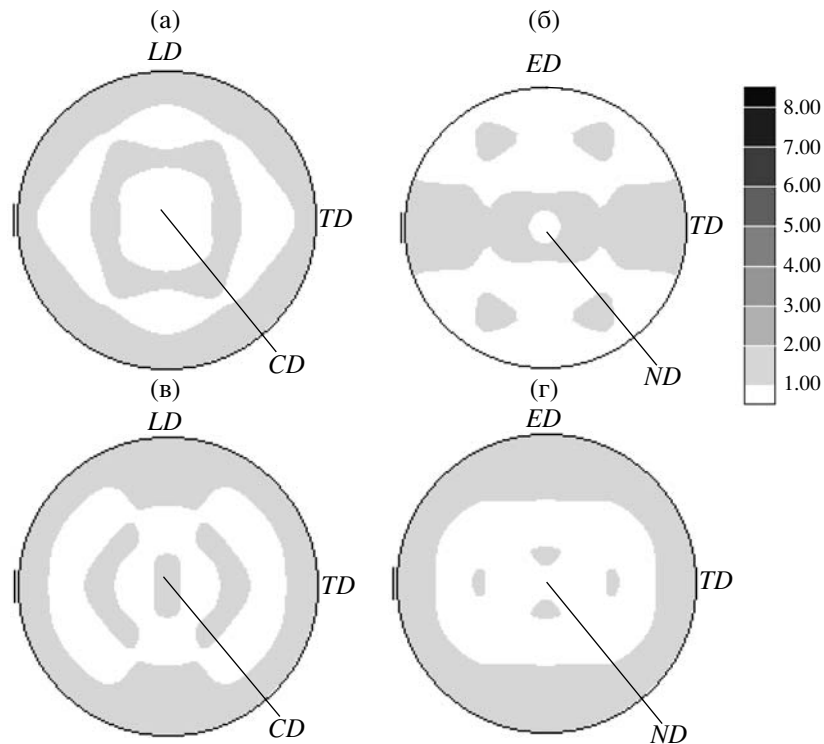


Рис. 2. Рассчитанные полярные фигуры (001) для образцов, полученных из GUR 1020 (а, б) и GUR 1050 (в, г) прессованием (а, в) и экструзией (б, г). *ED, LD, CD, ND, TD* – направление экструзии, продольное направление, направление сжатия, нормальное и трансверсальное направления соответственно.

Здесь A_1 – абразивность в начальном цикле, n – число циклов и β – показатель степени. С целью проверки того, что ПЭ подчиняется данному закону, для полученного экструзией цилиндра из GUR1050 в логарифмических координатах была построена зависимость средней абразивности от

числа циклов (рис. 4). Видно, что поведение ПЭ достаточно хорошо согласуется со степенным законом, выраженным уравнением (3).

Для изучения износостойкости четырех видов сверхвысокомолекулярного ПЭ вдоль одного и

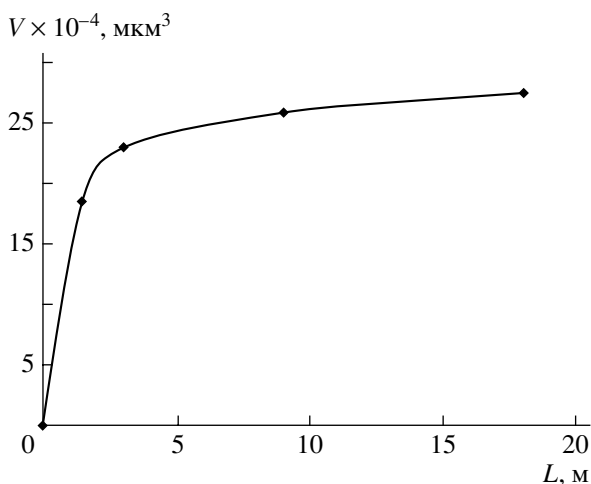


Рис. 3. Зависимость объема V изношенного материала от протяженности дорожки скольжения L при испытаниях в трансверсальном направлении для образца из GUR 1050, полученного экструзией.

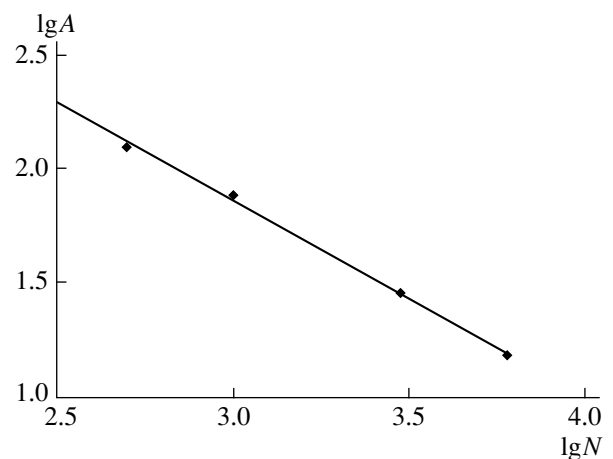


Рис. 4. Зависимость абразивности A от числа циклов N при испытаниях в трансверсальном направлении для образца из GUR 1050, полученного экструзией.

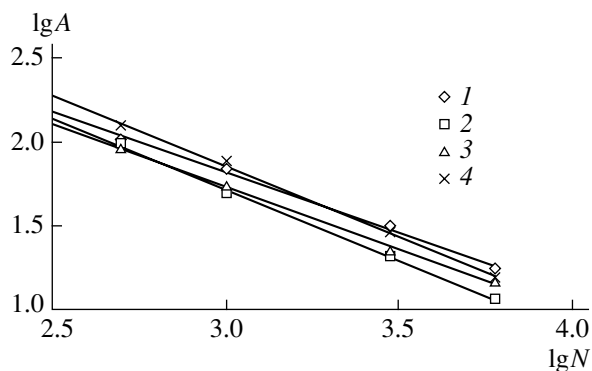


Рис. 5. Кривые абразивности для образцов сверхвысокомолекулярного ПЭ 1020Ст (1), 1020Ет (2), 1050Ст (3), 1050Ет (4) при испытаниях в трансверсальном направлении. С – образцы, полученные прессованием, Е – экструзией. Уравнения зависимостей: $y = -0.724x + 3.995$ (1), $y = -0.853x + 4.278$ (2), $y = -0.753x + 3.997$ (3), $y = -0.847x + 4.398$ (4).

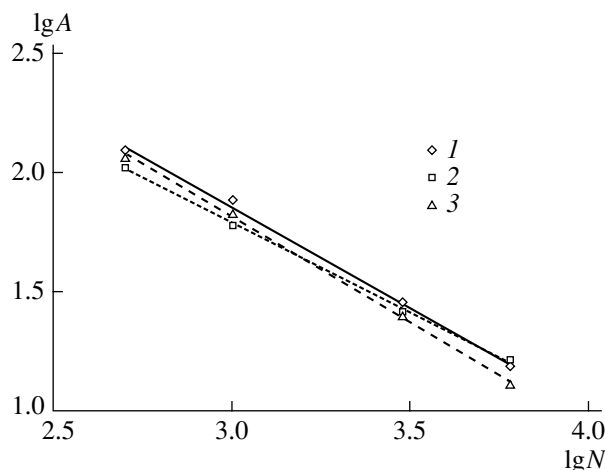


Рис. 6. Кривые абразивности для образца, полученного экструзией из GUR 1050, при испытаниях в трансверсальном (1), продольном (2) и диагональном (3) направлениях.

того же (трансверсального) направления на рис. 5 представлены кривые абразивности. Видно, что различие в их поведении невелико. Это согласуется с результатами изучения микроструктуры, представленными на рис. 2, где различия также минимальны. Поэтому можно заключить, что схожесть текстуры материалов ведет к близости их поведения при износе.

Для изучения анизотропии износостойкости построили кривые абразивности для образцов из GUR1050, полученных экструзией, при испытаниях в трех направлениях – продольном, трансверсальном и нормальном (рис. 6). Заметных различий для разных направлений тоже не наблюдали. Это соответствует полярной диаграмме (001) для данного образца (рис. 2г). Анализ текстуры показывает отсутствие сильной ориентации, что и обуславливает изотропию износостойкости.

В предыдущей работе Siniawski по изучению трибологии В₄С с использованием степенного закона наклон кривой абразивности β уменьшается независимо от макроскопической геометрии контакта (шарик, конус, игла). Он может быть выбран как стандарт для представления износостойкости материалов. На рис. 7 показан наклон β для четырех образцов ПЭ при трении в трех различных направлениях. Наблюдаются лишь малые отличия и отсутствие анизотропии, что соответствует структурным данным (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по износу при сухом трении проводили на четырех образцах отожженного сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученных из различных ПЭ с использованием разных методов формования (прессованием и экструзией). Найдено, что кинетика износа ПЭ подчиняется степенному закону. Показатель степени β в степенном законе износа может быть использован как параметр для количественной характеристики износостойкости образцов. Анализ текстуры показал, что образцы ПЭ практически изотропны. Это со-

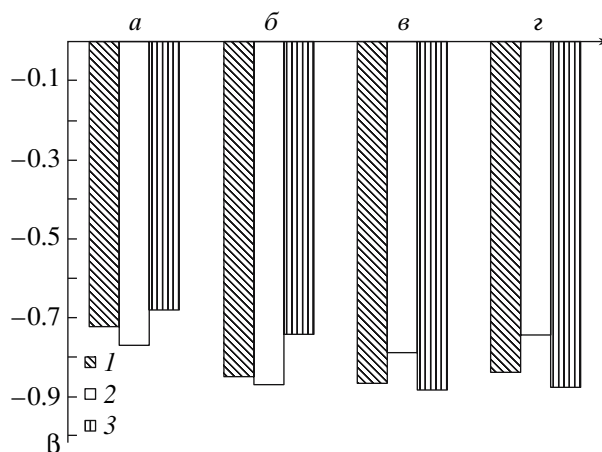


Рис. 7. Наклоны кривых β, при которых абразивность образцов ПЭ 1020С (а), 1020Е (б), 1050С (в), 1050Е (г) уменьшается, для трансверсального (1), продольного (2) и диагонального (3) направлений.

гласуется с изотропией их поведения при износе. Не наблюдается и существенной разницы между образцами. Таким образом, износостойкость сверхвысокомолекулярного ПЭ коррелирует с его микроструктурой.

D.S. Li и H. Garmestani признательны фирме “MediTECH Medical Polymers” за предоставленный сверхвысокомолекулярный полиэтилен. O.S. Es-Said благодарен NSF за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurtz S., Mowat F., Ong K. // *J. Bone Joint Surg. Am. A.* 2005. V. 87. P. 1487.
2. Agrawal S. // *Current Orthopaedics.* 2004. V. 18. P. 220.
3. Sargeant A., Goswami T. // *Materials and Design.* 2006. V. 27. P. 287.
4. Buford A., Goswami T. // *Materials and Design.* 2004. V. 25. P. 385.
5. Burrel R. PhD th. Florida: Florida Agricultural and Mechanical University, 2006.
6. Li D.S., Garmestani H., Alamo R.G., Kalidindi S. R. // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 5355.
7. Li D.S. PhD th. Florida: Florida Agricultural and Mechanical University, 2003.
8. Li D.S., Garmestani H., Alamo R.G., Kalidindi S.R. // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 4903.
9. Preston F. W. // *Nature.* 1927. V. 119. P. 13.
10. Siniawski M.T., Harris S.J., Wang Q., Liu S.B. // *Tribology Lett.* 2003. V. 15. P. 29.
11. Siniawski M.T., Harris S.J., Wang Q. // *Tribology Lett.* 2003. V. 15. P. 359.
12. Siniawski M.T., Martini A., Harris S.J., Wang Q. // *Tribology Lett.* 2005. V. 18. P. 185.
13. Siniawski M.T., Harris S.J., Wang Q. // *Tribology Lett.* 2005. V. 20. P. 21.

Wear Resistance and Microstructure in Annealed Ultra High Molecular Weight Polyethylenes

D. S. Li^a, H. Garmestani^a, A. O. Chu^b, H. Ahzi^b, G. Alapati^b, M. Khatonabadi^b,
O. S. Es-Said^b, M. T. Siniawski^b, L. Matrisciano^c, S. Ahzi^c

^a School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology
771 Ferst Dr., Atlanta, GA 30332-0245, USA

^b Department of Mechanical Engineering, Loyola Marymount University
1 LMU Drive, Los Angeles, CA 90045-2659

^c MediTECH Medical Polymers
2710 American Way, Fort Wayne, Indiana 46809

^d University Louis Pasteur, IMFS-UMR 7507 CNRS
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France
e-mail: dongshengli@gmail.com

Abstract—To improve the wear behavior of UHMWPE, the correlation between microstructure and wear resistance was studied. In this study it was found that the relationship between wear volume and sliding distance fits a power law. The exponent was used to represent the wear property, and crystal orientation distribution (texture) was used to represent microstructure. Texture analysis showed that four kinds of annealed UHMWPE sheets were all somehow isotropic. This correlates with the wear behavior of these four UHMWPE sheets.

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

© 2008 г. **J.-M. Haudin, J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, J.-L. Chenot**
*Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207
F-06904 Sophia Antipolis, France*

Основной задачей настоящей статьи является введение модели кристаллизации в трехмерное программное обеспечение, предназначенное для термомеханического описания процесса литья из расплава. Из уравнения Колмогорова–Аврами–Эванс для кинетики в целом и дополнительных предположений о нуклеации выводится система дифференциальных уравнений для равновесной кристаллизации, которая обобщается на случай индуцирования процесса кристаллизации течением. Описываются эксперименты, проведенные для идентификации основных параметров кинетики кристаллизации. Значения этих параметров оптимизируются с использованием обратного метода генетического алгоритма. Для проверки справедливости теоретических предположений и точности предлагаемых методов описания экспериментальных данных кривые, описывающие эволюцию доли закристаллизованного образца и числа сферолитов, сравниваются с экспериментальными данными. В заключение модель кристаллизации встраивается в код программы Rem3D®. Приводятся результаты некоторых типичных расчетов.

ВВЕДЕНИЕ

Структурные изменения становятся все более и более важным фактором при переработке полимеров с точки зрения достижения конечных свойств материала (механических, оптических и других). Среди влияющих на процесс факторов кристаллизация играет важнейшую роль. Как правило, кристаллизация протекает при наложении сложных и неоднородных механических (течение, давление), температурных (скорость охлаждения, градиент температуры) и геометрических (контакт с перерабатывающим оборудованием) условий. В частности, это имеет место для литья под давлением, которое будет рассмотрено в данной работе. Численное моделирование является полезным подходом для понимания и предсказания перечисленных взаимосвязанных явлений. Оно помогает как при описании кристаллизации во время переработки материала в изделие, так и в предсказании морфологии и свойств конечного изделия.

Многие работы были посвящены учету кристаллизации в термомеханических моделях процесса литья под давлением (для краткого обзора см. работу [1]). Уравнения сохранения (массы, мо-

мента и энергии) в приближении смазочного слоя сначала решались методом конечных разностей для упрощенной геометрии течения (одно- или двумерной). Затем появилось моделирование методом конечных элементов, двумерное или в рамках приближения Hele-Shaw. До сих пор существуют лишь несколько работ, касающихся использования уравнений кинетики кристаллизации в трехмерных расчетах [1–3], не требующих никаких дополнительных геометрических и кинематических предположений.

Кристаллизация полимера состоит в последовательных процессах нуклеации и роста. Она начинается с появления (нуклеации) и развития аморфно-кристаллических образований (сферолитов), растущих во всевозможных направлениях до тех пор, пока они не начнут мешать развитию друг друга. В общих чертах кинетика кристаллизации может быть описана объемной (или поверхностной в двухмерном случае) долей материала $\alpha(t)$, перешедшей во вновь образованные элементы морфологии (сферы в трехмерном случае, диски в двухмерном) в каждый момент времени t .

Большинство работ, имеющих дело с введением общего кинетического закона кристаллизации в модели переработки полимеров, основываются на теории Колмогорова–Аврами–Эванс [4–8].

E-mail: jean-marc.haudin@ensmp.fr (Jean-Mark Haudin).

Для учета неизотермичности процесса часто используют добавочные упрощающие предположения, позволяющие получить аналитические выражения и тем самым облегчающие определение физических параметров. На первом месте стоит упомянуть популярную модель Nakamura [9], которая выводится из упрощенной формы уравнения Авраами и широко используется для описания процессов литья [1]. Расчеты других авторов базируются на подходе Ozawa [10], распространенном Billon с соавторами [11] на переменную скорость охлаждения. Во избежание необязательных упрощений современная тенденция состоит в рассмотрении общего уравнения Колмогорова–Авраами–Эванс в его исходном виде [12] или после математических преобразований [13, 14].

Кинетический закон должен учитывать влияние течения. Кристаллизация может происходить как после течения, так и во время него. Течение ускоряет все кинетические явления (нуклеацию, рост) и меняет получившуюся морфологию от сферолитной к цилиндрической (структуры типа “шиш-кебаб”) [15]. Ускорение кинетики кристаллизации в целом обычно приписывают ускорению нуклеации. Последние модели рассматривают два упомянутых выше вида морфологии [16]. В других моделях изменение морфологии отражено путем варьирования экспоненты в уравнении Колмогорова–Авраами–Эванс [12].

Цель данной работы – представление общего подхода, принятого нашей лабораторией для разработки программ трехмерных расчетов (Rem3D®), предназначенных для моделирования литья под давлением с учетом кристаллизации. Для получения более детальной информации читатель может обратиться к специальным публикациям [1–3, 14]. Исходя из уравнения Колмогорова–Авраами–Эванс и дополнительных предположений, касающихся нуклеации, сначала выводится общая система дифференциальных уравнений для равновесной кристаллизации (как изотермической, так и неизотермической). Далее теория модифицируется путем учета влияния течения (ускорение нуклеации, изменения в морфологии). Затем описываются эксперименты, проведенные для идентификации основных параметров кристаллизации. Значения этих параметров оптимизируются с использованием обратного метода генетического алгоритма. В завершении модель кристаллизации “вводится” в код программы

Rem3D® и приводятся результаты некоторых типичных расчетов.

ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Уравнение Колмогорова–Авраами–Эванс

Теория Колмогорова–Авраами–Эванс [4–8] выражает объем закристаллизовавшегося материала $\alpha(t)$ обыкновенным дифференциальным уравнением

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = (1 - \alpha(t)) \frac{d\tilde{\alpha}(t)}{dt} \quad (1)$$

Согласно терминологии Avrami [5–7], $\tilde{\alpha}(t)$ – доля закристаллизованного материала, которая вычисляется без учета столкновения растущих областей и включает в себя “фантомные” сферолиты, возникающие при нуклеации в уже затвердевших зонах. Для сфер с радиальной скоростью роста $G(t)$ параметр $\tilde{\alpha}(t)$ дается выражением

$$\tilde{\alpha}(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t \left[\int_{\tau}^t G(u) du \right]^3 \frac{d\tilde{N}_a(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (2)$$

где $d\tilde{N}_a(t)/dt$ – общая скорость нуклеации. Это есть сумма объемов сфер, образовавшихся с начала отсчета до момента времени t , поделенная на полный объем образца. Величина $\frac{4\pi}{3} \left[\int_{\tau}^t G(u) du \right]^3$ – объем сферы, росшей от момента времени τ до момента времени t , и $d\tilde{N}_a(\tau)$ – число сфер, зародившихся в единице объема в промежутке от τ до $\tau + d\tau$.

Модель

Авраами предложил следующий механизм нуклеации. В расплавленном материале существуют области, в которых вероятно образование кристаллической фазы. Эти области являются потенциальными ядрами кристаллизации. Они равномерно распределены по расплаву с начальной плотностью (объемной или поверхностной) N_0 . В оригинальной статье Авраами [5] N_0 неявно предполагается константой, и потенциальные ядра нуклеации при фазовом переходе могут только исчезать в двух процессах: активации и абсорбции

(“поглощении”). Активированное ядро немедленно становится растущим объектом. Наоборот, абсорбированный зародыш никогда более не активируется. В случае сложной временной предыстории $T(t)$ предположение о постоянстве N_0 становится неверным, потому что при каждой температуре исходная плотность потенциальных зародышей может быть различной, т.е. $N_0 = N_0(T) = N_0(T(t))$. Следовательно, на стадии охлаждения в незакристаллизованном объеме должны быть созданы дополнительные потенциальные ядра нуклеации. Все перечисленные процессы описываются уравнениями [14]

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_a(t)}{dt} - \frac{dN_c(t)}{dt} + \frac{dN_g(t)}{dt} \quad (3a)$$

$$\frac{dN_a(t)}{dt} = q(t)N(t) \quad (3б)$$

$$\frac{dN_c(t)}{dt} = \frac{N(t)}{1-\alpha(t)} \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (3в)$$

$$\frac{dN_g(t)}{dt} = (1-\alpha(t)) \frac{dN_0(T)}{dT} \frac{dT}{dt}, \quad (3г)$$

где $N(t)$, $N_a(t)$, $N_c(t)$, $N_g(t)$ – соответственно плотность потенциальных, активированных, абсорбированных и созданных (охлаждением) ядер в момент времени t ; $q(t)$ – частота активации ядер в момент времени t . Полные значения \tilde{N} , \tilde{N}_a связаны с текущими величинами соотношениями

$$N = (1-\alpha)\tilde{N} \quad (4a)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = qN = (1-\alpha) \frac{d\tilde{N}_a}{dt} \quad (4б)$$

Система дифференциальных уравнений

Уравнения, описывающие процесс кристаллизации, преобразуются в нелинейную систему из шести ((5), (6а), (7)–(10)) или семи ((5), (6б), (7)–(11)) дифференциальных уравнений для двух- или трехмерных систем:

$$\frac{dN}{dt} = -N \left(q + \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \right) + (1-\alpha) \frac{dN_0(T)}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2\pi(1-\alpha)G(F\tilde{N}_a - P) \quad (6a)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4\pi(1-\alpha)G(F^2N_a - 2FP + Q) \quad (6б)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = qN \quad (7)$$

$$\frac{d\tilde{N}_a}{dt} = \frac{qN}{1-\alpha} \quad (8)$$

$$\frac{dF}{dt} = G \quad (9)$$

$$\frac{dP}{dt} = F \frac{qN}{1-\alpha} \quad (10)$$

$$\frac{dQ}{dt} = F^2 \frac{qN}{1-\alpha} \quad (11)$$

Начальные условия при $t = 0$ таковы:

$$N(0) = N_0, \quad (12)$$

$$\alpha(0) = N_a(0) = \tilde{N}_a(0) = F(0) = P(0) = Q(0) = 0$$

Основные переменные N , α , N_a , \tilde{N}_a и три вспомогательные функции F , P , Q введены для получения системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка; F – интегральная функция скорости роста G ; P и Q – первообразные функций, содержащих F и $d\tilde{N}_a/dt$. Модель описывает кристаллизацию с использованием трех параметров: исходной плотности потенциальных зародышей N_0 , частоты их активации q и скорости роста G . В изотермических условиях они постоянны. В случае неизотермических условий они могут быть определены как функции температуры следующим способом:

$$N_0 = N_{00} \exp(-N_{01}(T - T_0)) \quad (13a)$$

$$q = q_0 \exp(-q_1(T - T_0)) \quad (13б)$$

$$G = G_0 \exp(-G_1(T - T_0)) \quad (13в)$$

Система (5)–(11) решались методом Runge–Kutta второго или четвертого порядка [3, 14].

ВЛИЯНИЕ ТЕЧЕНИЯ

Согласно нашей модели, кристаллизация может происходить с образованием сферолитов, структур типа “шиш-кебаб” или обеих структур

одновременно. Доля трансформировавшегося материала выражается как

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\beta}{dt} + \frac{d\kappa}{dt}, \quad (14)$$

где β и κ – объемные доли сферолитов и структур “шиш-кебаб” соответственно.

Формулировка математических соотношений для сферолитной морфологии

Уравнения (1) и (3а) модифицируются так:

$$\frac{d\beta(t)}{dt} = (1 - \alpha(t)) \frac{d\tilde{\beta}(t)}{dt} \quad (15)$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_a(t)}{dt} - \frac{dN_c(t)}{dt} + \frac{dN_g(t)}{dt} + \frac{dN_\gamma(t)}{dt} \quad (16)$$

Здесь β и $\tilde{\beta}$ – текущая и полная объемная доли сферолитов соответственно, N_γ – плотность ядер, генерированных течением в двух возможных ситуациях: кристаллизация происходит после или во время него. Если кристаллизацией во время течения можно пренебречь, то N_γ определяется как

$$\frac{dN_\gamma}{dt} = a\dot{\gamma}(A - N_\gamma), \quad (17a)$$

если $a\dot{\gamma}(A - N_\gamma) \geq 0$, и

$$\frac{dN_\gamma}{dt} = 0, \quad (17б)$$

если $a\dot{\gamma}(A - N_\gamma) \leq 0$.

Уравнение (17а) является общей формой для обычно предлагаемого в литературе закона образования дополнительных ядер при течении [12, 16]:

$$\frac{dN_\gamma}{dt} + \frac{1}{\lambda} N_\gamma = f, \quad (17в)$$

где λ – время релаксации, f – функция, учитывающая наличие течения. Здесь в первом приближении A определено как

$$A = A_1 \dot{\gamma}, \quad (18)$$

что соответствует $1/\lambda = a\dot{\gamma}$ и $f = aA_1 \dot{\gamma}^2$.

Если кристаллизация происходит во время течения, сдвигу подвергается только расплав, и реальная скорость сдвига $\dot{\gamma}'$ равна

$$\dot{\gamma}' = \dot{\gamma}/(1 - \alpha)^{1/3} \quad (19)$$

Определим \tilde{N}_γ , полную плотность ядер, генерируемых течением во всем объеме, следующим образом:

$$\frac{d\tilde{N}_\gamma}{dt} = a\dot{\gamma}'(A_1 \dot{\gamma}' - \tilde{N}_\gamma) \quad (20)$$

Плотность ядер, генерируемых течением в расплаве, тогда равна

$$N_\gamma = (1 - \alpha) \tilde{N}_\gamma \quad (21)$$

Вероятность активации ядер также растет при наличии течения. Полная вероятность представляет собой сумму статической компоненты q_{st} , которая является функцией температуры (см. выше), и динамической компоненты q_{flow} :

$$q = q_{st} + q_{flow} \quad (22)$$

Здесь q_{flow} дается формулой

$$q_{flow} = q_2(1 - \exp(-q_3 \dot{\gamma})) \quad (23)$$

В качестве первого приближения предполагается, что коэффициент q_2 является линейной функцией скорости сдвигового течения

$$q_2 = q_{02} \dot{\gamma}, \quad (24)$$

и q_3 – константа.

Наконец, система дифференциальных уравнений (5), (6б), (7)–(11) заменяется новой, которая учитывает влияние течения введением дополнительной переменной N_γ и динамической компонентой частоты активации q_{flow} :

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & -N \left(q + \frac{1}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dt} \right) + \\ & + (1 - \alpha) \frac{dN_0(T)}{dT} \frac{dT}{dt} + \frac{dN_\gamma}{dt} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = 4\pi(1 - \alpha)G(F^2 \tilde{N}_a - 2FP + Q) \quad (26)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = qN \quad (27)$$

$$\frac{d\tilde{N}_a}{dt} = \frac{qN}{1-\alpha} \quad (28)$$

$$\frac{dF}{dt} = G \quad (29)$$

$$\frac{dP}{dt} = F \frac{qN}{1-\alpha} \quad (30)$$

$$\frac{dQ}{dt} = F^2 \frac{qN}{1-\alpha} \quad (31)$$

Рассматриваются два случая: кристаллизация происходит после течения (32а) или во время него (32б):

$$\frac{dN_\gamma}{dt} = a\dot{\gamma}(A_1\dot{\gamma} - N_\gamma) \quad (32a)$$

$$\frac{dN_\gamma}{dt} = a\dot{\gamma}\left((1-\alpha)^{1/3}A_1\dot{\gamma} - \frac{N_\gamma}{(1-\alpha)^{1/3}}\right) - \frac{N_\gamma}{(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dt} \quad (32b)$$

Начальные условия при $t = 0$ имеют вид

$$\begin{aligned} N(0) &= N_0, \\ \alpha(0) &= N_a(0) = \tilde{N}_a(0) = F(0) = \\ &= P(0) = Q(0) = N_\gamma(0) = 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Формулировка математических соотношений для морфологии типа “шиш-кебаб”

Аналогично случаю сферолитной морфологии сначала введем понятия текущего и полного объема закристаллизовавшегося материала – κ и $\tilde{\kappa}$ соответственно. Они связаны соотношением

$$\frac{d\kappa}{dt} = (1-\alpha) \frac{d\tilde{\kappa}}{dt}, \quad (34)$$

где $\alpha(t)$ – полный объем закристаллизовавшегося полимера.

Структуру типа “шиш-кебаб” моделировали цилиндрами бесконечной длины. Таким образом, не учитывается рост в направлении оси цилиндра, и скорость роста H рассматривается только для

радиального направления. Уравнение для баланса числа ядер в ориентированной структуре имеет вид

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{dM_a}{dt} - \frac{dM_c}{dt} + \frac{dM_\gamma}{dt} \quad (35)$$

Здесь M, M_a, M_c, M_γ – плотность потенциальных, активированных, абсорбированных и генерированных (сдвиговым течением) зародышей соответственно. Потенциальные зародыши исчезают вследствие активации и абсорбции, новые генерируются течением.

Таким же образом, как и выше, можно определить систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -M\left(q + \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt}\right) + \\ &+ b\dot{\gamma}\left((1-\alpha)^{1/3}B_1\dot{\gamma} - \frac{M}{(1-\alpha)^{1/3}}\right) - \frac{M}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\frac{d\kappa}{dt} = 2\pi(1-\alpha)H(R\tilde{M}_a - S) \quad (37)$$

$$\frac{dM_a}{dt} = wM \quad (38)$$

$$\frac{d\tilde{M}_a}{dt} = \frac{wM}{1-\alpha} \quad (39)$$

$$\frac{dR}{dt} = H \quad (40)$$

$$\frac{dS}{dt} = R \frac{wM}{1-\alpha} \quad (41)$$

(w – частота активации ядер).

Начальные условия при $t = 0$ имеют вид

$$\begin{aligned} M(0) &= M_0, \\ \kappa(0) &= M_a(0) = \tilde{M}_a(0) = R(0) = S(0) = 0 \end{aligned} \quad (42)$$

Как и F, P и Q, R и S – это вспомогательные функции; R – интегральная функция радиальной скорости роста H ; S – интеграл произведения R и $d\tilde{M}_a/dt$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотактический ПП марки 3250 MR1 был получен от компании “АТОФИНА”. Это материал, предназначенный для литья под давлением, имеет следующие молекулярные параметры: $M_n = 4.25 \times 10^4$, $M_w = 2.13 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 5$.

Стационарная кристаллизация (отсутствие течения)

Для проверки справедливости представленных выше общих уравнений [17] в двумерном случае использовали условия стационарности. С помощью ультрамикротомы из шариков полимера вырезали слои толщиной 5 мкм. Каждый слой помещали на оптическое предметное стекло, расплавляли и затем проводили кристаллизацию в изотермических условиях или при постоянной скорости охлаждения на высокотемпературной стадии. Расплавленный образец выдерживали при 210°C в течение 5 мин, затем охлаждали со скоростью 10 К/мин до температуры кристаллизации при изотермической кристаллизации или при различных скоростях охлаждения до окончания кристаллизации при неизотермической кристаллизации. Температура кристаллизации равнялась 116, 119, 122, 125, 127 или 132°C; скорость охлаждения 1, 3 или 10 К/мин.

Процесс кристаллизации наблюдали в оптическом микроскопе через скрещенные поляризаторы. Результаты получали с помощью программы анализа изображений. Можно было измерять деполяризацию света в каждом изображении и, используя масштабный фактор, получать долю закристаллизовавшегося материала α . На том же изображении можно подсчитать число центров сферолитов, т.е. число активированных зародышей в зоне наблюдения, и измерить изменение радиуса сферолитов со временем, т.е. скорость радиального роста.

Кристаллизация, инициированная течением

Образцы для экспериментов, в которых исследовали кристаллизацию в условиях наложенного сдвигового течения, вырезали из пленок, приготовленных при высокой температуре (длина 50, ширина 10, толщина ~0.2 мм). Эти эксперименты проводили при постоянной температуре (132°C), продолжительность сдвигового течения 2 с. Для

обеспечения и контроля температурных и механических условий использовали два прибора: модифицированный прибор “Mettler FP52”, укомплектованный высокотемпературной ячейкой со скользящей пластиной [18], для скоростей сдвига 2.5, 5 и 10 с⁻¹; ячейка с двумя пластинами (“Linkam CSS 450”) для скорости сдвига 20, 50, 75, 100, 150 с⁻¹; зона наблюдения расположена в 7.5 мм от центра.

Как упоминалось выше, степень кристаллизации вычисляли из результатов измерений интенсивности деполяризованного света. Также определяли изменение числа сферолитов для скорости сдвига 2.5, 5, 10 и 20 с⁻¹.

ОБРАТНЫЙ МЕТОД ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА

Обратный метод генетического алгоритма заключается в стохастической оптимизации, основанной на механизме естественного отбора (“теория выживания Дарвина”). Вектор решения представляется в виде особи, которая является двоичной строкой с числом битов, соответствующим числу хромосом. Несколько особей образуют популяцию. Начало отвечает условию случайной популяции, затем каждая особь оценивается с помощью функции оптимизации Q . Новая популяция формируется из лучших особей с использованием трех операторов эволюции: отбора, скрещивания и мутации. Условием остановки может быть число поколений или желаемая точность. В данной работе использовали генетический алгоритм, разработанный Carroll [19]. Схема решения представлена на рис. 1. В самом общем случае вектор решения состоит из 15 оптимизируемых параметров:

$$Z = [N_{00}, N_{01}, q_0, q_1, q_{02}, q_3, G_0, G_1, M_0, w, H, A_1, a, B_1, b] \quad (43)$$

Здесь $N_{00}, N_{01}, q_0, q_1, G_0, G_1$ – параметры неизотермической стационарной кристаллизации в сферолитную морфологию; q_{02}, q_3, A_1, a – параметры индуцированной течением кристаллизации в сферолитную морфологию; M_0, w, H, B_1, b – параметры индуцированной течением кристаллизации в морфологию типа “шиш-кебаб”.

Оптимизация основана на экспериментальных наблюдениях доли закристаллизовавшегося рас-

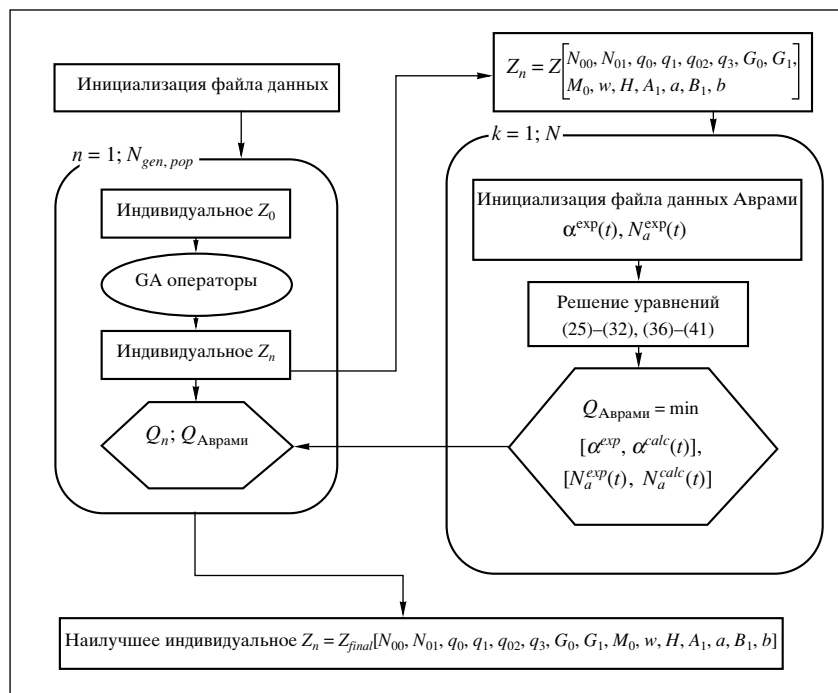


Рис. 1. Схема работы генетического алгоритма.

плава и числа единиц морфологических структур, созданных в стационарных условиях и при течении. Результаты численных расчетов, полученные решением уравнений (25)–(32) и (36)–(41), сравниваются с экспериментальными данными. Функция оптимизации Q определяется следующим способом:

$$Q_{total} = Q_{\alpha} + Q_{N_a}, \quad (44)$$

где Q_{α} и Q_{N_a} – средние квадратические ошибки для доли закристаллизовавшегося полимера и числа сферолитов соответственно:

$$Q_{\alpha} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{DF}} \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta\alpha_{ik}^{exp, calc})^2}{n} \right)}{n_{DF}}} \quad (45)$$

$$Q_{N_a} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{DF}} \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta N_{a_{ik}}^{exp, calc})^2}{n} \right)}{n_{DF}}} \quad (46)$$

$$(\Delta\alpha_{ik}^{exp, calc})^2 = (\alpha_{ik}^{exp} - \alpha_{ik}^{calc})^2 \quad (47)$$

$$(\Delta N_{a_{ik}}^{exp, calc})^2 = (N_{a_{ik}}^{exp} - N_{a_{ik}}^{calc})^2 / \max(N_{a_{ik}}^{exp}, N_{a_{ik}}^{calc})^2 \quad (48)$$

α_{ik}^{exp} , α_{ik}^{calc} – экспериментальные и расчетные значения доли закристаллизовавшегося полимера для файла данных k на интервале $n_i[1, n]$; $N_{a_{ik}}^{exp}$, $N_{a_{ik}}^{calc}$ – экспериментальные и расчетные значения числа элементов морфологии для файла данных k на интервале $n_i[1, n]$; n – число интервалов и n_{DF} – число файлов данных.

ВВЕДЕНИЕ УРАВНЕНИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОГРАММУ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Уравнения модели кристаллизации были введены в Rem3D® – программу трехмерного расчета литья под давлением, разработанную в SEMEF. На рис. 2 показано, на каком этапе вводится кинетика кристаллизации. Подстановка модели равновесной кристаллизации в программное обеспечение для трехмерных расчетов литья под давле-

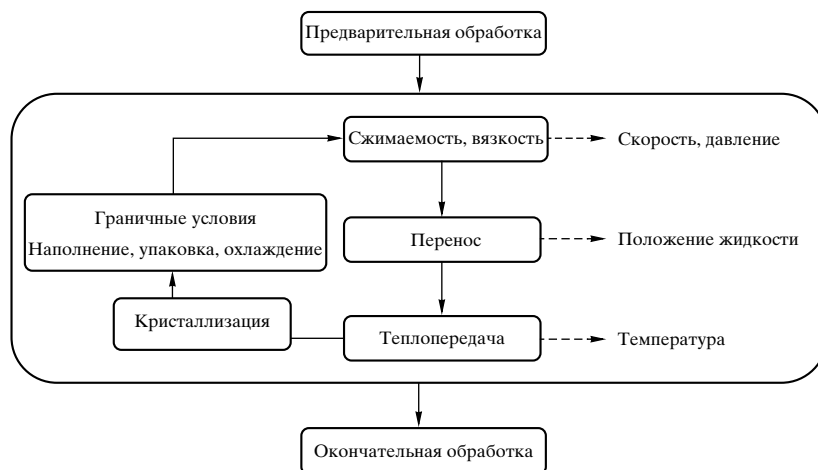


Рис. 2. Схема алгоритма программы Rem3D® и введение в нее уравнений кристаллизации.

нием была рассмотрена в работах [1–3]. Это позволило оценить реальность процесса кристаллизации в сложных условиях формования и проиллюстрировать чувствительность полученных результатов к значениям параметров, найденных обратным методом генетического алгоритма. В данной работе основное внимание уделяется обобщению модели на случай кристаллизации, индуцированной течением.

Кинетика кристаллизации определяется системой нелинейных уравнений

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla y = f(y, t), \quad (49)$$

где \mathbf{v} – поле скоростей и

$$y = [N, \beta, N_a, \tilde{N}_a, F, P, Q, M, \kappa, M_a, \tilde{M}_a, R, S] \quad (50)$$

Введение модели равновесной кристаллизации в расчетный алгоритм делает возможным предсказывать кинетику формирования морфологии твердой фазы на любой стадии процесса литья: заливке, уплотнении, охлаждения. При этом учитывается влияние температуры и сдвигового течения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Стационарная кристаллизация

Для обоснования развиваемого теоретического подхода и обратного метода генетического алгоритма был проведен двумерный эксперимент

по кристаллизации (см. выше и работу [17]). Здесь представлены только наиболее значимые результаты. На рис. 3 показаны описываемые уравнениями (13а)–(13в) зависимости G , N_0 и q от температуры в сравнении со значениями параметров, полученными тремя другими путями: приближенным физическим анализом, т.е. непосредственно из экспериментов [17]; с использованием генетического алгоритма, базируемого на пяти экспериментах на тех же образцах [3]; оптимизацией, основанной на восьми экспериментах на других образцах полимеров [3].

Кинетика кристаллизации в целом и изменение числа кристаллитов могут быть рассчитаны или из приближенного физического анализа, или обратным методом. Эти результаты на рис. 4 и 5 сопоставлены с экспериментальными данными. Как видно, наблюдается хорошее согласие между экспериментом и результатами численного анализа. При этом была продемонстрирована работоспособность генетического алгоритма.

Индукцированная течением кристаллизация с образованием сферолитной морфологии

Эксперименты позволяют получить dN_γ/dt как функцию времени для разных скоростей сдвига (рис. 6). Тем же способом находится зависимость частоты активации от скорости сдвига. Из этих данных и результатов, полученных при стационарных условиях, можно определить набор параметров A_1 , a , q_{02} , q_3 для индуцированной течением кристаллизации и N_{00} , q_0 , G_0 для стационарной кристаллизации в изотермических условиях.

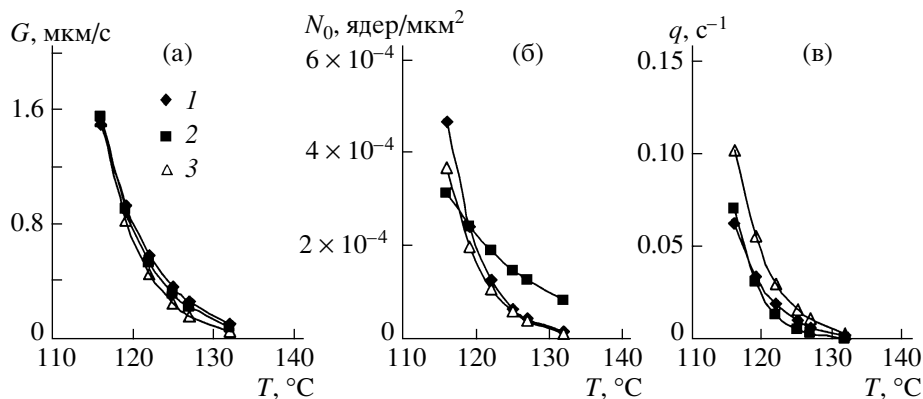


Рис. 3. Температурные зависимости скорости нуклеации (а) и параметров роста, N_0 (б) и q (в), полученные методами генетического алгоритма GA_exp_5 (1) и GA_exp_8 (2), и приближенным физическим анализом АРА (3).

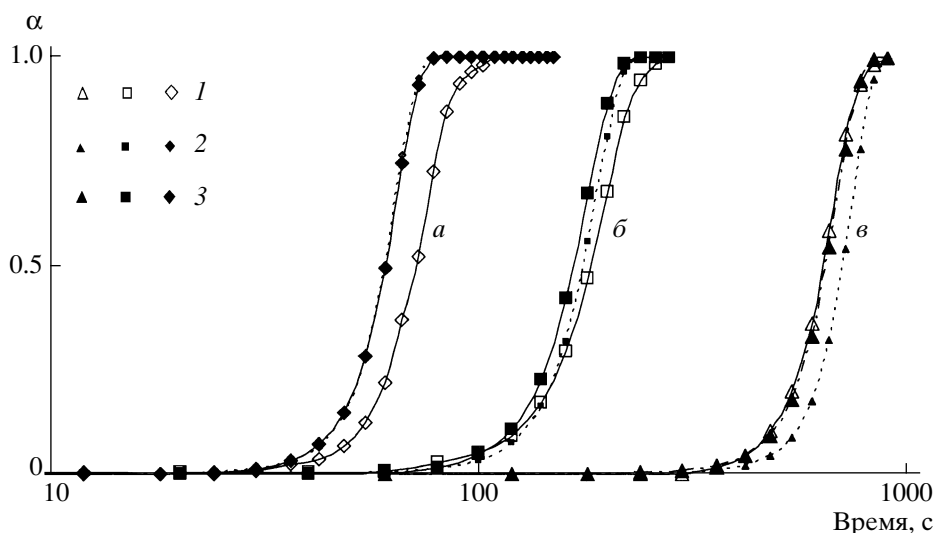


Рис. 4. Сравнение эволюции кристаллизовавшейся на поверхности доли полимера α , полученные из эксперимента (1), приближенного физического анализа (2) и метода генетического алгоритма (3) для случая GA_exp_5. Скорость охлаждения 10 (а), 3 (б) и 1 град/мин (в).

Затем вычисляли и сравнивали с экспериментом долю закристаллизовавшегося материала и число сферолитов (рис. 7, 8). Что касается содержания трансформировавшегося полимера (рис. 7), то лучшее согласие с экспериментом наблюдается для высоких скоростей сдвига, когда мало полное время кристаллизации. Среднеквадратичная ошибка не превосходила 12%; для скорости 5 с^{-1} она равнялась 6.71%. Это позволяет сделать вывод, что модель способна предсказывать общую кинетику кристаллизации при течении с достаточной точностью. Согласие между вычисленным и найденным экспериментально числом сфе-

ролитов менее удовлетворительно – средняя квадратичная ошибка достигает 25%.

Индукционная течением кристаллизация, приводящая к одновременному образованию сферолитной морфологии и морфологии вида “иши-кеаб”

Определение параметров такой совместной морфологии является сложной задачей по нескольким причинам: двойная кинетика проявляется при высоких скоростях сдвига, для которых количественные данные для совместной эволюции сферолитной и ориентированной структур недоступны; модель двойной кристаллизации

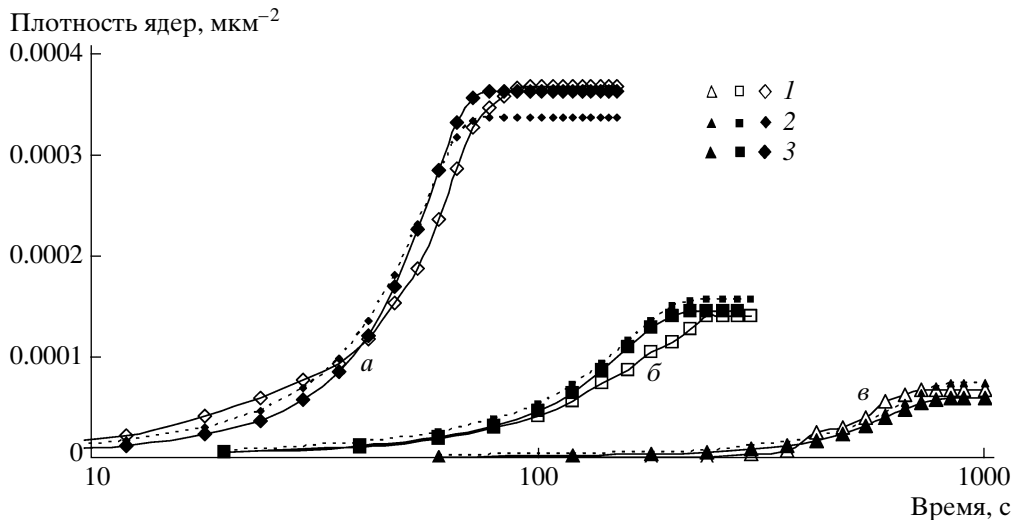


Рис. 5. Сравнение эволюции числа сферолитов на единицу площади, полученных из эксперимента (1), приближенного физического анализа (2) и методом генетического алгоритма (3) для случая GA_exp_5. Скорость охлаждения 10 (а), 3 (б) и 1 град/мин (в).

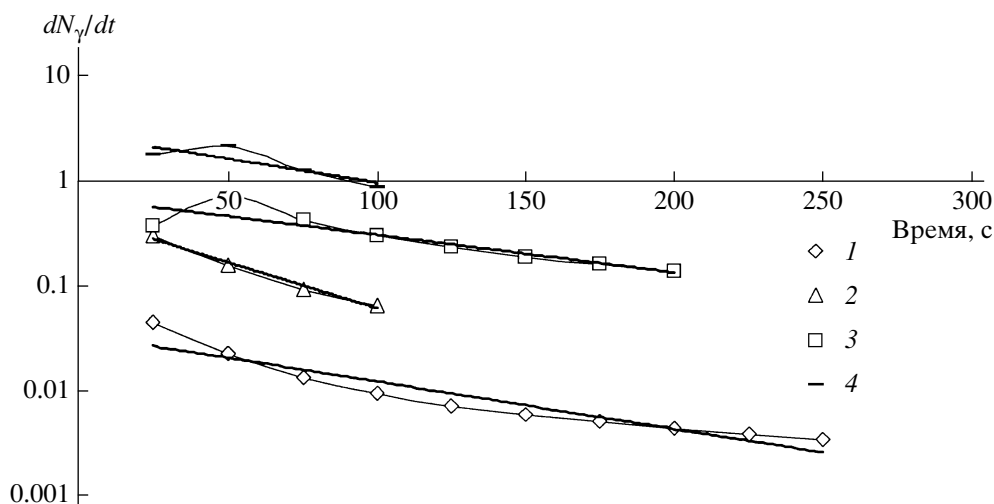


Рис. 6. Скорость образования ядер, генерированных течением, как функция времени для скорости сдвига 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 с⁻¹ (4).

требует определения по меньшей мере еще четырех дополнительных параметров: w , H , B_1 , b .

Приблизительные параметры индуцированной течением двухфазной кристаллизации были определены из трех экспериментов при скоростях сдвига 75, 100 и 150 с⁻¹. Оптимизация базировалась только на анализе эволюции полного объема закристаллизовавшегося полимера α (уравнение (14)). Параметры, характеризующие стационарную кристаллизацию (N_{00} , q_0 , G_0) и кристаллизацию в сферолитную морфологию (A_1 , a ,

q_{02} , q_3), брали из предыдущего анализа, так что приходилось оптимизировать только четыре параметра (w , H , B_1 , b), характеризующих ориентированную структуру.

На рис. 9 представлены численные и экспериментальные результаты по эволюции доли трансформировавшегося материала для разных скоростей сдвига. Прежде всего отметим, что в эксперименте превращение происходит быстрее, чем рассчитанное. Это можно объяснить тем, что не учитывалось влияние течения на частоту актива-

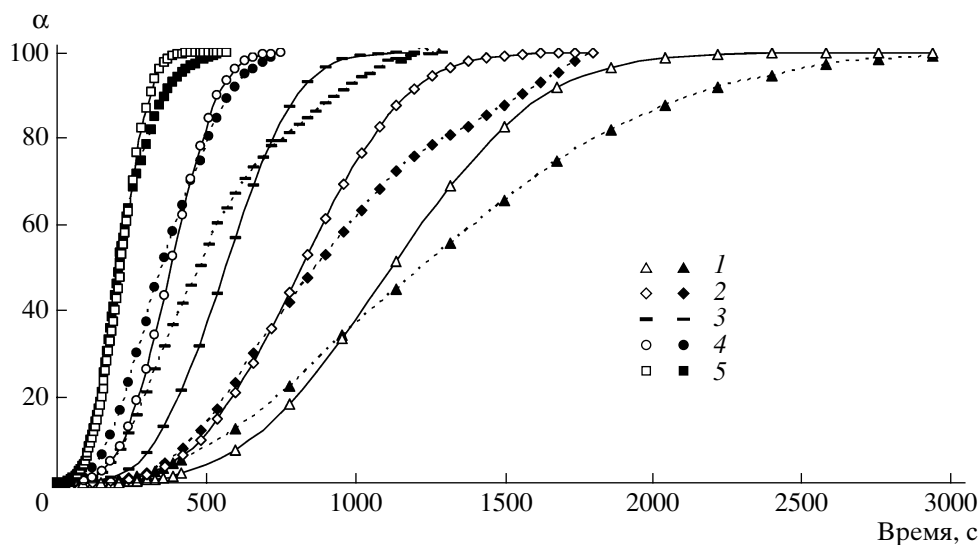


Рис. 7. Экспериментальные (штриховые кривые) и численные (сплошные) оценки закристаллизовавшейся доли полимера α для скорости сдвига 2.5 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 50 c^{-1} (5).

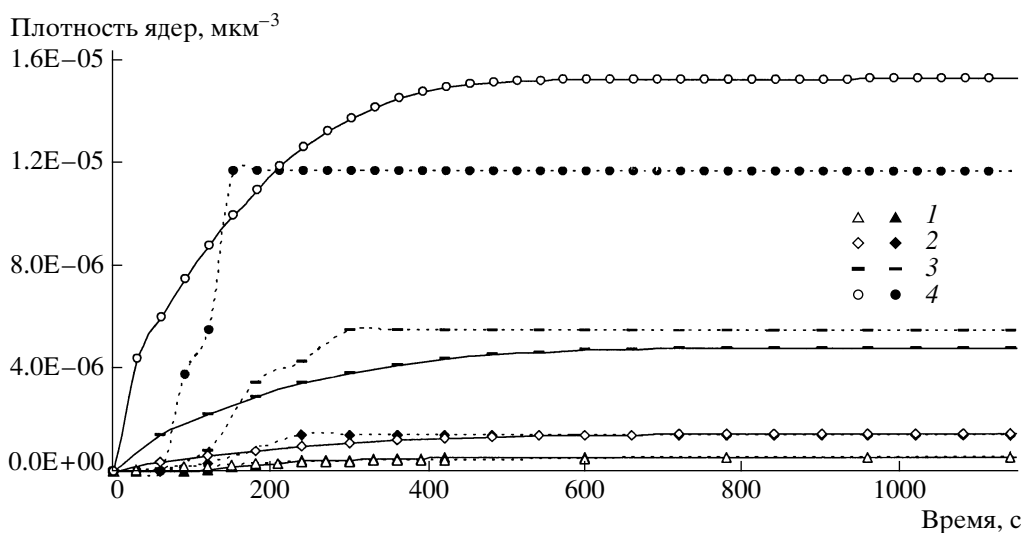


Рис. 8. Экспериментальные (штриховые кривые) и численные (сплошные) оценки плотности сферолитов N для скорости сдвига 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 c^{-1} (4).

ции для ориентированной структуры. Эксперименты показывают, что превращение происходит медленнее в конце процесса, поскольку для изучения роли высоких скоростей были использованы более тонкие образцы (~30 мкм при 150 c^{-1}). Следовательно, условия трехмерного эксперимента не соблюдались в полной мере. Численно рост элементов структуры рассматривали как трехмерный, что ускоряло кинетику превращения. Средние квадратичные ошибки составляли

12.34, 6.46 и 19.31% для скорости сдвига 75, 100 и 150 c^{-1} соответственно.

Распределение сферолитной, ориентированной и полной объемных долей закристаллизовавшегося материала для скорости сдвига 75 c^{-1} показано на рис. 10. Вклад сферолитной и ориентированной фракций составляет 20 и 80% соответственно, что достаточно разумно для указанной скорости сдвига.

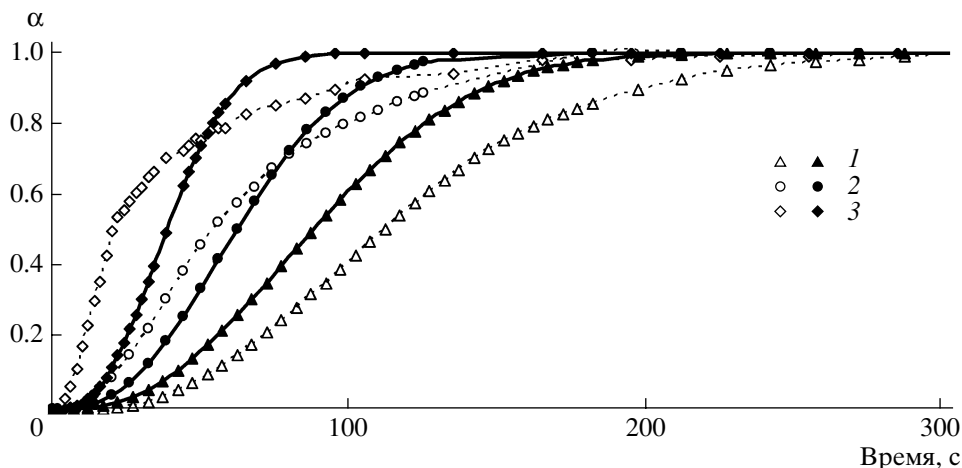


Рис. 9. Экспериментальные (штриховые кривые) и численные (сплошные) оценки полной доли закристаллизовавшегося полимера α в присутствии как сферолитной, так и морфологии “шиш-кебаб”. Скорость сдвига 75 (1), 100 (2) и 150 с^{-1} (3).

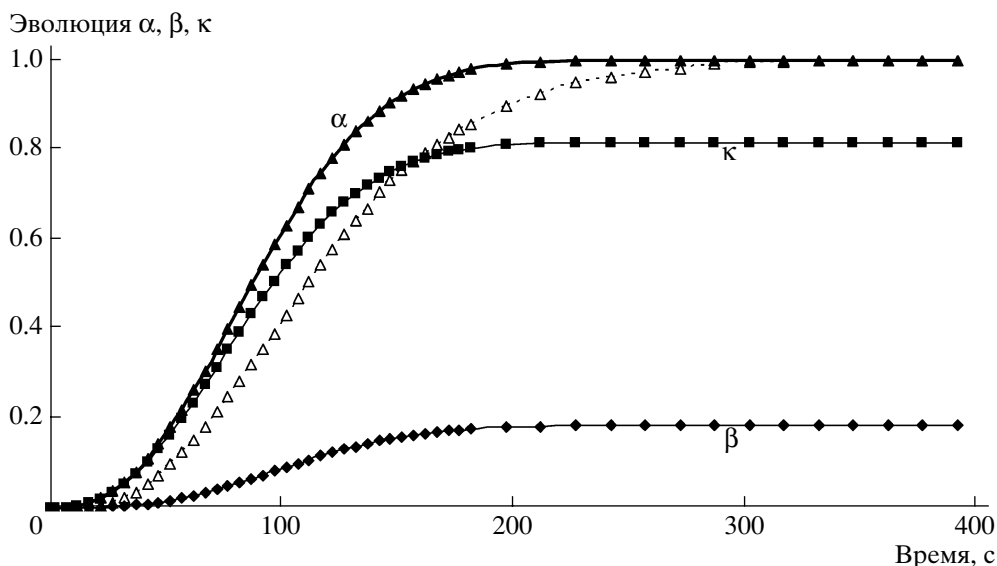


Рис. 10. Распределение долей кристаллизовавшегося полимера для скорости сдвига 75 с^{-1} : β – сферолиты, κ – структура “шиш-кебаб”, α – полная доля. Светлые треугольники – экспериментальные данные.

Численное моделирование

Для иллюстрации результатов численного моделирования рассмотрим трехмерный тест: поток в трубе. На рис. 11 показана эволюция трех фракций закристаллизовавшегося материала: сферолитной, типа “шиш-кебаб” и полной. Время расчета заняло порядка одних суток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье рассмотрены этапы разработки и введения в расчеты кристаллизации полиме-

ра при литье под давлением. На первом этапе из общего уравнения Колмогорова–Аврами–Эванс для описания полной кинетики с дополнительными предположениями о нуклеации была выведена система уравнений для стационарной кристаллизации. Затем она была распространена на случай индуцированной течением кристаллизации со все более сложными условиями: кристаллизация после течения или во время него; образование сферолитной, типа “шиш-кебаб” или смешанной морфологии.

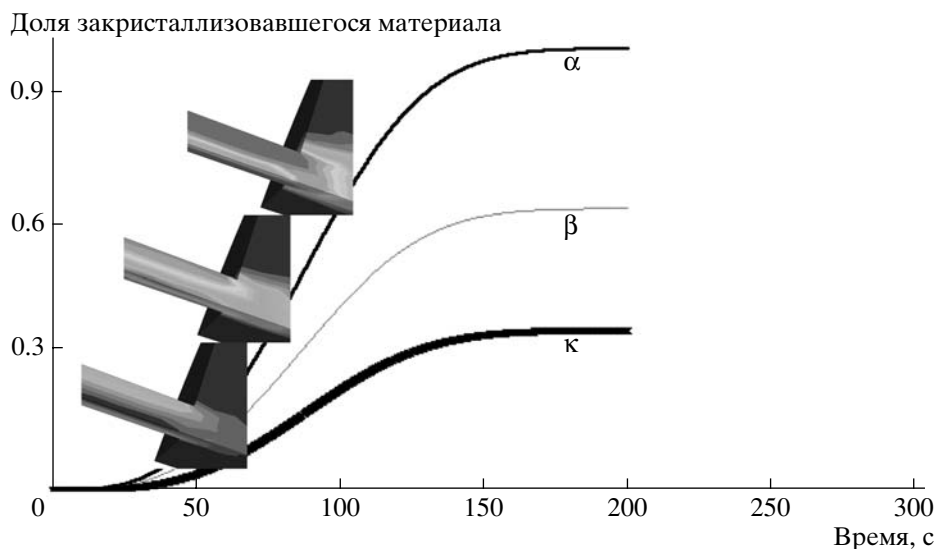


Рис. 11. Эволюция во времени доли сферолитов β , структуры “шиш-кебаб” κ и полной доли кристаллической фазы α в условиях течения в трубе.

Значения необходимых физических параметров получены в специальных экспериментах в стационарных условиях или при течении. Затем они были оптимизированы с помощью обратного метода генетического алгоритма. Оптимизированные значения использованы для расчета эволюции доли закристаллизовавшегося полимера и числа сферолитов. Результаты расчетов сравнивали с экспериментом. Для стационарных условий согласие было удовлетворительным, что служило подтверждением справедливости развиваемого подхода. Соответствие также было хорошим для полной кинетики индуцированной течением кристаллизации с образованием сферолитной морфологии. В других случаях наблюдали более серьезные расхождения.

Полученные результаты показывают, что необходимы дальнейшие усовершенствования модели как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения. Некоторые из них уже были рассмотрены. Например, представляется важным определение N_0 , q и G при более низких температурах, поскольку компьютерные расчеты по уравнению (13) прерывались при 106°C. Для формулировки законов индуцированной течением кристаллизации в первом приближении использована скорость сдвига. Однако предпочтительнее выбрать другие, более значимые па-

раметры, например удельную работу деформирования [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smirnova J., Silva L., Monasse B., Chenot J.L., Haudin J.M. // Int. Polym. Proc. 2005. V. 20. № 2. P. 178.
2. Smirnova J., Silva L., Monasse B., Haudin J.M., Chenot J.L. // Int. J. Form. Proc. 2005. V. 8. P. 219.
3. Smirnova J., Silva L., Monasse B., Haudin J.M., Chenot J.L. // Eng. Comput. (in press).
4. Kolmogoroff A.N. // Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Math. 1937. V. 1. P. 355.
5. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1103.
6. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 212.
7. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 177.
8. Evans U.R. // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 365.
9. Nakamura K., Watanabe T., Katayama K., Amano T. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 1077.
10. Ozawa T. // Polymer. 1971. V. 12. P. 150.
11. Billon N., Barq P., Haudin J.M. // Int. Polym. Process. 1991. V. 6. P. 348.
12. Kennedy P.K., Zheng R. // Proc. Int. Symp. on Polymer Crystallization and Structure Formation in Processing. Linz, Austria, 2003.

13. Schneider W., Köppl A., Berger J. // *Int. Polym. Process.* 1988. V. 3. P. 151.
14. Haudin J.M., Chenot J.L. // *Int. Polym. Process.* 2004. V. 19. P. 267.
15. Haudin J.M., Monasse B. // *Structure Development during Polymer Processing*. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer, 2000. P. 47.
16. Zuidema H., Peters G.W.M., Meijer H.E.H. // *Macromol. Theory Simul.* 2001. V. 10. P. 447.
17. Monasse B., Smirnova J., Haudin J.M., Chenot J.L. // *Int. Polym. Process.* 2004. V. 19. P. 275.
18. Monasse B. // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. P. 5002.
19. Carroll D.L. FORTRAN Genetic Algorithm Front-End Driver Code. <http://cuaerospace.com/ga>.
20. Janeschitz-Kriegl H. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 4448.

Modeling of Structure Development during Polymer Processing

J.-M. Haudin, J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, and J.-L. Chenot

Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207, F-06904 Sophia Antipolis, France

e-mail: jean-marc.haudin@ensmp.fr (Jean-Mark Haudin).

Abstract—The general context of this paper is introduction of a crystallization model into 3D software dedicated to a thermomechanical description of the injection-molding process. From the Kolmogoroff–Avrami–Evans equation for overall kinetics and from additional assumptions on nucleation, a system of differential equations is derived for quiescent crystallization and extended to flow-induced crystallization. The experiments done to identify the relevant crystallization parameters are then described, and the values of these parameters are optimized using the Genetic Algorithm inverse method. To check the validity of the theoretical model and the accuracy of our experimental characterization, the curves calculated for the evolutions of the transformed volume fraction and of the number of spherulites are compared to the experimental ones. Finally, the crystallization model is implemented in the Rem3D[®] code and some typical calculations are presented.

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОФОРМОВАНИЕ ЛИСТОВ ИЗ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТЫ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2008 г. А. Makradi*, S. Ahzi*, S. Belouettar**, D. Ruch**

*University Louis Pasteur, Institut de Mécanique des fluides et des Solides UMR 7507

2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

**LTI, Research Center Henry Tudor

70 Rue de Luxembourg, L-4221 Esch-sur-Alzette, Luxembourg

Предложена микромеханическая упруговязкопластическая модель процесса термоформования частично кристаллических полимеров, учитывающая зависимость свойств материала от температуры и скорости деформирования. Во время термоформования температура в листе пластика поддерживается постоянной, и ее изменение возникает только из-за адиабатического нагрева. Моделирование проведено для изотактического ПП методом конечных элементов. Толщина листа, ориентация молекул полимера и его степень кристалличности сильно зависят от температуры проведения процесса и геометрии формы для прессования. Также учтена аморфизация полимера при формовании.

ВВЕДЕНИЕ

Упрощенная схема процесса термоформования полимеров под давлением представлена на рис. 1. Процесс включает нагрев излучением и последующее вдавливание в форму тонкого листа пластика выше температуры его размягчения. Затем нагрев прекращают, и лист деформируют в пресс-форме. Давление либо прикладывают извне к верхней стороне листа, либо откачивают воздух из пространства между листом и пресс-формой. Перед снятием давления происходит “замораживание” –

полимер охлаждают ниже температуры стеклования для сохранения окончательной геометрии изделия и фиксации молекулярной структуры, сформировавшихся на горячей стадии деформирования. На поведение материалов в процессе термоформования сильно влияют уровень создаваемых напряжений, скорость их изменения и температура [1]. Для улучшения качества изделий эти факторы необходимо контролировать.

Модель термоформования полимерных материалов была предложена Aus Der Wiesche [2] с



Рис. 1. Схема процесса термоформования полимеров под давлением.

E-mail: makradi@imfs.u-strasbg.fr (Ahmed Makradi).

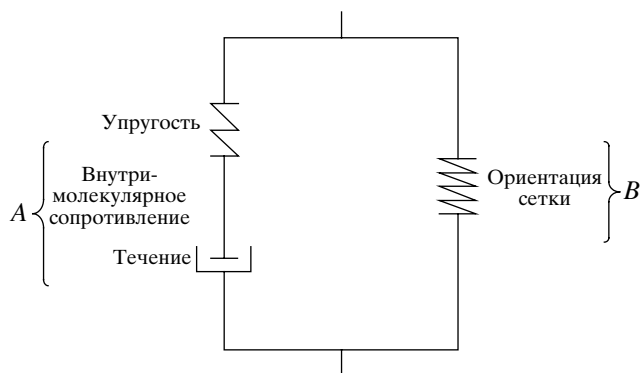


Рис. 2. Схематическое разделение полного сопротивления деформированию на внутримолекулярную и сеточную части.

учетом вязкоупругих определяющих соотношений. Warbu и соавторы [3] рассмотрели определяющие соотношения, в которых величины, входящие в модель, принимались не зависящими ни от температуры, ни от скорости деформации. Значения параметров модели получали из экспериментальных кривых напряжение–деформация при постоянной скорости деформации и температуре. Schmidt и соавторы [4] разработали трехмерный численный метод для моделирования и экспериментальную установку для измерения температуры листа полимера на стадии нагрева. Трехмерная микромеханическая упруговязкопластическая модель процесса термоформования аморфных полимеров была разработана Makradi с соавторами [5]. Они показали, что механические характеристики конечного изделия существенно зависят от температуры процесса и профиля приложенного давления.

Цель настоящей работы – моделирование термоформования частично кристаллических полимеров. Различные микромеханические процессы, учитываемые в этой модели, базируются на экспериментальных данных по пластическому деформированию изотактического ПП [6–8]. В недеформированном состоянии ПП имеет сферолитную морфологию без преимущественной ориентации цепей. Сферолиты состоят из радиально ориентированных кристаллических ламелей, разделенных аморфными областями. Пластическое деформирование ПП при больших степенях вытяжки ведет к разрушению сферолитов и ламелей, что вызывает аморфизацию материала [6–8]. Для моделирования вклада кристаллической фазы в деформационное упрочнение счита-

ется, что оставшиеся кристаллиты препятствует вытяжке и складыванию цепей в аморфной фазе. Аморфизацию моделируют феноменологически для подгонки результатов к имеющимся экспериментальным данным [6–8].

Модель учитывает зависимость характера микромеханических процессов от температуры и скорости деформации. В предыдущей работе температуру процесса принимали постоянной и однородной, но допускали ее изменение из-за адиабатического нагрева. Пластичность полимера моделировали с помощью процедуры осреднения. Вклад от обеих фаз усредняли, и материал рассматривался как однородный континуум. Предложенную модель рассчитывали при помощи коммерческого программного обеспечения Abaqus [9].

ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Введем обозначения: \mathbf{F} – градиент тензора деформации, \mathbf{V} – тензор вытяжки, \mathbf{R} – тензор поворота, \mathbf{L} – тензор градиента скорости, \mathbf{D} – тензор скорости деформирования, \mathbf{W} – тензор спина, \mathbf{T} – тензор напряжений Коши, θ – абсолютная температура, τ – эффективное напряжение сдвига.

Трехмерные определяющие соотношения для больших деформаций базируются на работе Воусе с соавторами [10] и Makradi с соавторами [11, 12]. Вариант модели, используемый для описания деформационного поведения полимера (рис. 2), учитывает внутримолекулярное сопротивление A , действующее параллельно с сопротивлением полимерной сетки B . Полный градиент приложенной деформации \mathbf{F} равен внутримолекулярному \mathbf{F}_A и сеточному \mathbf{F}_B градиентам деформации:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_A = \mathbf{F}_B \quad (1)$$

Полный тензор напряжений Коши \mathbf{T} представляет собой сумму внутримолекулярных \mathbf{T}_A и сеточных \mathbf{T}_B напряжений Коши

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_A + \mathbf{T}_B \quad (2)$$

Сеточные напряжения: сопротивление B

Ориентация макромолекул полимера при больших деформациях вызывает появление внутренних напряжений в сетке зацеплений. Эти на-

пряжения представляют собой меру сопротивления пластическому течению из-за ориентации цепей. В настоящей работе сеточные напряжения моделировали моделью высокоэластичности Arruda и Boyce [13], в которой связь между вытяжкой и напряжениями задается выражением

$$\mathbf{T}_B = \frac{1}{J_B} C_R \frac{\sqrt{N}}{\bar{\lambda}} l^{-1} \left(\frac{\bar{\lambda}}{\sqrt{N}} \right) [\bar{\mathbf{B}} - (\bar{\lambda})^2 \mathbf{I}], \quad (3)$$

где $\bar{\mathbf{B}} = \bar{\mathbf{F}}_B (\bar{\mathbf{F}}_B)^T$ и $\bar{\mathbf{F}}_B = (J_B)^{-1/3} \mathbf{F}_B$. Здесь $J_B = \det(\mathbf{F}_B)$ есть изменение объема сетки, l^{-1} – обратная функция Ланжевена, определяемая аппроксимирующей функцией $l^{-1}(x) \approx x(3 - x^2)/(1 - x^2)$ [14], C_R – модуль высокоэластичности, $\sqrt{N} = \lambda_{locking}$ – предельная степень вытяжки. При моделировании считали, что кристаллиты ограничивают вытяжку полимерных цепей в аморфной фазе ПП. Аморфизация приводит к увеличению деформации перед деформационным упрочнением. Предполагается, что N возрастает с уменьшением степени кристалличности ϕ по закону

$$N(\phi) = N_0(\theta) \left(\frac{\phi_0}{\phi} + 1 \right) \quad (4)$$

(ϕ_0 – исходная степень кристалличности полимера). Температурная зависимость $N(\phi)$ выражается через $N_0(\theta)$ по соотношению [15]

$$N_0(\theta) = N_A + b\theta \quad (5)$$

Параметры материала N_A и b приведены в табл. 1. Эффективная вытяжка каждой цепи сетки $\bar{\lambda}$ (уравнение (3)) определяется как среднее квадратичное из приложенных к сетке деформаций

$$\bar{\lambda} = [(1/3)\text{tr}(\bar{\mathbf{B}})]^{1/2} \quad (6)$$

Внутримолекулярное сопротивление A

Внутримолекулярное сопротивление включает в себя вклады от аморфной и кристаллической фаз полимера. Деформационный отклик состоит из начального упругого процесса и последующего течения. Моделью такой отклик можно представить как пружину в последовательности вязких элементов. Значит, деформацию аморфной фазы можно разложить на упругую \mathbf{F}_A^e и термопласти-

Таблица 1. Параметры модели

Параметр	Уравнение	Значение
ϕ_0	(4)	0.52
N_A	(5)	0.4
b, K^{-1}	(5)	0.0047
$\dot{\gamma}_0, \text{c}^{-1}$	(10)	1.75×10^6
ϕ_∞	(13)	0.92
$\dot{\epsilon}_{ref}, \text{c}^{-1}$	(14)	0.45
m	(14)	3
ζ	(14)	0.1
D_{av}, C°	(15)	60
$\theta_{max}, \text{C}^\circ$	(15)	65
K_{max}	(15)	0.55
$\theta_{ref}, \text{C}^\circ$	(18)	25
$m_E, \text{МПа/К}$	(18)	4

ческую \mathbf{F}_A^{thp} компоненты в виде мультипликативного представления градиента деформаций внутримолекулярного сопротивления \mathbf{F}_A :

$$\mathbf{F}_A^e = \mathbf{V}_A^e \mathbf{R}_A^e \quad (7)$$

Здесь \mathbf{V}_A^e – тензор упругой вытяжки, \mathbf{R}_A^e – тензор упругого поворота.

Уравнение для напряжений

Напряжения Коши задаются соотношением

$$\mathbf{T}_A = \frac{1}{J_A} \mathfrak{S}^e [\ln(\mathbf{V}_A^e)], \quad (8)$$

где $J_A = \det(\mathbf{F}_A^e)$ – изменение объема, \mathfrak{S}^e – тензор четвертого порядка средних значений жесткости, $\ln(\mathbf{V}_A^e)$ – деформация по Генки. Здесь предполагается, что упругость изотропна, и сдвиговые модули кристаллической фазы выбирались в 5 раз большими, чем аморфной фазы. Для вычисления тензора четвертого порядка \mathfrak{S}^e применяли метод самосогласования [16].

Эволюционное уравнение для \mathbf{F}_A^{thp} : закон течения

Используя определение градиента скорости, изменение \mathbf{F}_A^{thp} во времени можно записать как

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{F}}_A^{thp} = \mathbf{L}_A^{thp} \mathbf{F}_A^{thp} \\ \mathbf{L}_A^{thp} = \mathbf{W}_A^{thp} + \mathbf{D}_A^{thp} \\ \mathbf{W}_A^{thp} = 0, \quad \mathbf{D}_A^{thp} = \mathbf{D}^p + \beta(\theta)\dot{\theta}\mathbf{I}, \\ \mathbf{D}^p = \frac{\dot{\gamma}_A}{\sqrt{2}\tau_A} \mathbf{T}'_A, \quad \tau_A = \left(\frac{1}{2} \mathbf{T}'_A \mathbf{T}'_A\right)^{1/2}, \end{cases} \quad (9)$$

где $\beta(\theta)$ – зависящий от температуры коэффициент термического расширения. Скорость сдвига при вязком течении $\dot{\gamma}_A$ определяется выражением аррениусовского типа, предложенным Argon [1] и модифицированным Воусе с соавторами [10, 17]. Заметим, что кристаллическая фаза предполагается жесткоупругой:

$$\dot{\gamma}_A = \dot{\gamma}_0 \exp\left[\frac{\Delta G(1 - \tau_A/s)}{k\theta}\right] \quad (10)$$

Здесь $\dot{\gamma}_0$ – референтная скорость сдвига, ΔG – энергетический барьер при течении, s – деформационное сопротивление, принятое равным $0.35G_a$, где G_a – упругий модуль сдвига аморфной фазы. Отметим, что в литературе приводятся и другие модели, способные лучше описывать поведение материала, особенно для температур выше T_g и в более широком диапазоне скоростей деформации [15, 18]. Однако для простоты мы будем использовать модифицированную модель Argon, которая достаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами для малых и умеренных скоростей деформации [10–12, 19].

Адиабатический нагрев

При деформировании полимеров выделяется тепло. Баланс энергии в дифференциальной форме можно записать как

$$\rho C_p(\theta)\dot{\theta} - \text{div}(\Gamma(\theta)\text{grad}(\theta)) = \dot{q}, \quad (11)$$

где ρ – плотность, $C_p(\theta)$ – удельная теплоемкость, $\Gamma(\theta)$ – теплопроводность, \dot{q} – скорость выделения тепла, обусловленная только пластическим течением [20]. Она равна $[\text{trace}(\mathbf{T}'\mathbf{D}^p)]$. Предполагается, что работа пластической деформации, связанная с тензором обратных напряжений, запасается в виде свободной энергии вследствие “замороженной” ориентации цепей [21]. При моделировании пренебрегали теплопроводностью и величи-

ну $[\text{trace}(\mathbf{T}'\mathbf{D}^p)]$ аппроксимировали произведением $[\tau_A \dot{\gamma}^p]$. Тогда результирующее уравнение для энергетического баланса принимает вид

$$\dot{\theta} = \frac{\tau_A \dot{\gamma}^p}{\rho C_p(\theta)} \quad (12)$$

Эволюция степени кристалличности

Вводя степень кристалличности ϕ с начальным значением ϕ_0 , можно определить степень аморфизации по формуле

$$\phi = 2\phi_0 - y\phi_\infty, \quad (13)$$

в которой y – степень превращения, а ϕ_∞ определена таким способом, чтобы $(1 - \phi_\infty)$ соответствовала минимальной кристалличности при бесконечной деформации. Скорость превращения описывается феноменологическим выражением, выведенным Doufas с соавторами [22] на основе уравнения Avrami и затем модифицированным Ahzi с соавторами [12] для учета влияния скорости деформирования. Эволюционное уравнение для скорости превращения \dot{y} как функции достигнутых напряжений Коши \mathbf{T} и полного модуля сдвига G_{com} записывается как

$$\begin{aligned} \dot{y} = \frac{dy}{dt} = \frac{\dot{\epsilon}_{eq}}{\dot{\epsilon}_{ref}} m K_{av}(\theta) [-\ln(1 - y)]^{(m-1)/m} (1 - y) \times \\ \times \exp\left(\zeta \frac{\text{tr} \mathbf{T}}{G_{com}}\right), \end{aligned} \quad (14)$$

где m – показатель степени Avrami, ζ – безразмерный параметр, входящий в модель, θ – температура (в °C), $\dot{\epsilon}_{eq}$ – приложенная эквивалентная скорость деформации, $\dot{\epsilon}_{ref}$ – референтная скорость деформации и $K_{av}(\theta)$ – функция, описывающая скорость превращения [20]:

$$K_{av}(\theta) = K_{max} \exp\left(-4 \ln(2) \frac{\theta - \theta_{max}}{D_{av}}\right) c^{-1} \quad (15)$$

Здесь K_{max} , θ_{max} и D_{av} – материальные константы, приведенные в табл. 1. Эволюцию степени превращения y вычисляли на каждом временном шаге расчета с использованием неявной аппроксимации Эйлера: $y_{t+\Delta t} = y_t + \dot{y}_{t+\Delta t} \Delta t$ с $y_{t=0} = \phi_{inf} = \phi_0$.

Свойства материала

Теплоемкость. Теплоемкость $C_p(\theta)$ является функцией степени кристалличности ϕ и абсолютной температуры: $C_p(\theta) = C_c\phi + C_a(1 - \phi)$, где C_c и C_a – теплоемкость кристаллической и аморфной фаз соответственно. Эти параметры представлены как квадратичные функции температуры θ согласно работе [22] следующим образом:

$$C_c(\theta) = C_{c1} + C_{c2}\theta + C_{c3}\theta^2$$

$$\text{и } C_a(\theta) = C_{a1} + C_{a2}\theta + C_{a3}\theta^2 \quad (16)$$

Плотность. Плотность ρ определяется из плотности и кристаллической ρ_c и аморфной ρ_a фаз, которые предполагаются не зависящими от температуры:

$$\rho = \rho_c\phi + \rho_a(1 - \phi) \quad (17)$$

Параметры уравнений (16) и (17) приведены в табл. 2.

Модули Юнга. Температурные зависимости модулей Юнга определяют из экспериментальных наблюдений, следуя Воусе с соавторами [10]:

$$E(\theta) = E(\theta_{ref}) - m_E(\theta - \theta_{ref}) \quad (18)$$

Параметры уравнения (18) приведены в табл. 1.

Процедура интегрирования

Предложенные упруговязкопластические определяющие соотношения для описания больших деформаций частично кристаллического полимера выше его температуры стеклования включены явным образом в коммерческое программное обеспечение Abaqus [9] с помощью процедуры VUMAT. Данный раздел посвящен описанию структуры алгоритма и численному интегрированию на каждом временном шаге.

Для расчета внутримолекулярных напряжений Коши \mathbf{T}_A в момент времени $(t + \Delta t)$ из уравнения (8) необходимо вычислить упругий градиент деформации \mathbf{F}_A^e :

$$(\mathbf{F}_A^e = \mathbf{F}(\mathbf{F}_A^{thp})^{-1})_{t+\Delta t}, \quad (19)$$

где полный градиент деформации \mathbf{F} вычисляется из предполагаемой величины перемещений. Если локальные напряжения Коши \mathbf{T} недостаточно ве-

Таблица 2. Физические свойства изотактического ПП

Параметр	Уравнение	Значение
C_R , МПа	(3)	12
ΔG , Дж	(10)	1.16×10^{-19}
C_{c1} , кал/г °С	(16)	0.2502
C_{c2} , кал/г °С	(16)	7×10^{-4}
C_{c3} , кал/г °С	(16)	0
C_{a1} , кал/г °С	(16)	0.3243
C_{a2} , кал/г °С	(16)	5.65×10^{-4}
C_{a3} , кал/г °С	(16)	0
ρ_c , кг/м ³	(17)	950
ρ_a , кг/м ³	(17)	850
$E(\theta_{ref})$, МПа	(18)	400

лики для начала течения, то вязкопластические деформации отсутствуют, $\mathbf{F}_A^{thp} = \mathbf{I}$. Как только локальные напряжения Коши достигают порога течения, тензор \mathbf{F}_A^{thp} перестает быть единичным и изменяется в соответствии с вязкоупругими определяющими соотношениями (уравнения (9) и (10)). Выражение для изменения градиента пластической деформации $\dot{\mathbf{F}}_{t+\Delta t}^{thp} \Delta t$ сначала находится из равенства $\dot{\mathbf{F}}_A^{thp} = \mathbf{D}_A^{thp} \mathbf{F}_A^{thp}$. Уравнение для обновления $(\mathbf{F}_A^{thp})_{t+\Delta t}$ имеет вид

$$(\mathbf{F}_A^{thp})_{t+\Delta t} = (\mathbf{F}_A^{thp})_t + (\mathbf{D}_A^{thp} \mathbf{F}_A^{thp})_{t+\Delta t} \Delta t \quad (20)$$

Вклад в полный тензор напряжений Коши от ориентации макромолекул \mathbf{T}_B вычисляется по уравнению (3) на каждом временном шаге. Тогда же с использованием алгоритма левосторонних разностей корректируется значение температуры $\theta_{t+\Delta t}$:

$$\theta_{t+\Delta t} = \theta_t + \dot{\theta} \Delta t, \quad (21)$$

где скорость изменения температуры $\dot{\theta}$ определяется по уравнению (12).

Контакт между литьевой формой и листом полимера описывается законом трения Кулона [9], в котором коэффициент трения μ принят равным 0.15.

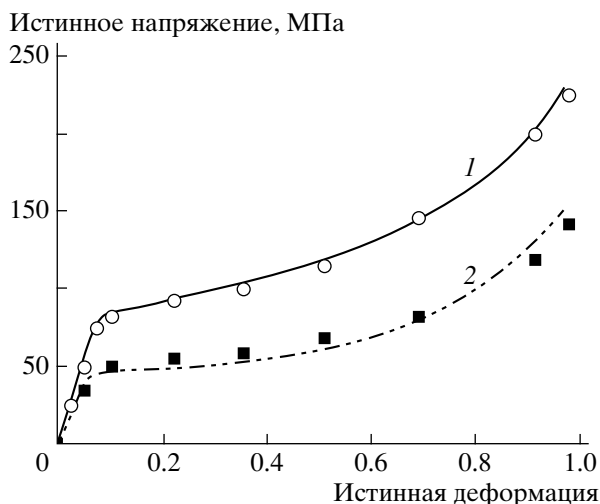


Рис. 3. Рассчитанные кривые напряжение–деформация при сжатии при инженерной скорости деформирования $\dot{\epsilon} = 0.0024 \text{ с}^{-1}$ в сравнении с экспериментальными данными [6–8] (точки) при 25 (1) и 52°C (2).

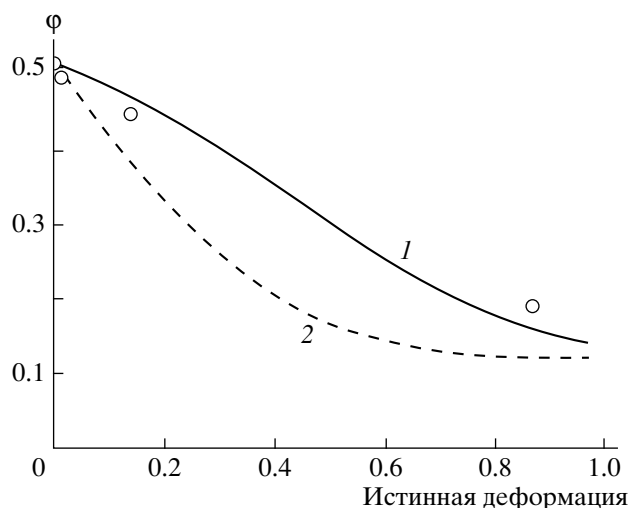


Рис. 4. Рассчитанная зависимость степени кристалличности ϕ от деформации при инженерной скорости деформирования $\dot{\epsilon} = 0.0024 \text{ с}^{-1}$ в сравнении с экспериментальными данными [6–8] (точки) при 25 (1) и 52°C (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по изотактичному ПП, необходимые для калибровки модели, могут быть найдены в литературе [6–8]. Для определения параметров модели предсказанные кривые истинное напряжение–деформация (рис. 3) и степень кристалличности–деформация (рис. 4) сравнивали с экспериментальными данными по плоскому деформированию на сжатие, выполненному при $\theta = 25^\circ\text{C}$ и постоянной инженерной скорости деформирования $\dot{\epsilon} = 0.0024 \text{ с}^{-1}$ [6–8]. Материальные и модельные параметры приведены в табл. 1 и 2. Они используются для предсказания истинных кривых напряжение–деформация и изменения степени кристалличности при $\theta = 52^\circ\text{C}$ (рис. 3 и 4). По сравнению с $\theta = 25^\circ\text{C}$ после течения ПП при $\theta = 52^\circ\text{C}$ упрочнение оказывается менее значительным (рис. 3). Это может быть следствием роста скорости разрушения кристаллитов (аморфизации) с повышением температуры (рис. 4). Следует отметить, что результаты моделирования на рис. 3, 4 получены при постоянной истинной скорости деформации. Сравнение с экспериментальными данными Machado с соавторами [6–8] может быть не вполне адекватным, так как экспериментальные данные в настоящей работе получены при постоянной инженерной скорости деформирования. Предполагается, что найденные при таком методе подгонки параметры не

оказывают сильного влияния на результаты моделирования процесса термоформования методом конечных элементов.

Принималось, что литевая форма имеет круглую конфигурацию с диаметром $l_0 = 0.6 \text{ м}$ и глубиной $d = 0.1 \text{ м}$ (рис. 1). Полимерный лист имел вид круглого диска диаметра 0.6 м. Его часть в деформированном состоянии показана на рис. 5. При моделировании считалось, что приложенное давление линейно изменялось от центра к стенкам формы. Давление максимально в центре ($p = 20 \text{ МПа}$) и равно нулю на краях. Контакт между листом и формой впервые появляется в центре последней и постепенно распространяется к стенкам. Поэтому влияние контактных сил и приложенного давления приводит к нелинейному радиальному профилю толщины листа (между центром и первым пиком, рис. 6). Первый и второй пики, показанные на рис. 6, появляются из-за контакта листа с краями формы. Первый находится на границе между основанием формы и ее стенками, второй – на границе между стенками и зажимами. Область между пиками соответствует зоне, в которой полимерный лист примыкает к стенкам. Между зажимами и стенками лист лежит на поверхности формы, и приложенное там давление равно нулю. Единственной причиной изменения толщины в этой области является растяжение из-за давления внутри формы.

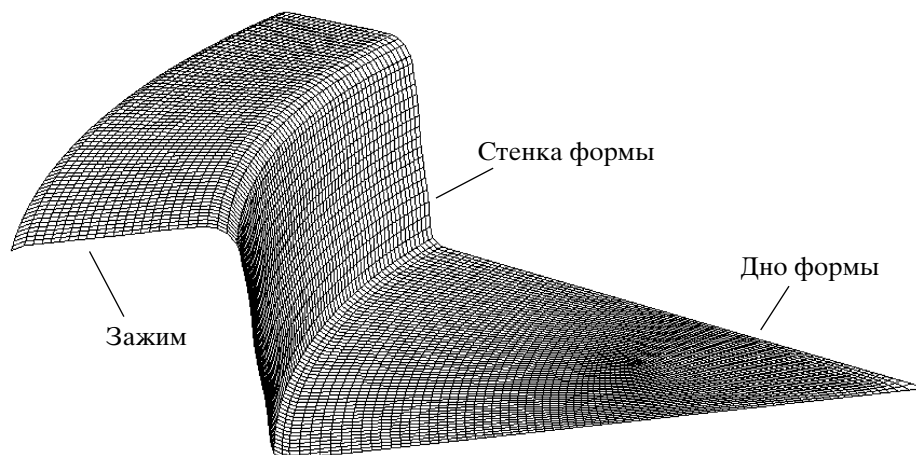


Рис. 5. Форма деформированного полимерного листа. Показана сетка конечных элементов.

Для иллюстрации зависимости толщины листа полимера от температуры было проведено моделирование процесса термоформования при разных значениях температуры (рис. 6). Размягчение полимера приводит к относительному уменьшению толщины листа вокруг центра формы в области радиуса $r \approx 7.5$ см. Между центром формы и первым пиком кривые радиального изменения толщины от расстояния пересекаются (ближе к пику). Изменение толщины листов в этой зоне вызвано размягчением (или упрочнением) полимера и контактными силами (трением). Эти силы препятствуют свободному растяжению листа. При одной и той же контактной силе полимер лучше скользит по листу при $\theta = 25^\circ\text{C}$ (жесткий полимер), чем при $\theta = 55^\circ\text{C}$ (мягкий материал), что объясняет относительное уменьшение толщины между центром формы и первым пиком с увеличением температуры. Поскольку на стенках приложенное давление равно нулю, в области между пиками влияние сил трения мало. Единственным фактором, влияющим на толщину листа в этой зоне, является размягчение полимера, что объясняет уменьшение толщины с ростом температуры. В области, близкой к зажимам ($r \in [25-30]$ см), где приложенное давление равно нулю, увеличение температуры также ведет к уменьшению толщины. Действительно, чем полимер мягче, тем сложнее ему скользить по поверхности литевой формы, и наоборот. Отметим, что с повышением температуры пики постепенно сливаются.

Изменение толщины листа, показанное на рис. 6, связано с ориентацией макромолекул по-

лимера, что продемонстрировано на рис. 7 в виде зависимости эквивалентной вытяжки цепей $\bar{\lambda}_n$ (уравнение (6)) от расстояния от центра. Заметим, что ориентация происходит не только благодаря растяжению, но и вследствие контакта листа с формой. В общем случае увеличение эквивалентной вытяжки сопровождается снижением толщины (рис. 6, 7). Однако контактные силы, действующие не только в радиальном направлении, могут изменять ориентацию цепей и вызывать небольшие колебания на кривых деформирования (рис. 7).

На рис. 8 показан радиальный профиль температуры полимерного листа для разной темпера-

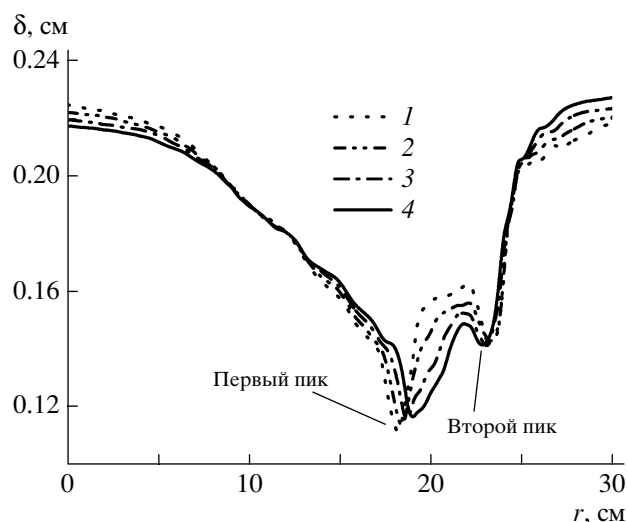


Рис. 6. Рассчитанный профиль толщины δ полимерного листа в зависимости от расстояния от центра формы r при 25°C (1), 35°C (2), 45°C (3) и 55°C (4).

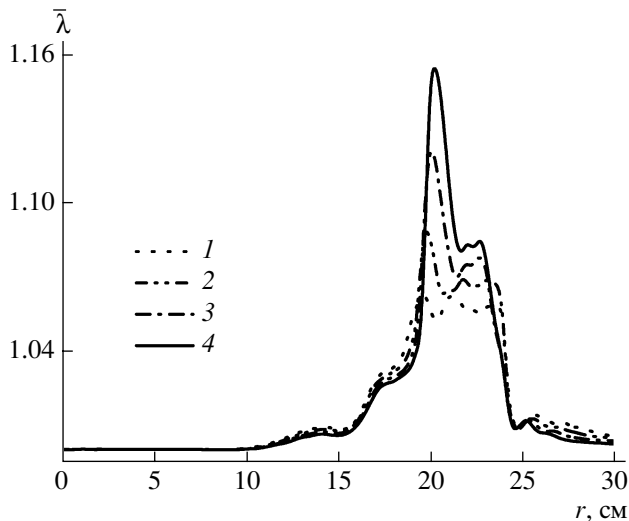


Рис. 7. Рассчитанный профиль эквивалентной вытяжки $\bar{\lambda}$ макромолекул в зависимости от расстояния от центра формы r при 25 (1), 35 (2), 45 (3) и 55°C (4).

туры. Большие пластические деформации, особенно на краях формы и между ними, вызывают существенное повышение температуры из-за адиабатического нагрева. Относительное увеличение деформаций листа в области между краями формы с ростом температуры (рис. 7) приводит к возрастанию температурного пика (рис. 8).

Эволюция степени кристалличности вдоль радиуса формы для различных температур представлена на рис. 9. В результате разрушения кристаллитов (аморфизации) с увеличением деформации и температуры наблюдается минимум в области между краями формы, т.е. в той же области, в которой вытяжка максимальна. Два пика (рис. 9) соответствуют двум пикам на профиле локальной вытяжки (рис. 7). По мере повышения температуры они становятся менее выраженными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Микромеханическая модель может быть с успехом применена для описания экспериментов по термоформованию частично кристаллических полимеров. Модель основывается на экспериментальных данных по изменению микроструктуры ПП при больших деформациях. Поведение полимера описывается чувствительными к температуре и скорости деформации упруговязкопластическими определяющими соотношениями. Модели-

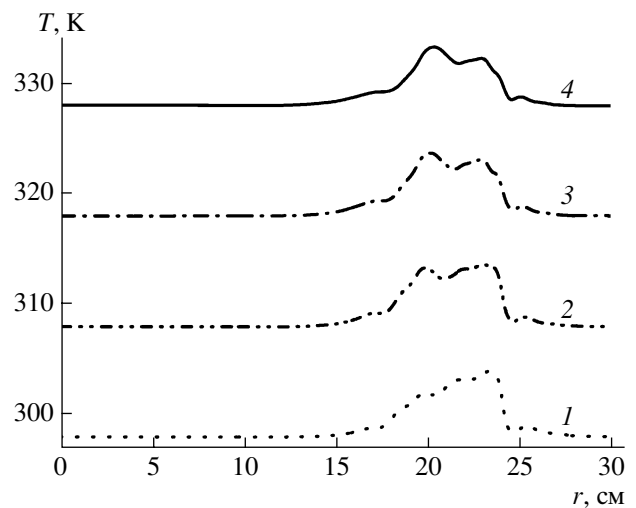


Рис. 8. Рассчитанный профиль температуры T в зависимости от расстояния от центра формы r при 25 (1), 35 (2), 45 (3) и 55°C (4).

рование проводили с использованием метода конечных элементов. Рассчитывали толщину полимерного листа, степень кристалличности и ориентацию макромолекул. Эти величины являются важными параметрами, определяющими зависимость механических свойств конечного изделия от температуры и геометрии литьевой формы. Ориентация полимерных цепей и степень аморфизации зависят от температуры и силы трения, которая возрастает по мере увеличения площади контакта листа с поверхностью формы.

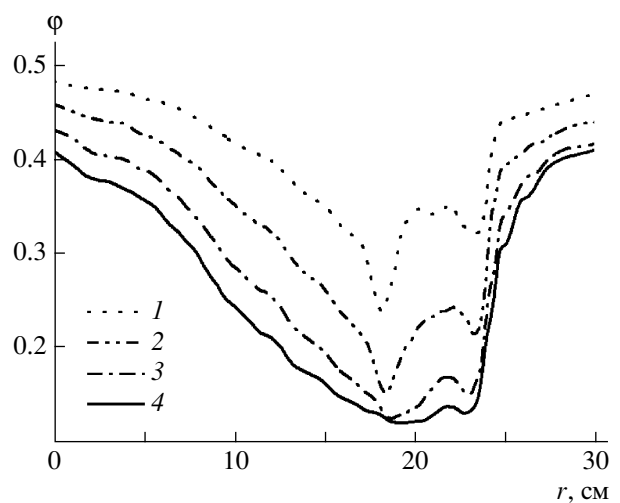


Рис. 9. Рассчитанный профиль степени кристалличности ϕ в зависимости от расстояния от центра формы r при 25 (1), 35 (2), 45 (3) и 55°C (4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Argon A.S. // *Phil. Mag.* 1973. V. 28. P. 839.
2. *Aus Der Wiesche* // *J. Appl. Thermal Engineering.* 2004. V. 24. P. 2391.
3. Warby M.K., Whiteman J.R., Jiang W.G., Warwick P., Wright T. // *Mathematics and Computers in Simulation.* 2003. V. 61. P. 209.
4. Schmidt F.M., Le Maout Y., Monteix S. // *J. Mater. Proc. Technol.* 2003. V. 143–144. P. 225.
5. Makradi A., Belouettar S., Ahzi S., Puissant S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006 (Submitted for publication).
6. Lima M.F.S., Vasconcellos M.A.Z., Samios D. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2002. V. 40. P. 896.
7. Machado G., Denardin E.L.G., Kinast E.J., Gonçalves M.C., De Luca M.A., Teixeira S.R., Samios D. // *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. P. 129.
8. Samios D., Tokumoto S., Denardin E.L.G. // *Int. J. Plasticity.* 2006. V. 22. P. 1924.
9. Abaqus /explicit manuals version 6.5, Abaqus Inc., Rising Mills, 166 Valley Street, Providence, RI 02909 USA.
10. Boyce M.C., Socrate S., Llana P.G. // *Polymer.* 2002. V. 41. P. 2183.
11. Makradi A., Ahzi S., Gregory R.V., Edie D.D. // *Int. J. Plasticity.* 2005. V. 21. P. 741.
12. Ahzi S., Makradi A., Gregory R.V., Edie D.D. // *Mech. Mater.* 2003. V. 33. P. 1139.
13. Arruda E.M., Boyce M.C. // *J. Mech. Phys. Solids.* 1993. V. 41. P. 931.
14. Cohen A. // *Rheol. Acta.* 1991. V. 30. P. 270.
15. Richeton J., Ahzi S., Davidon L., Rémond Y. // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 6035.
16. Wu Z., Boyce M.C., Ahzi S., Makradi A. // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. P. 4605.
17. Richeton J., Ahzi S., Vecchio K.S., Makradi A. // *J. Mech. Phys. Solids.* 2006 (under review).
18. Mulliken A.D., Boyce M.C. // *Int. J. Solids Struct.* 2006. V. 43. P. 1331.
19. Richeton J., Ahzi S., Makradi A., Vecchio K.S. // *J. Phys.* 2006. V. 4. P. 134.
20. Arruda E.M., Boyce M.C., Jayachandran R. // *Mech. Mater.* 1995. V. 19. P. 193.
21. Boyce M.C., Montagut E.L., Argon A.S. // *Polym. Eng Sci.* 1992. V. 32. P. 1073.
22. Doufas A.K., McHugh A.J., Miller C. // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2000. V. 92. P. 27.

Thermoforming Process of Semicrystalline Polymeric Sheets: Modeling and Finite Element Simulations

A. Makradi^a, S. Ahzi^a, S. Belouettar^b, and D. Ruch^b

^a University Louis Pasteur, Institut de Mécanique des fluides et des Solides UMR 7507,
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

^b LTI, Research Center Henry Tudor,
70 Rue de Luxembourg, L-4221 Esch-sur-Alzette, Luxembourg

e-mail: makradi@imfs.u-strasbg.fr (Ahmed Makradi).

Abstract—A micromechanically-based elastic-viscoplastic model for the thermoforming process of semicrystalline polymer materials is proposed and implemented in a finite element code. This model takes into account the temperature and strain rate dependence. In this process the applied temperature is taken uniform throughout the sheet and its variation is due only to the adiabatic heating. The simulations are conducted for isotactic polypropylene using the finite element method. The polymer sheet thickness, the orientation of the polymer molecular chains, and the percent crystallinity show an important dependence on the process temperature (polymer softening) and the geometry of the mold. Based on recent experimental results in the literature, amorphization (decrease of crystallinity) is taken into account.

УДК 541.64:539.3

РАЗРУШЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2008 г. Nadia Temimi-Maaref, Alain Burr, Noëlle Billon

Center for material forming (CEMEF)-UMR CNRS 7635
Ecole des Mines de Paris, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis, France

Целью работы является получение определяющих соотношений в рамках механики сплошных сред для описания процесса разрушения композитов на основе ПП. Учтены изменения геометрических размеров образца при больших деформациях и при разрушении, которые имеют место при испытаниях полимерных материалов на растяжение или сдвиг. Для определения полей деформаций и последующего измерения изменения объема применена техника отображения на поверхности образца с высоким разрешением. На основе экспериментов разработана феноменологическая модель для воспроизведения основных черт деформационного поведения материала, таких как кривые напряжение–деформация, изменение объема и т.д. Описаны переходные состояния материала при деформировании; их эволюция происходит в соответствии с предлагаемыми уравнениями состояния. Проверку модели проводили сравнением расчетных результатов с экспериментами при одноосном растяжении и сдвиге.

ВВЕДЕНИЕ

ПП сегодня является компонентом наиболее популярных инженерных пластиков, поэтому понимание особенностей поведения ПП – задача первостепенной важности.

Одна из особенностей пластического деформирования ПП – образование полос сдвига [1], часто ассоциируемых с упрощающим предположением об изохорности деформирования. Однако некоторые процессы разрушения, такие как поро- или крейзообразование [2], также могут играть значительную роль в процессе деформирования. Недавние экспериментальные исследования подтвердили значимую роль некогезионных механизмов при деформировании частично кристаллических полимеров и их смесей, что ведет к пересмотру общепринятых экспериментальных и теоретических подходов [3, 4].

Как и в работе [5], были проанализированы промышленные смеси сополимера ПП с 20% минерального наполнителя. Испытания включали растяжение, сдвиг и сжатие в широком диапазоне скоростей деформации: (5×10^{-4}) – 186 с^{-1} при растяжении, 0.01 – 0.8 с^{-1} при сдвиге и 0.001 – 0.07 с^{-1} при сжатии. Температуру варьировали в пределах 20 – 50°C . Образцы вырезали из отлитых под дав-

лением пластин или стержней толщиной 3 мм. Макродеформацию и напряжение измеряли с помощью высокоскоростной (2500 кадров/с) видеокамеры, что позволило получать локальные поля деформаций. Для обработки изображений применяли систему анализа изображения и корреляционный метод. Когда эксперимент проводили при комнатной температуре, для точного измерения температуры и учета рассеяния тепла на поверхности образца использовали высокоскоростной ИК-пирометр. В опытах на растяжение измерения трехмерных полей деформаций, а также опыты с частичной разгрузкой и растяжением образцов с надрезом позволяли исследовать изменение объема, кавитацию и разрушение как функции степени вытяжки.

Наконец, предложены и в первом приближении обоснованы с использованием программы ABAQUS определяющие соотношения, учитывающие изменение объема, влияние скорости деформирования и разрушение.

Данная статья посвящена наиболее значимым результатам таких исследований. Для ПП показано, что предположение об изохорности его деформирования неверно. Начальные стадии деформирования связаны с вязкоупругим поведением материала с наличием разрывов, несмотря на то, что вязкоупругость в целом не отвечает непо-

E-mail: Noelle.Billon@ensmp.fr (Noëlle Billon).

Таблица 1. Условия приготовления пластин и стержней

Изделие	Температура материала, °С	Температура литья, °С	Скорость подачи, мм/с	Давление подачи, бар	Время охлаждения, с	Давление формования, бар
Пластины	245	40	50	490	12	310
Стержни	175	80	5	1100	30	1050

средственно за первый этап деформирования. Затем происходит неизохорное вязкопластическое деформирование с упрочнением. Поверхность пластического течения, по-видимому, зависит от двух первых инвариантов тензора напряжений. Рост температуры чувствуется начиная со скорости деформации 0.01 с^{-1} .

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и получение образцов

Материал рассматривали как “эквивалентную однородную среду”. Настоящая работа посвящена макроскопической характеристике механического поведения ПП.

Хорошо известно, что поведение полимера обусловлено его микроструктурой и зависит от условий получения (например, работы [6–9] для смесей ПП).

Образцы получали литьем под давлением. Условия их формирования приведены в табл. 1. Образцы для испытаний на растяжение и сдвиг вырезали из прямоугольных пластин размером $240 \times 180 \text{ мм}$ и толщиной 3 мм . Предварительные испытания показали, что пластины были анизотропными и неоднородными. Например, модуль упругости изменялся на 20% в зависимости от места и направления оси образца (вдоль или попе-

рек направлению литья). Поэтому в дальнейшем образцы вырезали параллельно направлению литья в центральной части пластин ($78\text{--}156 \text{ мм}$ от края).

Образцы для сжатия имели форму стержня (диаметром 12 мм и длиной 60 мм), полученного литьем под давлением. Из них вырезали цилиндры длиной $11\text{--}13 \text{ мм}$. Для получения таких толстых образцов условия литья нужно было выбирать особенно тщательно (табл. 1). Все образцы перед литьем подвергали сушке (2 ч при 80°C).

Эксперименты по растяжению, сжатию и сдвигу

Форму образцов для растяжения выбирали такой, чтобы минимизировать концентрацию напряжений в рабочей части (рис. 1а). Ее размеры следующие: длина 5 мм , толщина 3 мм и высота 10 мм .

Продольные и поперечные деформации рассчитывали из полей смещений на поверхности образца (плоскость $\{X, Y\}$ на рис. 1а) с использованием коммерческого программного обеспечения ARAMIS® для анализа изображений. С помощью высокоскоростной камеры записывали картины перемещения случайных точек, предварительно нанесенных на поверхность образца. Среднее значение третьей компоненты деформации (ось Z на

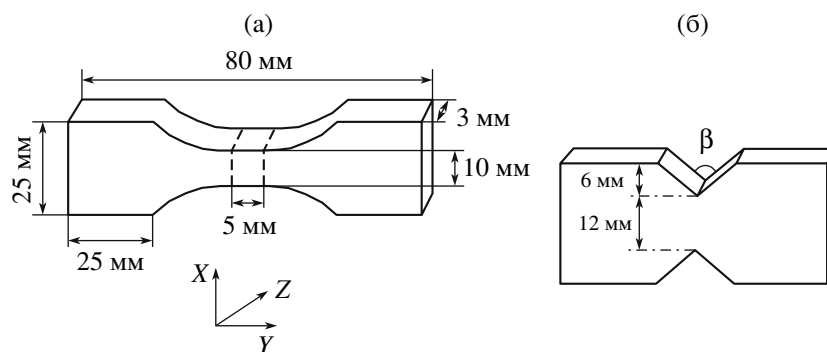


Рис. 1. Геометрия и размеры образцов для испытаний на растяжение (а) и сдвиг (б).

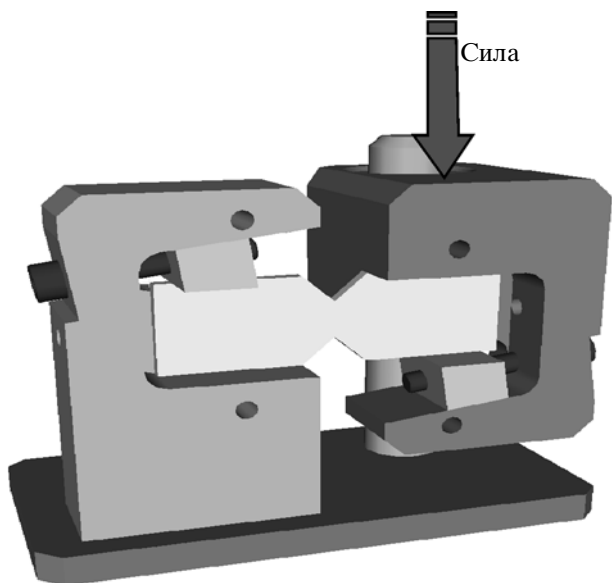


Рис. 2. Экспериментальная установка для испытания на сдвиг по Iosipescu.

рис. 1а) выводили из измерений толщины. Истинные деформации ϵ_l определяли по уравнению

$$\epsilon_l = \ln \left[\frac{l}{l_0} \right], \quad (1)$$

где l – текущая длина, l_0 – исходная.

Для правильного подсчета напряжений важно надежно измерить истинное сечение образца. Использованное специальное оборудование позволяло оценивать все три компонента деформации в одной точке, а именно, в наиболее тонком поперечном сечении. Из этих данных подсчитывали изменение объема и поперечного сечения.

Для оценки чувствительности к скорости деформации кривые сила–растяжение получали для разных скоростей деформации, от 5×10^{-4} до 186 с^{-1} . Оценка термочувствительности материала основывалась на результатах испытаний, выполненных при разной температуре – от 20 до 50°C . Чтобы оценить интенсивность рассеяния тепла, во время эксперимента при комнатных условиях истинную температуру образца измеряли с помощью ИК-камеры или пирометра.

Эксперименты по частичному разгрузению–нагрузению позволили оценить повреждения при растяжении как функцию скорости деформирования и температуры. Эксперименты на сжатие проводили при комнатной температуре на ци-

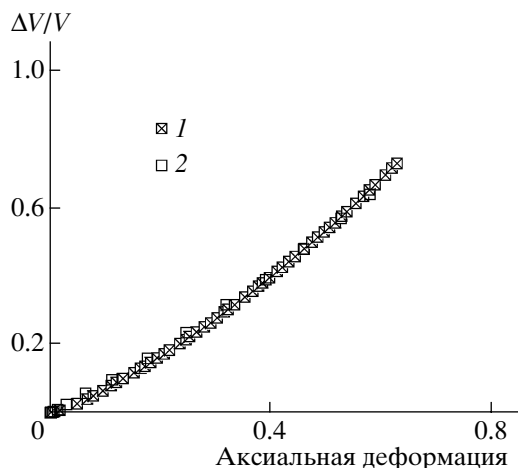


Рис. 3. Относительное изменение объема $\Delta V/V$ при одноосном растяжении и скорости деформирования 5×10^{-4} (1) и 186 с^{-1} (2). Температура комнатная. Последняя точка соответствует разрыву образца.

линдрических образцах с отношением диаметра к высоте 0.9–1.1 при постоянной скорости деформации в диапазоне $0.001\text{--}0.07 \text{ с}^{-1}$. Для достижения однородности при сжатии рабочие поверхности покрывали силиконовой смазкой. Для расчета истинных деформаций (уравнение (1)) и напряжений в центральной части образца использовали видеоэкстензиометр.

Для экспериментов по сдвиговому деформированию была выбрана система Iosipescu [10] (рис. 1б и 2) при комнатной температуре. Деформации в плоскости $\{X, Y\}$ (рис. 1) также рассчитывали из корреляции изображений системы случайных точек. Углы надреза выбирали в диапазоне $60^\circ\text{--}120^\circ$. Оказалось, что угол 90° наиболее удобен для измерений. Радиус вершины надреза – 2 мм. Испытания проводили с помощью самодельной ячейки (рис. 2), помещенной в стандартную машину для испытаний. Нагрузку прикладывали к подвижному зажиму (рис. 2); скорость деформации варьировали от 0.01 до 0.8 с^{-1} .

Обсуждение результатов испытаний на растяжение

Изменение объема может быть рассчитано из трех компонент деформации. Они показали, что дилатация была заметной даже при малых деформациях, причем изменение объема нечувствительно ни к скорости вытяжки (рис. 3), ни к тем-

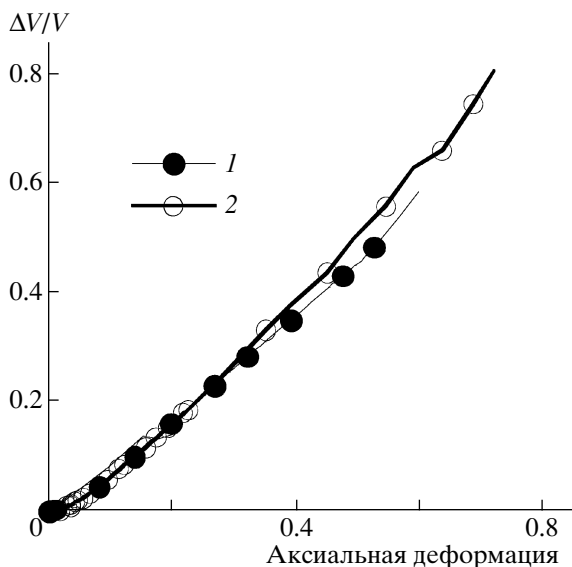


Рис. 4. Относительное изменение объема $\Delta V/V$ при одноосном растяжении и температуре 25 (1) и 50°C (2). Скорость деформации 0.5 с^{-1} . Последняя точка соответствует разрыву образца.

пературе (рис. 4). О сходных результатах для не-наполненного сополимера ПП сообщалось в работе [5]; это свидетельствует о том, что наполнитель не является причиной изменения объема.

Из кривой изменения объема следует, что такой вид деформации сильно влияет на напряжение. На рис. 5 для сравнения показана разница в напряжениях между предположением об изохорности и истинным значением, учитывающим результаты измерения площади поперечного сечения. Видно, что разница достигает 40%. Следовательно, предположение о сохранении объема некорректно.

Наряду с увеличением объема при испытании с частичной разгрузкой наблюдали значительное падение модуля Юнга (рис. 6), также не зависящее от скорости. Такой процесс “повреждения” материала необходимо включить и в модель.

Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 7) четко коррелируют с результатами упомянутых выше измерений и кавитацией материала. Для анализа кинетики накопления повреждений надрезанные образцы для растяжения подвергали деформированию, что вызывало объемные напряжения и возникновение кавитации. Из результатов этих экспериментов и их анализа на СЭМ были идентифицированы четыре

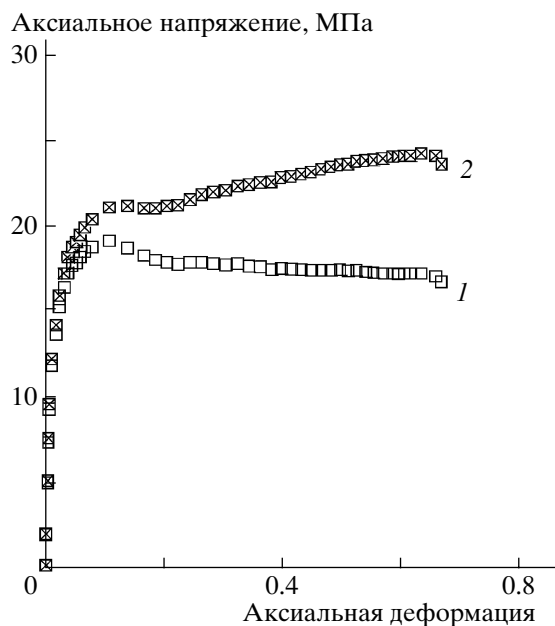


Рис. 5. Расхождение между экспериментальными данными (1) и деформационной кривой, полученной в предположении о сохранении объема для растяжения (2). Скорость деформации 2 с^{-1} . Температура комнатная.

фазы механизма, ведущего к разрушению (рис. 8). Фаза 1: при деформации $\epsilon_{\text{деф}} \approx 10\%$ начинается кавитация в середине образца; фаза 2: при деформации $\epsilon_{\text{деф}} \approx 30\%$ около вершины надреза микропоры начинают сливаться; фаза 3: при деформации

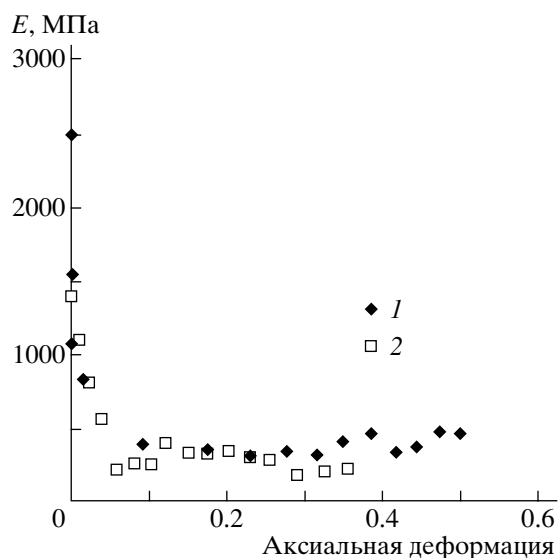


Рис. 6. Зависимость модуля Юнга E от накопленной деформации для скорости деформации при растяжении 0.1 (1) и 0.01 с^{-1} (2).

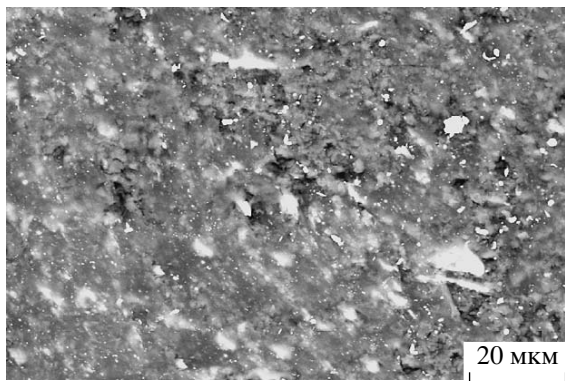


Рис. 7. Наблюдение методом СЭМ поперечного сечения образца ПП после вытяжки 60%.

$\epsilon_{\text{деф}} \approx 50\%$ поры в середине образца начинают образовывать туннельную трещину; при этом боковые грани образца остаются неповрежденными, т.е. трещина снаружи не видна; фаза 4: трещина прорастает на всю толщину образца, приводя к его разрушению.

В настоящей работе этот сложный механизм разрушения в целом не моделировали. Рассматривали только первую стадию, т.е. кавитацию и ее влияние на упругие свойства.

Испытания на растяжение ненадрезанных образцов проводили с одновременным измерением (при помощи ИК-камеры) рассеяния тепла.

Таким образом удалось получить значения температуры и ее градиента на поверхности образца.

При одновременном наблюдении кривых перемещение–нагрузка и перемещение–температура видно, что изменение температуры после достижения максимальной нагрузки, т.е. после предела текучести, меняет знак (рис. 9). Это свидетельствует о том, что основным механизмом диссипации является неупругость материала, и можно предположить, что предел текучести в первую очередь связан с разрушением. Следовательно, только за часть кривой смещение–нагрузка после предела текучести отвечают необратимые деформации в материале, в то время как участок до максимума обусловлен разрушением в упругой (точнее, вязкоупругой) области.

Эксперименты по одноосному растяжению проводили при разной постоянной скорости деформации – от 0.2 до 13 с^{-1} . С помощью высокоскоростной видеокамеры записывали картины расположения точек, нанесенных на одну из сторон образца. Другую сторону использовали для измерения поверхностной температуры.

Эволюция температуры сильно зависит от скорости растяжения (рис. 10); это указывает на то, что “неупругие” деформации являются на самом деле в той или иной степени “вязкоупругими”. Кроме того, при скорости 13 с^{-1} температура

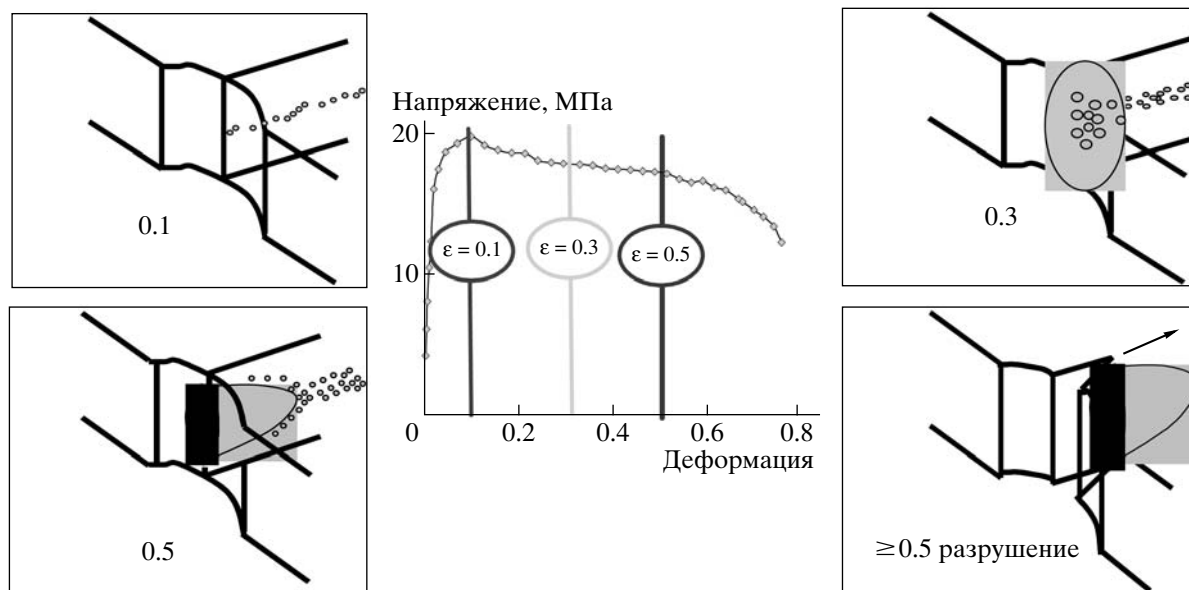


Рис. 8. Кривая смещение–деформация при испытании на растяжение образца с надрезом. Радиус при вершине надреза 5 мм. На рисунке показаны поля деформаций в образце с исходной толщиной 8 мм.

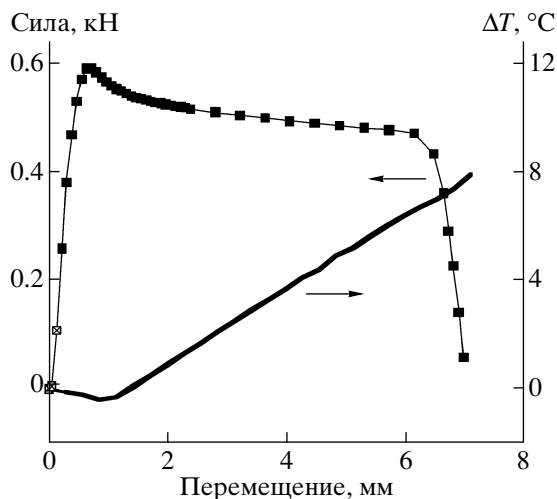


Рис. 9. Изменение температуры ΔT образца в процессе растяжения в зависимости от деформации. Показано также изменение усилия растяжения.

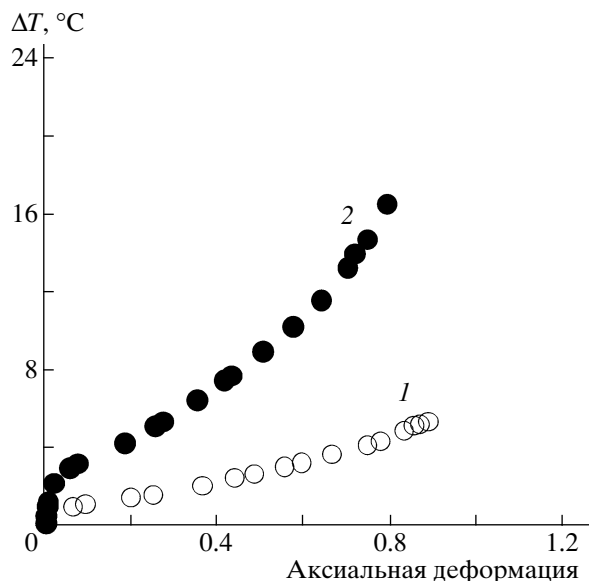


Рис. 10. Изменение температуры ΔT образца как функция скорости растяжения, равной 0.2 (1) и 13 c^{-1} (2).

повышалась более чем на 10°C , что соответствует, согласно данным динамического механического анализа, уменьшению упругого модуля на 40 %. Следовательно, в модели необходимо учитывать связь термодинамики и механики деформирования. Об увеличении температуры на $10\text{--}40^\circ\text{C}$ сообщалось как для динамических [11, 12], так и для монотонных [13–17] режимов нагружения даже при умеренных скоростях, в том числе и при распространении трещины [18, 19]. Однако до сих пор ни одна модель не позволила аккуратно учесть этот эффект. В качестве первого шага выбрали адиабатические условия и предположение о полном переходе механической работы в тепло (т.е. коэффициент Taylor–Finney был равен единице). С учетом эффекта саморазогрева материал также проявляет некоторое деформационное упрочнение.

Обсуждение сдвиговых испытаний, проводившихся по методу Iosipescu

Сдвиговые испытания проводили при скоростях деформации $0.01\text{--}0.8 \text{ c}^{-1}$, гораздо меньших, чем в экспериментах по растяжению. В основном это было обусловлено спецификой испытаний по методу Iosipescu.

Было обнаружено, что уровень плато на деформационной кривой сильно зависит от скоро-

сти деформирования центра образца. Высота плато возрастала с увеличением скорости деформации $\dot{\epsilon}$ (рис. 11). Следует отметить, что окончание кривых на рисунке не отвечает моменту разрушения образца. Более того, испытания по Iosipescu непригодны для испытаний на разрушение. На рис. 12 видно возникновение нескольких макро-

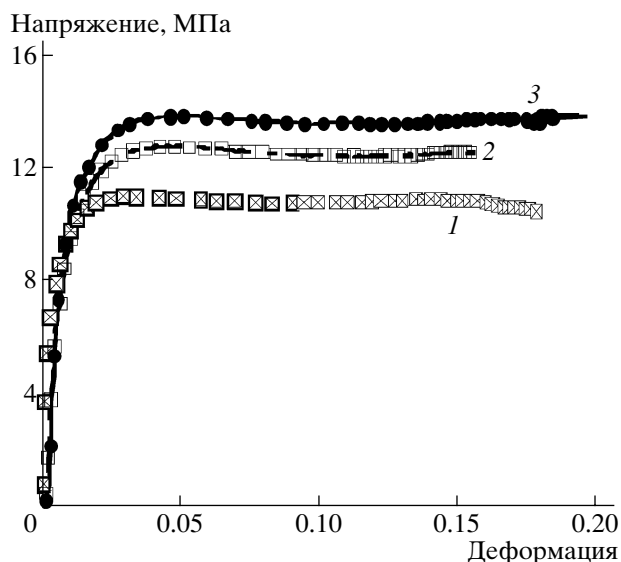


Рис. 11. Кривые напряжение–деформация, полученные для сдвиговых испытаний по Iosipescu при скорости деформации 0.01 (1), 0.1 (2) и 0.5 c^{-1} (3).

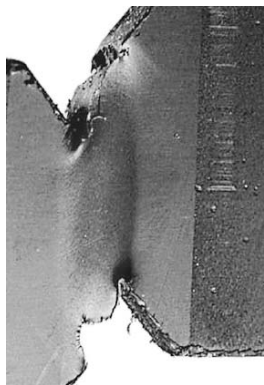


Рис. 12. Центральная область образца для тестов по Iosipescu.

скопических трещин, которые не описываются ни одним простым критерием разрушения. На этой стадии образец ведет себя как некая конструкция.

Наконец, отслоение наполнителя вызывает увеличение объема центральной части образца (рис. 12), что приводит к дополнительным артефактам при измерении продольных деформаций.

Обсуждение поверхностей течения

Влияние скорости деформирования на неупругое (пластическое) течение наблюдали для всех видов нагружения, в том числе и не описанных в данной статье. Иллюстрацией этому является рис. 13, где показано сечение поверхности пластического течения в плоскости J_2 - J_1 (эти величины представляют собой инварианты тензора напряжений).

Можно заметить, что вдобавок к скоростной зависимости напряжение в пределе текучести существенно различается для разных мод деформирования, что также будет учтено.

Выводы по экспериментальным испытаниям

Макроскопические механические свойства при нагружении исследованного промышленного композита на основе сополимера ПП обусловлены комбинацией механизма разрушения и вязкопластичности. Особенно важен путь, по которому разрушение возникает и развивается с поверхности образца в его глубину (вплоть до минерального наполнителя и внутрь него). Хотя комбинация этих механизмов еще не ясна полностью, имеют-

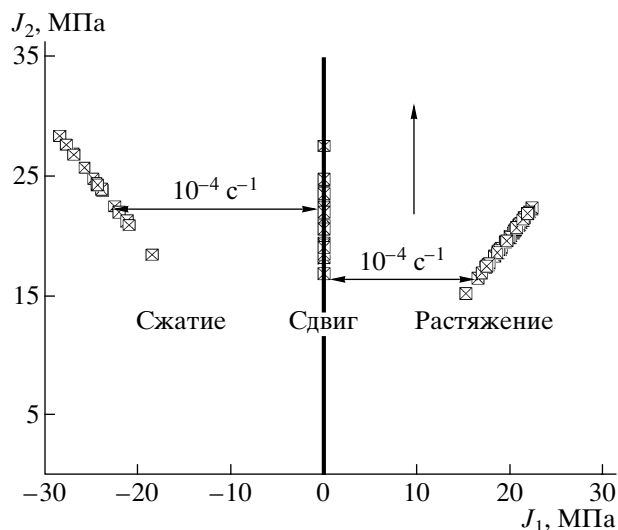


Рис. 13. Описание поверхности текучести в плоскости J_2 - J_1 , где J_2 и J_1 – напряжения по Von Mises и гидростатическое напряжение соответственно. Вертикальной стрелкой показано увеличение скорости деформации.

ся экспериментальные свидетельства в пользу ведущей роли кавитации.

Из выполненных экспериментов стало ясно, что определяющие соотношения для данного материала должны учитывать изменение объема, процессы разрушения и влияние скорости деформации на его макроскопическое поведение. Кроме того, при оценке предела текучести следует учитывать как минимум два инварианта тензора напряжений. Наконец, должен быть учтен эффект деформационного упрочнения.

Ниже будут проанализированы указанные черты деформационного процесса в рамках предлагаемой модели, причем будут использованы методы механики сплошных сред [20] путем введения внутренних переменных.

ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ И ИХ ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

В данном разделе будут сформулированы определяющие соотношения в рамках механики сплошных сред [20, 21] с использованием термодинамики необратимых процессов [22, 23]. Первым шагом в создании модели является идентификация необходимых переменных состояния, которые задают текущее состояние материала. На втором этапе в терминах переменных состоя-

ния необходимо построить выражение для потенциала. После этого формулируются законы изменения внутренних переменных, которые должны согласовываться с экспериментальными данными. Наконец, численный расчет по программе ABAQUS с использованием определяющих соотношений должен дать результаты для сравнения модели и эксперимента.

Переменные состояния

При расчете используются истинные напряжения и деформации. Тщательное измерение полей деформаций позволило выявить геометрические изменения в образце при его нагружении.

Упругость, остаточные деформации, разрушение из-за кавитации – все эти явления определяют устойчивость твердого полимера к распространению трещин и разрушению. Сложность комбинации приведенных факторов заставила сделать некоторые предположения, ведущие к максимальному упрощению модели.

Даже если экспериментально было подтверждено наличие поверхностных эффектов в образце, при формулировке модели данный эффект не учитывался. Для упрощения было принято, что вязкопластичные деформации и их эволюция изотропны.

Плотность свободной энергии ψ описывается уравнением

$$\psi = \psi^e[\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}_e, \boldsymbol{\varepsilon}_a, D] + \psi^r[r], \quad (2)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}_e, \boldsymbol{\varepsilon}_a$ – тензоры полных, упругих и вязкопластических деформаций, а D и r – скалярная переменная разрушения и общая эквивалентная деформация упрочнения соответственно.

Законы состояния

Для простоты используется классическая гипотеза о разложении тензора полных деформаций:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_e + \boldsymbol{\varepsilon}_a \quad (3)$$

На данный момент нет полного понимания локального механизма разрушения. Поэтому были сделаны следующие упрощающие предположения. Для изотропного материала с повреждения-

ми выражение для плотности свободной энергии ψ для одного параметра разрушения D можно записать как

$$\psi = \frac{1}{2}(1 - D)\mathbf{E} : \boldsymbol{\varepsilon}_e : \boldsymbol{\varepsilon}_e \quad (4)$$

(\mathbf{E} – тензор упругих модулей материала).

По определению, скорость высвобождения энергии Y выражается так:

$$Y = -\frac{\partial \psi}{\partial D} = -\frac{\partial \psi^e}{\partial D} = \frac{1}{2}\mathbf{E} : \boldsymbol{\varepsilon}_e : \boldsymbol{\varepsilon}_e \quad (5)$$

Аналогично тензор обратных напряжений из-за деформационного упрочнения записывается следующим образом:

$$R = \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{d\psi^r}{dr} \quad (6)$$

Его полное выражение будет приведено в ниже.

Эволюционные законы

Вследствие отдельной эволюции вязкопластичных деформаций и разрушения закон для уровня повреждений принят как функция от связанных с ним сил. Соответствующее выражение выглядит очень похоже на закон Weibull и формулируется как

$$D = D_c \operatorname{th} \left[\left(\frac{Y - Y_{th}}{Y_0} \right)^s \right], \quad (7)$$

где D_c, Y_{th}, Y_0 и s – материалы константы (рис. 14).

Эксперимент показал, что изменение объема существенно влияет на поведение полимеров, поэтому оно должно учитываться при формулировке определяющих соотношений. Эквивалентные напряжения были выбраны в виде комбинации давления и напряжений по Von Mises [24]. Выражение для поверхности нагружения имеет вид

$$f[\tilde{\boldsymbol{\sigma}}] = \sqrt{a(J_1[\tilde{\boldsymbol{\sigma}}] + J_{1c})^2 + J_2[\tilde{\boldsymbol{\sigma}}]} - \sigma_Y - R \quad (8)$$

Здесь σ_Y, J_{1c} и a – параметры конкретного материала, J_1 (т.е. давление) и J_2 (эквивалентные напряжения по Von Mises) – соответственно первый

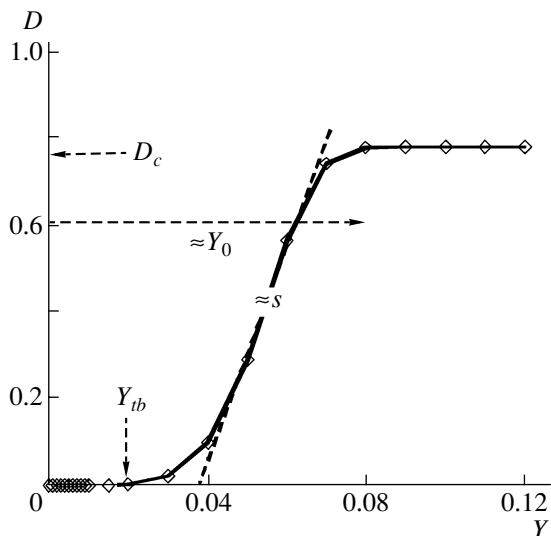


Рис. 14. Эволюция разрушения как функция скорости высвобождения энергии.

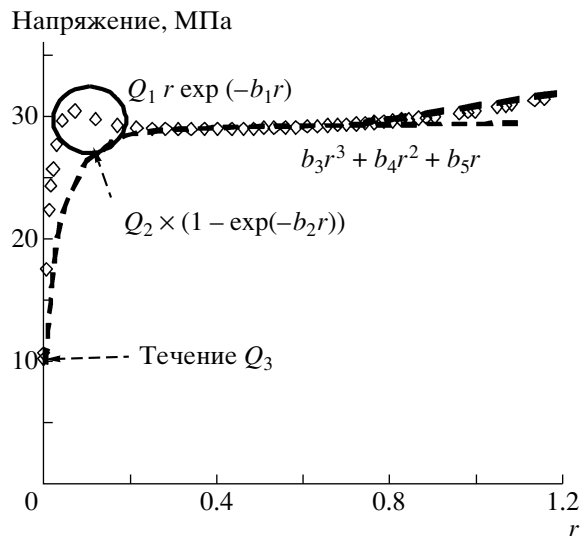


Рис. 15. Закон упрочнения в зависимости от напряжения течения. Светлые точки – результаты эксперимента. Пояснения в тексте.

и второй инварианты эффективного тензора напряжений $\tilde{\sigma}$.

Для введения деформационного упрочнения выбрали следующее выражение для R (рис. 15), аналогично тому, как это было сделано в предыдущих работах [25, 26]:

$$R = Q_3 + Q_2(1 - \exp[-b_2 r]) + Q_1 r \exp[-b_1 r] + b_3 r^3 + b_4 r^2 + b_5 r \quad (9)$$

($Q_3, Q_2, b_2, Q_1, b_1, b_3, b_4, b_5$ – материальные константы).

Эволюционные законы для совокупной деформации упрочнения r и вязкоупругой деформации $\dot{\epsilon}_a$ формулируются как степенные производные от поверхности нагружения:

$$\dot{\epsilon}_a = \left\langle \frac{f[\tilde{\sigma}]}{K} \right\rangle^n \quad (10)$$

$$\dot{\epsilon}_a = \frac{\partial f[\tilde{\sigma}]}{\partial \tilde{\sigma}} \left\langle \frac{f[\tilde{\sigma}]}{K} \right\rangle^n, \quad (11)$$

где угловые скобки – скобки Mac Lauren, K – нормирующий множитель, n – показатель степени.

Процедура идентификации

При наличии 19 параметров, которые нужно определить (табл. 2), модель остается все же достаточно простой для подгонки. Необходимы только данные испытаний на растяжение и сжатие. Сначала из испытаний на растяжение получали упругие модули. После разгрузки циклы нагрузка–разгрузка использовали для оценки параметров разрушения (появления дефектов в ходе нагружения). Наконец, комбинацию экспериментов на растяжение и сжатие при разной скорости деформации применили для получения параметров вязкопластичности и деформационного упрочнения.

Таблица 2. Процедура идентификации параметров модели

Свойство	Параметр								Вид испытания
Упругость	E	ν							Растяжение
Разрушение	D_c	Y_{th}	Y_0	s					Циклическое растяжение
Вязкая неупругость	σ_Y	K	n	J_{1C}	a				Сжатие + растяжение
Кумулятивное деформационное упрочнение	Q_1	b_1	Q_2	b_2	Q_3	b_3	b_4	b_5	То же

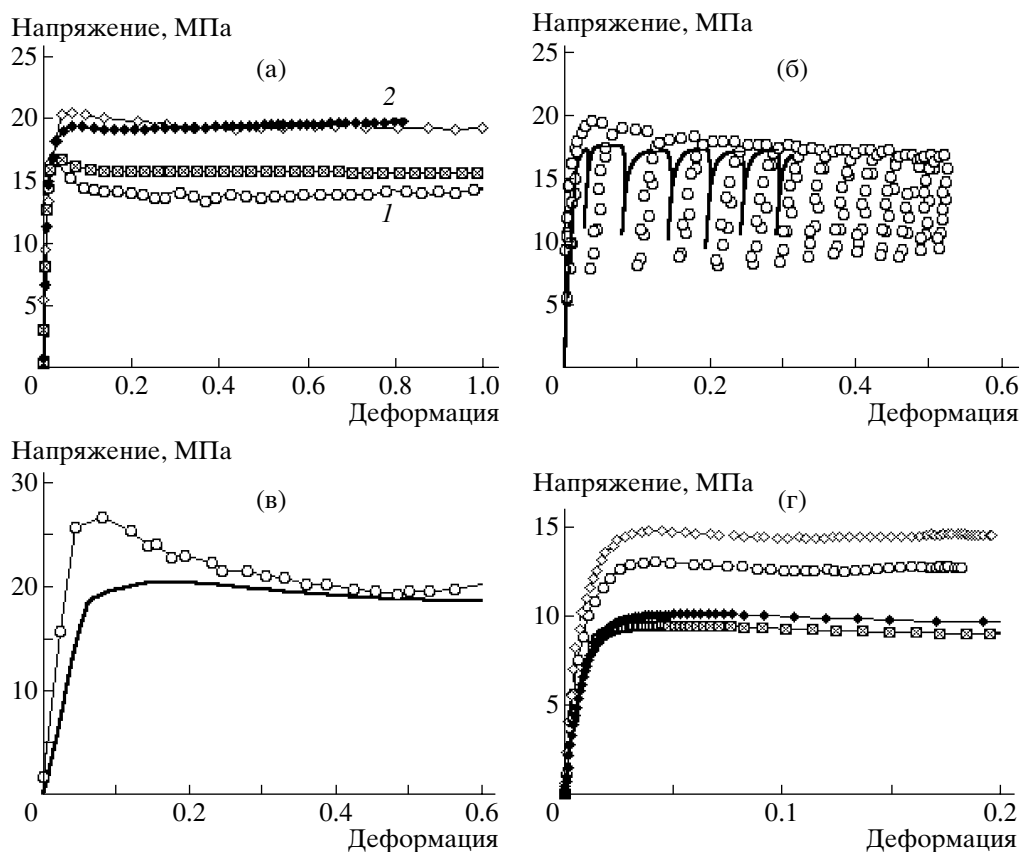


Рис. 16. Сравнение результатов эксперимента (светлые точки) и расчетов с использованием подобранных параметров при комнатной температуре для испытаний на растяжение (а), растяжение с участками разгрузки со скоростью 1 мм/с (0.1 с^{-1}) (б), испытаний на сжатие со скоростью 2 мм/с (в) и сдвиговых испытаний по Iosipescu (г). а – скорость деформирования при растяжении 5×10^{-3} (1) и 4 с^{-1} (2), г – скорость деформирования при сдвиговых испытаниях 0.05 (1) и 0.45 с^{-1} (2).

Обоснование

Сформулированные определяющие соотношения были включены в код программного обеспечения ABAQUS с помощью процедуры UMAT. Законы состояния и эволюции полностью связаны. Для решения системы уравнений использовали неявную схему Newton–Raphson. Непосредственный учет разрушения в законе состояния приводит в некоторых случаях к вычислительным трудностям из-за потери единственности решения [27]. Тем не менее, удалось провести большинство вычислений, воспроизводящих испытания, описанные в экспериментальном разделе.

Затем с помощью найденных параметров моделировали растяжение, сжатие и сдвиг по методу Iosipescu (рис. 16).

При моделировании может появиться некоторая несогласованность результатов. Однако следует подчеркнуть, что все кривые описыва-

лись моделью с единственным набором параметров. Такое согласие с экспериментом практически невозможно получить, используя классические подходы. Добавим, что для всех экспериментов по растяжению изменение объема воспроизводилось с ошибкой менее 10%. Использование того же набора параметров позволяет воспроизвести испытания на растяжение надрезанных образцов без какой-либо дополнительной подгонки (рис. 17).

Очевидно, что модель следует доработать, исключив такие предположения, как чисто упругое поведение, изотропия разрушения и деформационное упрочнение.

В заключение наших исследований отметим, что достигнутое согласие между экспериментом и моделью в целом вполне приемлемо.

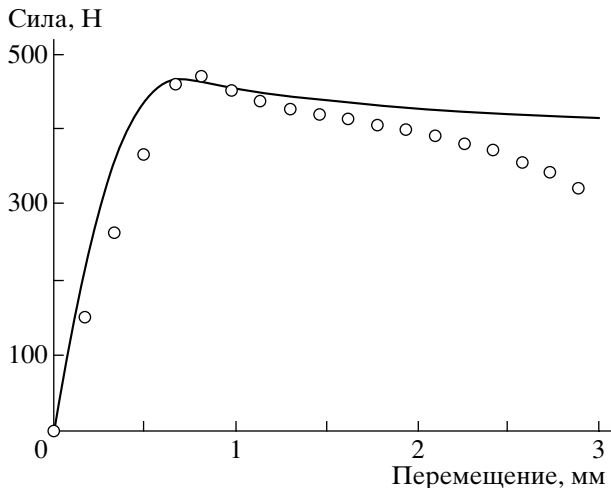


Рис. 17. Кривые смещение–нагрузка, полученные при испытаниях на растяжение образца с надрезом при комнатной температуре. Скорость деформирования 10 мм/с ($\sim 5 \text{ с}^{-1}$). Светлые точки – результаты эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Вязкопластические деформации и накопление разрушений в ПП исследовали при тщательном анализе полей деформаций. Разрушение в ПП начинает развиваться при определенных деформациях и связано с процессом кавитации. Основным следствием разрушения оказываются большие изменения объема образца при нагружении. С точки зрения моделирования обнаружение влияния изменения объема на эволюцию вязкопластических деформаций открывает широкий диапазон возможностей. Результаты и некоторые предсказания модели качественно согласуются с измерениями.

Модель может быть усовершенствована в первую очередь введением вязкоупругости в законы состояния, а также анизотропии разрушения и вязкопластичности. Следует также лучше понять роль кавитации.

Ценой такого уточнения модели будет необходимость получения большего числа экспериментальных данных из более сложных экспериментов. В условиях нагружения нужно исследовать двумерное плоское деформирование, в том числе и с различными деформациями вдоль осей.

Тем не менее феноменологический подход может дать хорошее представление о механическом

поведении таких сложных материалов, как полимеры.

Данная работа была проведена при финансовой поддержке фирм “Faurecia Interior Systems”, “Visteon” и “Renault”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinloch A.J., Young R.J. Fracture Behavior of Polymers. London: Chapman and Hall, 1995.
2. Schirrer R. // Introduction à la mécanique des polymères (G'Sell C. et Haudin J.M.). France, 1995. P. 395.
3. G'sell C., Hiver J.-M., Dahoun A. // Int. J. Solids and Structures. 2002. V. 39. P. 3857.
4. Bai S.L., Wang M. // Polymer. 2003. V. 44. P. 6537.
5. Temimi-Maaref N. PhD thesis. Ecole des Mines de Paris, Paris, 2006.
6. Viana J.C., Cunha A.M., Billon N. // Polym. Int. 1997. V. 43. P. 159.
7. Viana J.C., Cunha A.M., Billon N. // Polym. Eng Sci. 1999. V. 39 № 8. P. 1463.
8. Viana J.C., Cunha A.M., Billon N. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 4411.
9. Viana J.C., Cunha A.M., Billon N. // Polymer. 2002. V. 43. № 15. P. 4185.
10. Iosipescu N. // J. Mater. 1967. V. 2. P. 537.
11. Rittel D. // Mech. Mater. 2000. V. 32. P. 131.
12. Rittel D., Rabin Y. // Mech. Mater. 2000. V. 32. P. 149.
13. Rittel D. // Mech. Mater. 1999. V. 31. P. 131.
14. Tomita Y. // Int. J. Mech. Sci. 2000. V. 42. P. 1455.
15. Arruda E.M., Boyce M.C., Jayachandran R. // Mech. Mater. 1995. V. 19. P. 193.
16. Buckley C.P., Harding J.P., Ruiz C., Trojanowski A. // J. Mech. Phys. Solids. 2001. V. 49. P. 1517.
17. Li Z., Lambros J. // Int. J. Solids Struct. 2001. V. 38. P. 3549.
18. Rittel D. // Int. J. Solids Struct. 2000. V. 37. P. 2901.
19. Bougaut O., Rittel D. // Int. J. Solids Struct. 2001. V. 38. P. 2517.
20. Germain P. Cours de Mécanique des Milieux Continus. Paris: Masson, 1973.

21. *Lemaitre J., Chaboche J.-L.* Mechanics of Solid Materials. New York: Cambridge Univ. Press, 1990.
22. *Bataille J., Kestin J.* // Non Equil. Thermodyn. 1979. V. 4. P. 229.
23. *Germain P., Nguyen Q.S., Suquet P.* // J. Appl. Mech. 1983. V. 50. P. 1010.
24. *Comi C., Berthaud Y., Billardon R.* // Eur. J. Mech. A (Solids). 1995. V. 14. P. 19.
25. *G'Sell C., Jonas J.J.* // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 583.
26. *Tillier Y.* PhD thesis. Ecole des Mines de Paris, Paris, 1998.
27. *Benallal A., Billardon R., Doghri I.* // Appl. Numerical Methods. 1988. V. 4. P. 731.

Damaging Processes in Polypropylene Compound: Experiment and Modeling

N. Temimi-Maaref, A. Burr, and N. Billon

*Center for Material Forming (CEMEF)-UMR CNRS 7635,
Ecole des Mines de Paris, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis, France
e-mail: Noelle.Billon@ensmp.fr*

Abstract—The aim of this paper is to present a procedure of construction of constitutive equations within the framework of Continuum Mechanics. The main focus of our effort is to introduce the geometric change at a high level of strain and the damage which are generally developed in simple tests (tension, shear) of polymeric materials such as polypropylene compounds or copolymers (PP). High-resolution strain-mapping techniques are employed to determine the surface strain fields and, consequently, a measurement of the volume change. A phenomenological model based upon experimental observations was developed to reproduce the main behavior, e.g., the stress strain curves, including the volume change and their consequences. State Variables are defined and related to their evolution in relation with the state laws. The identification of the resulting model was made by reproducing the data issued from basic tests (Tension, Iosipescu Shear).

УДК 541.64:678.64

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ СВОЙСТВ АВТОМОБИЛЬНЫХ СТЕКОЛ С ПОЛИМЕРНОЙ ПРОСЛОЙКОЙ, НАПОЛНЕННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2008 г. М. А. Khaleel, X. Sun, K. Simmons

*Pacific Northwest National Laboratory
906 Battelle Blvd., Richland, WA 99352, USA*

Описан процесс изготовления тонких слоистых стекол для автомобильной промышленности (проект FreedomCAR). Основными задачами являлись уменьшение веса, увеличение экономичности и надежности, а также снижение уровня шума при низких затратах на изготовление. Предшествующие исследования в Pacific Northwest National Laboratory продемонстрировали возможность уменьшения веса на 30% по сравнению со стандартными стеклами. Энергосбережение достигается снижением потерь тепла, что в свою очередь упрощает требования к кондиционированию. Минимальная толщина стекол при должном уровне акустического комфорта также снижает общий вес автомобиля. Важным фактором является и стоимость используемых материалов и процесса производства.

ВВЕДЕНИЕ

Задачей настоящей работы является снижение веса автомобилей, увеличение экономичности и уменьшение вредных выбросов. При этом необходимо сохранить высокую надежность, приемлемую стоимость производства и комфорт пассажиров, как акустический, так и температурный. Энергосбережение можно обеспечить снижением веса путем применения более тонких покрытий стекол. Так, исследования, проведенные в Pacific Northwest National Laboratory [1–4], показали, что уменьшение веса стекол может достигать 30%.

В данной статье описаны технология изготовления, а также экспериментальные и расчетные результаты, позволяющие оптимизировать покрытия и слоистые материалы, используемые для изготовления боковых автомобильных стекол. Для введения связующего между двумя слоями стекла применяется процесс впрыска под давлением. Для изготовления стекол размером 30 × 30 см была разработана опытная установка с использованием прозрачного ПК, показанная на рис. 1. Видно, как пластины стекла удерживаются вакуумным способом с сохранением зазора от 0.5 до 0.75 мм для заполнения полимером.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Традиционный поливинилбутираль (ПВБ), обычно применяемый при изготовлении слоистых лобовых стекол, был заменен на специально подобранный полимерный материал. Полученное методом впрыска под давлением изделие должно пропускать не менее 70% света и успешно пройти все испытания, моделирующие условия эксплуатации. В итоге были выбраны материалы, состоящие как из смеси эпоксидных смол и разных отвердителей, так и из смеси акриловых

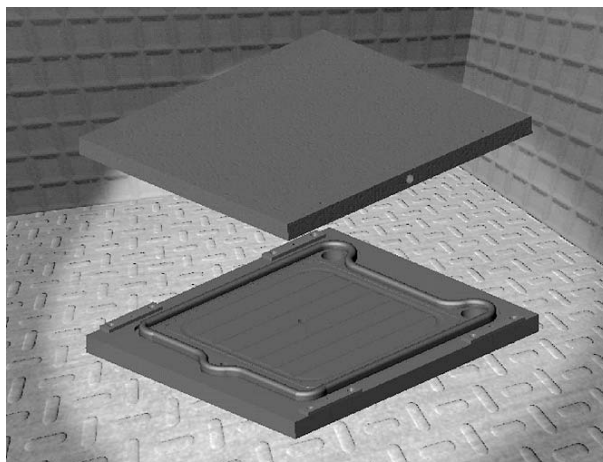


Рис. 1. Экспериментальная установка для наблюдения за процессом течения материала.

E-mail: moe.khaleel@pnl.gov (M.A. Khaleel).

Сравнение технологических параметров процесса заполнения при использовании полимеров с различной вязкостью (толщина слоя связующего 0.6 мм)

Давление впрыска	Вязкость, сП	Время заполнения, с	Линейная скорость заполнения формы, мм/с	Объемная скорость заполнения формы, мм ² /с
8-дюймовая головка	123	49	5.96	1896
8-дюймовая головка	3000	492	0.59	189
70 кПа	123	5	58.40	18581
70 кПа	3000	15	19.47	6194

смола с УФ-отвердителями. Полиакрилаты отверждали в оборудовании при помощи УФ-ламп. При использовании смеси полиакриловых смол с ДАК вводили УФ-катализатор. Целью применения смеси являлось достижение достаточной для извлечения из формы прочности для последующего отверждения с помощью УФ-облучения в туннельной печи.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕЧЕНИЯ

Процессы течения в зазоре между стеклами изучали с помощью 8-миллиметровой видеокамеры с синхронным стартом. Результаты представлены в таблице. Вдоль стеклянных пластин размещали шкалу, скорость заполнения измеряли по расстоянию, пройденному фронтом потока за определенное время. Видеосъемка позволяла контролировать распространение фронта потока и время заполнения. В зависимости от вязкости жидкости профиль фронта может менять форму от параболической при большой вязкости до плоской при малой. Установление типа формы фронта потока помогает предсказывать поведение материала при течении между неплоскими стеклами и рассчитывать оптимальную точку впрыска жидкости. Времена отверждения оценивали при разной температуре и интенсивности УФ-облучения. Время отверждения смол составляло 20–30 мин в зависимости от химического состава используемого материала. Для измерения времени отверждения полиэфирных и полиакриловых смол под действием УФ-облучения был разработан новый прибор.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЛЕГКИХ АВТОМОБИЛЬНЫХ СТЕКОЛ

Толщина листов новых облегченных слоистых боковых стекол составляла 2.3 мм. Стекла изготавливали новым методом впрыска полимера. Для

всех испытаний применяли образцы следующего строения: толщина обоих внешних листов стекла 2.3 мм, толщина полимерной прослойки 0.76 мм.

Испытания

Первоначальная стадия испытаний материалов состояла в сравнении смесей в разной пропорции Dow Epoxy Resin DER 331 и Dow Epoxy Resin DER 732 с различными катализаторами (диэтилентриамином (ДЭТА), Air Products Ancamine – АЭП (аминоэтил пиперазин), Air Products Ancamine 2489 и Air Products Ancamide 2050).

Удлинение при разрыве материала на основе ПВБ составляло более 500%. Для смесей АЭП – (50% DER 331 : 50% DER 732) удлинение при разрыве равнялось 150–200%. Предел прочности эпоксидных смесей и ПВБ примерно одинаков, но энергия разрушения первых выше. Также испытывали смеси с АЭП другого состава с процентным отношением DER 331 : DER 732 = 70 : 30, 65 : 35, 60 : 40 и 45 : 55.

Облегченные слоистые стекла испытывали на механические нагрузки, на ударную прочность методом падающего шарика, на стабильность по отношению к окружающей среде, на светопрозрачность и устойчивость к УФ-излучению и на звукопропускание. Испытания проводили согласно стандарту ANSI/SAE Z26.1 для слоистых боковых стекол. Некоторые составы прошли большинство тестов, но наиболее критичными были испытания на влагостойкость и удар.

Для увеличения влагостойкости исследованы несколько подходов – варьирование состава смол, методов герметизации, обработки поверхности. Наибольший эффект дало изменение состава смол. Даже изменение соотношения компонентов на 5% значительно уменьшало степень расслоения, правда, с одновременным уменьшением

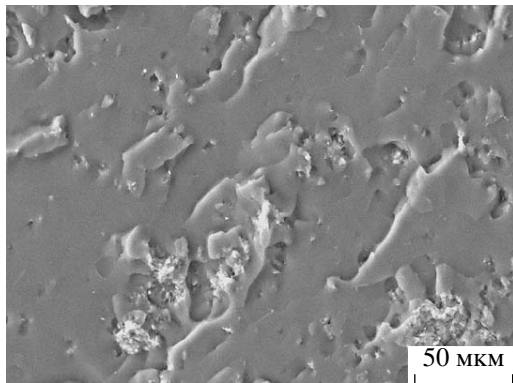


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография материала на основе эпоксиды с 1% нанонаполнителя Nanosor 1.30.

стойкости к удару. Поэтому в настоящее время исследуются смеси с другими отвердителями.

Индекс стабильности к окружающей среде (**ИСОС**) не опускался ниже 100. Его рассчитывали по расслоению краев образца, а именно по длине проникновения расслоения, доли расслоившегося по периметру материала и числу мест, в которых происходило расслоение. Максимальное значение ИСОС составило 2400, типичное значение ИСОС до модификации состава – порядка 2000.

Герметизацию краев производили герметиком, отверждающим под действием УФ-излучения. В качестве подходящих материалов были выбраны метилакрилаты, типичные материалы для такого использования. Их наносили на поверхность, обработанную обычным составом для очистки стекол. Первые испытания не дали хороших результатов – ИСОС был выше 1500. Более тщательная очистка краев и использование герметиков других типов снизили ИСОС до нескольких сотен.

Другую серию экспериментов проводили с использованием покрытия в виде монослоя. Функциональными добавками являлись изоцианаты. В заключительной серии экспериментов применяли покрытие из материала с наполнением наночастицами алюмосиликатов, который служил барьером для водяных паров. ИСОС при использовании алюмосиликата Nanosor I.28E был равен 467, при использовании Nanosor I.30E – 1152.

Использование нанокompозитов в облегченных стеклах

Мотивацией для использования нанокompозитов при создании облегченных стекол являлось стремление совместить их уникальные свойства со специальной обработкой поверхности. Это позволило достичь высоких акустических и барьерных характеристик, а также высокого светопропускания в нужном диапазоне длины волн. Кроме того, механические свойства таких материалов открывают новые возможности дизайна конструкций.

В промышленности много лет применяют наполнение полимеров различными частицами, в первую очередь для снижения стоимости и улучшения механических характеристик. Для достижения нужного эффекта степень наполнения должна быть не меньше 20%. При этой концентрации наполнителя еще удается сохранить компромисс с такими преимуществами полимерной матрицы, как технологичность при переработке материала, низкая плотность, хороший внешний вид. Поэтому важно получить материал с сохранением высоких механических характеристик при низкой степени наполнения. Эти возможности предоставляют полимерные нанокompозиты, которые привлекают к себе в последнее десятилетие все большее внимание. Наиболее типичным при изготовлении нанокompозитов является золь-гель-метод. Наночастицы смешивают с полимерным гелем на молекулярном или близком к нему уровне. Размер частиц можно оценить по рис. 2.

Были проведены такие исследования: модификация поверхности наночастиц для обеспечения совместимости с полимером и получения нужных свойств (рис. 3, более подробно см. <http://www.hubermaterials.com>), применяли два разных метода обработки поверхности; введение жестких и мягких частиц различной формы и изучение их влияния на акустические и оптические свойства; смешивание в обычном или ультразвуковом миксере с последующим формованием удобных для испытаний образцов; термический анализ и микроскопические исследования смесей; измерение механических и иных свойств.

На рис. 4 показано влияние концентрации наночастиц на степень пропускания световых волн различной длины. При содержании наполнителя 1%

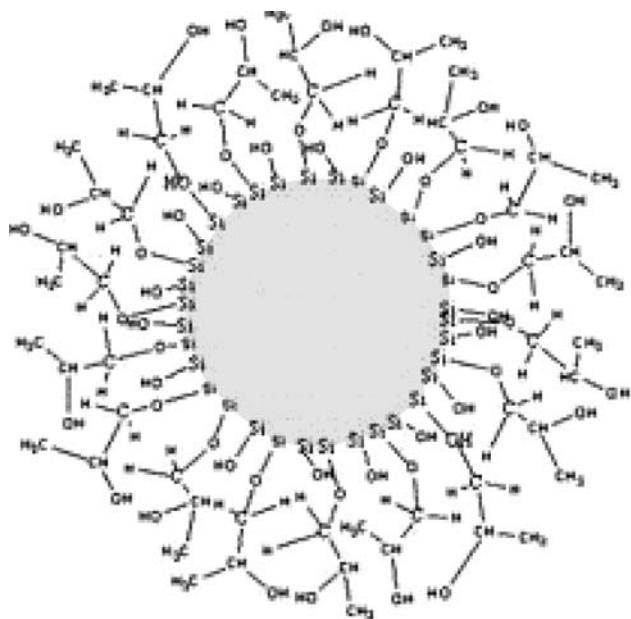


Рис. 3. Модифицированная поверхность материала (осажденный силикат).

видно, что имеют место малые изменения прозрачности в области видимого света и умеренные изменения в УФ- и ИК-диапазонах. Степень пропускания стеклами ИК-излучения особенно важна для поддержания комфортной температуры внутри салона автомобиля.

Акустические испытания

В настоящей работе потери на прохождение звука определяли методом конечно-элементного

акустического анализа для различных конфигураций стекол и разных полимеров. Рассчитанные значения достаточно хорошо совпадают с результатами экспериментов (рис. 5). Поскольку собственная частота композитного материала была порядка 3500 Гц, ожидался провал потерь на прохождение звука при 3440 Гц, что подтверждается экспериментом. Для частот выше 2000 Гц расчетные значения совпадают с опытными данными, для частот меньше 2000 Гц они выше.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ОБРАБОТКА СТЕКОЛ ДЛЯ БОЛЬШИХ ОКОН

Материалом для изготовления изделий служил стеклопластиковый композит. Матрицей служила поливинилэфирная смола со вспененной структурой. В качестве шаблона использовали слоистое стекло с прослойкой из ПВБ. Схема установки показана на рис. 6. Материал по периметру, показанный на рисунке серым цветом, не позволял смоле вытекать. Два внутренних кольца служили для вакуумного прижатия стекол. После замыкания формы смолу впрыскивали с одного края, причем сохранялась возможность откачки с противоположного края.

ВРЕМЯ ЗАПОЛНЕНИЯ И ФОРМА ФРОНТА ПОТОКА

Экспериментальная установка для изготовления стекол перед тем, как было определено время заполнения, была проверена на характер течения материала в ней. Фронт потока в установке был

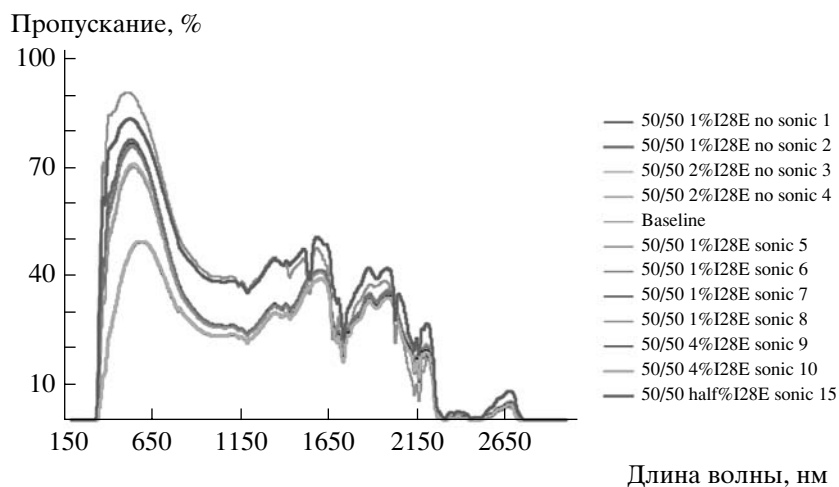


Рис. 4. Полный спектр пропускания для композиций АЭП (50% DER 331 : 50% DER 732) с различным содержанием наночастиц алумосиликата Nanosol I.28E.

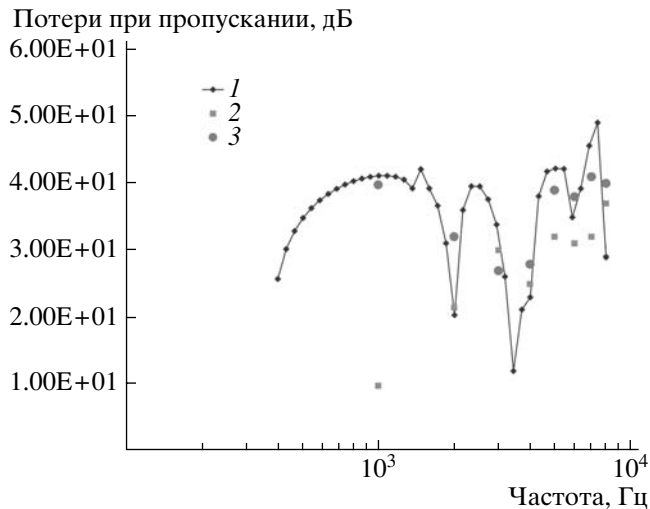


Рис. 5. Рассчитанные частотные зависимости акустической проницаемости в сравнении с экспериментальными данными: 1 – предсказание, 2 – испытание, 3 – явный анализ.

длиной 1.04 м (41 дюйм) по диагонали; площадь поверхности составляла 4200 см². Установку слегка наклоняли для того, чтобы создать разницу высот краев в 2 см. Это обеспечивало свободное

течение смолы между стеклами. При этом не образовывалось воздушных пузырей. Полный объем, заполняемый смолой, равен 1.7 л, толщина стекла была равна 1.8 мм, а при полной толщине пакета 5.3 мм заполняемый объем составлял ~720 см³.

Вязкость полимерного материала ~500 сП. Давление впрыска составляло 250 кПа. Время заполнения 30 мин. В дальнейшем планируется усовершенствовать установку и довести давление впрыска до 750 кПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована техническая осуществимость нового по сравнению с применяющимися в промышленности процесса изготовления облегченных слоистых автомобильных стекол. Был использован метод впрыска под давлением, причем связующий состав подбирали с учетом эксплуатационных, оптических и прочих требований к боковым автомобильным стеклам. В полимерную прослойку вводили наночастицы для улучшения ее свойств. Продемонстрировали возможность

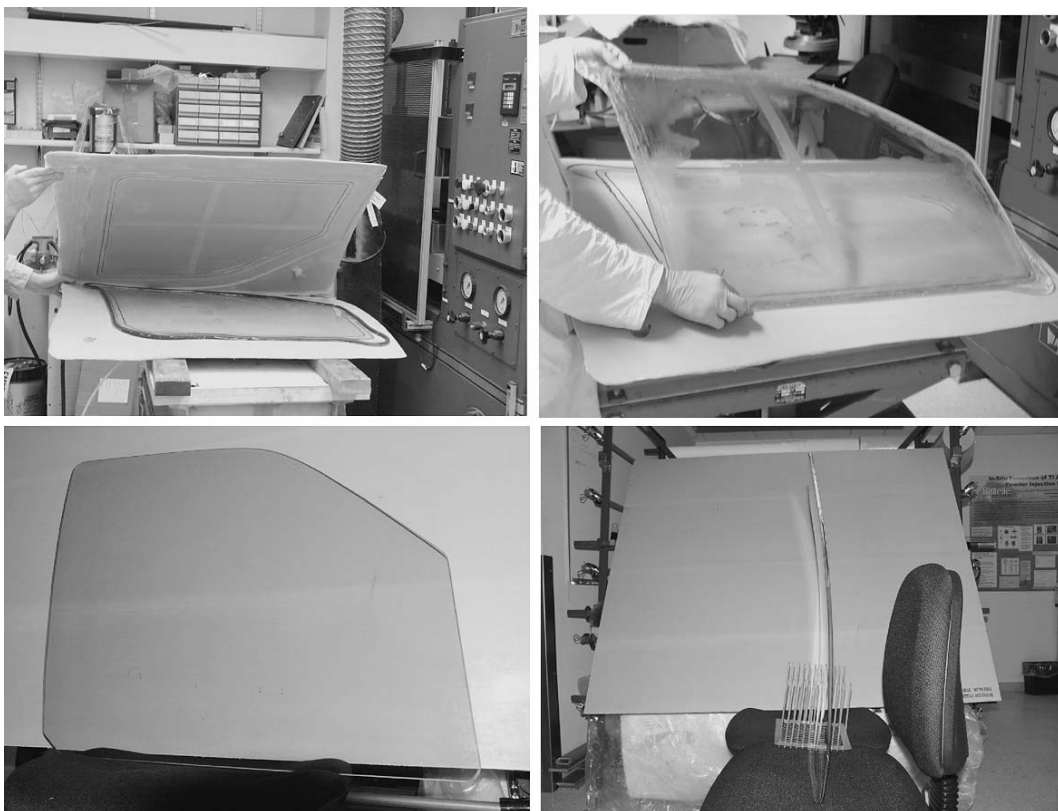


Рис. 6. Оборудование для изготовления крупноразмерных стекол и вид конечных изделий.

осуществления процесса изготовления полноразмерного образца с использованием всех описанных выше новшеств.

Дальнейшие исследования будут направлены на улучшение свойств полимерной прослойки с добавлением в нее наполнителя, а также на создание стекол с несколькими внутренними слоями для улучшения акустической изоляции. Также будет проведен компьютерный расчет свойств таких изделий для оптимального подбора структуры слоев и дисперсного наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun X., Khaleel M.A. // J. Automobile Eng. 2005. V. 219. № 9. P. 1059.
2. Sun X., Khaleel M.A. // Int. J. Damage Mech. 2004. V. 13. P. 263.
3. Khaleel M.A., Korolev V.N., Johnson K.J. // Int. J. Forming Processes. 2004. V. 7. № 4. P. 459.
4. Khaleel M.A. // Int. Glass Rev. 2000. V. 3. P. 77.

Fabrication and Optimization of Properties of Polymer Laminated Nanoreinforced Automobile Glasses: Experiments and Modeling

M. A. Khaleel, X. Sun, and K. Simmons

*Pacific Northwest National Laboratory,
906 Battelle Blvd., Richland, WA 99352, USA
e-mail: moe.khaleel@pnl.gov (M.A. Khaleel).*

Abstract—This paper describes the fabrication process for the thin cast-in-place laminate glazing systems to be used in cars of the future to achieve the weight reduction goals of FreedomCAR. The primary objective of the project is to reduce vehicle weight, improve fuel economy, and reduce vehicle emissions through the use of structurally reliable, high acoustic performance, and lightweight glazing systems with low manufacturing costs. Energy savings come from reducing weight by using thinner glazing; prior studies at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) have demonstrated a potential of 30% weight reductions compared with standard glazing system. Energy savings will also come from reducing interior heat loads; that, in turn, will reduce the demand for air conditioning. The evaluation of alternative glazing concepts seeks to improve acoustical performance such that reduced interior noise levels can be achieved while maintaining glazing at minimal thickness and weight levels. The most important factor in utilizing laminated glazing systems as vehicle side glass is its advantage in cost savings for material and manufacturing processes.

УДК 541.64:539.3:532.135

НЕЛИНЕЙНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН-СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД МАРГАНЦА И АЛЮМИНИЯ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

© 2008 г. М. Saphiannikova, F. R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich

*Leibniz Institute of Polymer Research
Hohe Straße 6, D-01069 Dresden, Germany*

Исследована структурная эволюция кластеров частиц наполнителя в нанокompозитах полиэтилен-слоистый двойной гидроксид марганца и алюминия при сдвиговом течении. Предложено описание наблюдаемых явлений в рамках модифицированной модели Вагнера. Структурное поведение таких нанокompозитов сходно с поведением наполненных эластомеров, для которых наблюдается разрушение кластеров наполнителя при больших деформациях и их агломерация при уменьшении деформации в режиме сдвиговых гармонических колебаний (эффект Пейна). Как наполненные эластомеры и другие подобные им системы, полимер-алюмосиликатные нанокompозиты демонстрируют различное поведение при приближении к стационарному состоянию в зависимости от того, подвергался ли материал первоначально большим или малым сдвиговым деформациям. Найдено, что характерное время агломерации в отсутствие сдвигового течения примерно на порядок выше, чем характерное время разрушения кластеров в режиме нелинейного сдвига.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются относительно новым классом синтетических глин, используемых в качестве наполнителей при приготовлении полимерных нанокompозитов. Для полимерных нанокompозитов на основе СДГ характерны высокие механические свойства, негорючесть, биосовместимость и повышенная электропроводность [1–4]. При изготовлении таких нанокompозитов важно понимание природы диспергирования частиц СДГ в полимерной матрице в условиях сдвигового течения расплава. Анализ состояния дисперсии наполнителя методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии обычно проводят выше температуры стеклования материала, что не отражает состояние, в котором находится наполненный полимерный расплав при сдвиговом течении. Эти различия становятся более выраженными, если компоненты в системе несовместимы. В данном случае использование реологических методов может предоставить хотя и косвенную, но важную информацию о структуре материала, на основании которой можно судить о распределении ча-

стиц, а также их взаимодействии друг с другом и с полимерной матрицей.

Известно, что вязкоупругие свойства наполненного расплава полимера, например сдвиговая вязкость и модуль упругости, могут существенно возрастать по сравнению с чистой матрицей. Этот эффект нельзя объяснить только гидродинамическими причинами, так как частицы наполнителя обладают активной поверхностью и стремятся образовать агломераты, а при большом содержании наполнителя – даже трехмерные структуры сетчатого типа, подобные обнаруженным в наполненных эластомерах [5–7]. При сдвиговом течении кластеры наполнителя могут разрушаться, а затем после снятия сдвиговой нагрузки образовываться снова [8]. По-видимому, именно разрушение структур наполнителя ответственно за такие тиксотропные эффекты, как уменьшение (и даже исчезновение) скачка напряжения сдвига при нелинейной нагрузке или падение комплексной сдвиговой вязкости в последующих циклах нагружения.

В эксфолированном состоянии слоистые кристаллические материалы представляют собой сильно анизометричные частицы, которые могут ориентироваться при приложении сдвига. Напри-

E-mail: grenzer@ipfdd.de (Сафьянникова Марина).

мер, вызванную сдвигом переориентацию наблюдали в расплавах полимер-алюмосиликатных композитов. Этот эффект становился существенным только при больших скоростях сдвига (выше 5 с^{-1}) [9]. Также сообщалось о заметной ориентации силикатных слоев в блок-сополимерных нанокompозитах при скоростях сдвига выше 10 с^{-1} , когда стационарная сдвиговая вязкость становится сравнимой с ее значением для ненаполненного расплава [6, 10]. В состоянии покоя анизометричные частицы и их агломераты должны постепенно возвращаться в исходное неориентированное состояние.

В последние годы были предприняты попытки моделирования механического усиления нанокompозитов [11, 12] и наполненных эластомеров [13] с использованием относительно простых моделей. Численные расчеты методом Монте-Карло показали, что наполнение жесткими сферическими наночастицами приводит к возрастанию модуля упругости при малых деформациях. Это увеличение пропорционально объемной доле частиц наполнителя, и максимальное усиление по отношению к ненаполненному расплаву не превышает трехкратного [11]. Таким образом, рассчитанное увеличение жесткости получалось гораздо меньшим, чем экспериментально измеренное для расплавов нанокompозитов. Расхождение между теорией и экспериментом объясняли тем, что при моделировании не учитывали агломерацию частиц наполнителя. В работе других авторов при использовании метода молекулярной динамики [12] был учтен эффект притяжения между поверхностью наночастиц и полимерными сегментами. Тем не менее вычисленные вязкость и динамический модуль упругости возрастали меньше, чем на порядок, по сравнению с соответствующими значениями для расплава чистого полимера, даже при высоком содержании наполнителя. Этот результат моделирования также указывает на необходимость учета агломерационных эффектов при объяснении механического усиления в наполненных полимерных системах.

Современные методы компьютерного моделирования не способны иметь дело с такими медленными процессами, как эволюция сетчатых структур наполнителя при приложении внешних механических нагрузок. Поэтому возникает необходимость разработки приемлемых реологиче-

ских моделей для столь сложных систем. Хотя предлагаемые модели не обеспечивают детального микроскопического описания структур, образуемых наполнителем, они тем не менее позволяют проверить различные способы разрушения и восстановления таких структур, проявляемые в виде макроскопических изменений нелинейных вязкоупругих свойств.

Обычно реологические модели разрабатывались для расплавов чистых полимеров, следовательно, предполагали только небольшие изменения структуры полимера даже в нелинейном режиме. Неудивительно, что модель К-КВЗ не смогла предсказать поведение сдвиговых напряжений в слоистых нанокompозитах при промежуточных и высоких скоростях сдвига [10]. Недавно для описания эксперимента по обращению направления сдвигового течения в полипропилен-органоалюмосиликатных нанокompозитах была применена структурная сеточная модель, основанная на модифицированной модели Джеффри [14]. В этой модели использовали так называемый структурный параметр, изменение которого описывали кинетическим уравнением, связывающим разрушение структуры с энергией, рассеиваемой в процессе течения [15]. Аналогичная идея высказывалась еще в 1976 г., когда для описания тиксотропного отклика Асиерно с сотрудниками [16, 17] ввели в уравнение Максвелла модуль сдвига и спектр времен релаксации, зависящие от структурного параметра [18]. Схожий подход был успешно применен для описания эффекта Пейна в наполненных эластомерах, где вводили структурный параметр для описания изменений модуля сдвига [19].

В данной работе предлагается несколько иной подход, основанный на модификации хорошо известной модели Вагнера для учета тиксотропного отклика полимерных нанокompозитов в нелинейном сдвиговом режиме нагружения. В настоящей работе этот подход применен к недавно синтезированным композитам ПЭ-синтетическая глина, а именно к расплаву ПЭНП, наполненному слоистым двойным гидроксидом марганца и алюминия. В предыдущих статьях [20–22] был выполнен детальный структурный и линейный реологический анализ указанных нанокompозитных систем, в которых синтетическая глина эксфолируется полимерными молекулами лишь частично. В на-

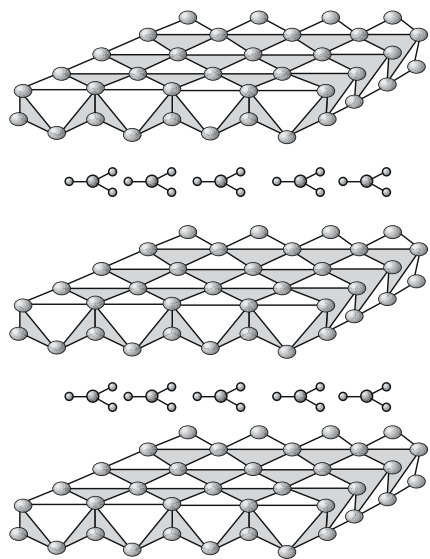


Рис. 1. Структура кристалла слоистого двойного гидроксида. Положительно заряженные слои гидроксида содержат двух- и трехвалентные ионы металла. В межслоевом пространстве находятся анионы (такие как CO_3^{2-} и Cl^-) и молекулы воды.

стоящей работе показано, что в нелинейном режиме деформирования нанокompозитов ПЭ–СДГ наблюдается скачок напряжения после начала сдвигового течения, величина которого сильно зависит от содержания СДГ в нанокompозите и от периода отдыха между последовательными циклами нагружения. Кроме того, при высоком содержании СДГ вблизи максимума напряжений обычно появляются колебания сдвиговых напряжений. Будет показано, что оба эффекта достаточно хорошо описываются в рамках модифицированной модели Вагнера, в которую был введен зависящий от времени нелинейный структурный параметр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиэтилен низкой плотности (индекс течения 3.8 г/10 мин, плотность 0.9225 г/см³) получен от Exxon Mobil (Бельгия). ПЭ с привитым малеиновым ангидридом (МА-ПЭ) (“Compton”, США) использовали в качестве пластификатора (доля малеинового ангидрида 1 мас. %). Значения M_w и M_w/M_n для этих полимеров, измеренные методом ГПХ, составляли 2.96×10^5 и 4.13 для исходного ПЭ, 3.28×10^5 и 4.14 для образцов ПЭ после экструзии и 4.11×10^4 и 1.71 для МА-ПЭ соответ-

ственно. Интересно, что экструзия чистого ПЭ приводит к росту ММ на 10%. Возможно, это происходит из-за реакции свободных алкильных радикалов, возникающих при термомеханической деструкции ПЭ.

Для приготовления нанокompозитов СДГ на основе марганца и алюминия (рис. 1) модифицировали, используя в качестве анионного ПАВ додецилбензенсульфонат, который замещал молекулы воды в межслоевом пространстве. Как показал рентгеноструктурный анализ [20], введение ПАВ увеличивало расстояние между слоями с 0.76 до 2.96 нм. Использованный метод обработки наполнителя делал органически модифицированный СДГ пригодным для интеркаляции и дальнейшей эксфолиации гидрофобными молекулами полимера.

Нанокompозиты ПЭ–СДГ готовили в ко-ротационном двойном шнековом экструдере (Leistritz Micro 27), с диаметром шнека 27 мм и отношением длины к диаметру 36. Процесс смешения в расплаве проводили в экструдере в две стадии: сначала готовили и формовали гранулы маточной смеси модифицированного СДГ и пластификатора, которые затем смешивали с ПЭ в разном соотношении для получения нанокompозитов с содержанием СДГ 2.5, 5, 10 и 15 мас. %. Оба этапа смешения проходили при одинаковых условиях: скорость вращения шнека 100 об/мин, температурный профиль от входной до выходной секции составлял 180–200°C при расходе смеси 6 кг/ч.

Анализ приготовленных нанокompозитов методом широкоугольного рентгеновского рассеяния показал [20–22], что частицы СДГ эксфолированы не полностью, что весьма типично для подобных нанокompозитов. Однако уширение дифракционных пиков и даже исчезновение пиков высоких порядков свидетельствует о значительной эксфолиации диспергированных частиц СДГ и их интеркаляции полимерными молекулами. Для проверки этого факта был проведен морфологический анализ нанокompозитов ПЭ–СДГ с использованием микрофотографий, полученных при комнатной температуре методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Использовали просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ LEO 912 с ускоряющим напряжением 120 кВ и ярким освещением поля. Срезы образцов толщиной 80 нм были получены с помощью ультрамикротомии при –120°C.

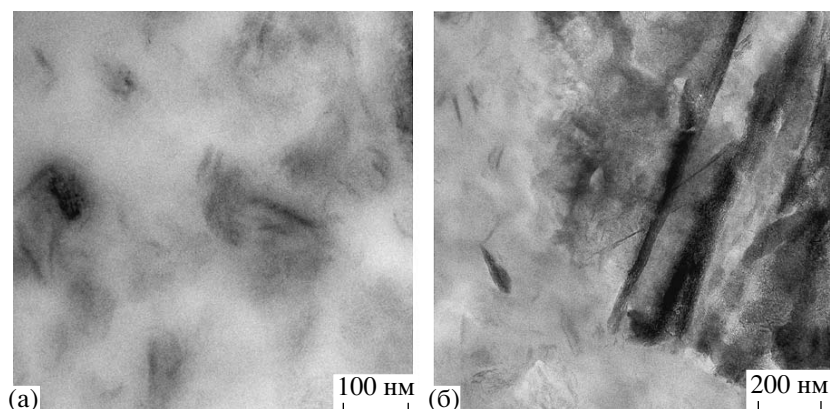


Рис. 2. Полученные с помощью ПЭМ-изображения с высоким разрешением, показывающие состояние дисперсии частиц СДГ в двух областях – в полимерной матрице (а), внутри и вблизи крупного агломерата частиц (содержание СДГ 10 мас. %) (б).

Изображения ПЭМ свидетельствуют о значительной эксфолиации поверхностных слоев больших кристаллов или пластин СДГ (рис. 2а). ПАВ, вызывающий раздвижение пластин СДГ, рассеивается в полимерной матрице и претерпевает существенное разупорядочение на поверхности дискообразных пластин. В итоге этот процесс приводит к фрагментации гидроксидных слоев и их переходу в объем полимерной матрицы. Фрагменты частиц, отслоившиеся от больших кристаллитов, чрезвычайно малы (рис. 2а) и практически однородно распределены по матрице. Значительная доля частиц СДГ объединяется в агломераты вследствие физических контактов друг с другом. На рис. 2б показано типичное распределение частиц СДГ в ПЭ-матрице. Очевидно, что в наноккомпозитах частицы СДГ образуют иерархическую структуру, начиная с эксфолированных фрагментов, имеющих наноразмеры, и заканчивая агломератами частиц СДГ, достигающих микронных размеров.

Реологические свойства расплавов наноккомпозитов определяли с помощью ARES – реометра (“Rheometrics Scientific”, США). Рабочая ячейка прибора ограничена параллельными пластинами диаметром 25 мм. Все измерения проводили в атмосфере азота при 240°C. Эксперимент по релаксации напряжений после ступенчатой деформации выполняли при достижении деформации сдвига $\gamma_0 = 10$ и при расстоянии между параллельными пластинами 2 мм. Напряжение сдвига измеряли в режиме сдвигового течения расплава наполненного полимера с постоянной скоростью

сдвига $\dot{\gamma}$ в течение заданного промежутка времени. Затем следовал период отдыха различной длительности, что позволило изучить процесс восстановления структур наполнителя.

МОДЕЛЬ ВАГНЕРА

Хорошо известно, что только при очень малых скоростях сдвига ($\dot{\gamma} < 0.1 \text{ c}^{-1}$) сдвиговые напряжения τ , измеренные для расплава чистого полимера при постоянной скорости сдвига, монотонно приближаются к своему стационарному значению $\tau_{\text{стац}}$. При высоких скоростях сдвига наблюдается пик напряжения, когда τ сначала проходит через максимум и только потом выходит на стационарное значение $\tau_{\text{стац}}$. Такое нелинейное поведение системы становится еще более выраженным при введении в расплав полимера взаимодействующих частиц наполнителя. В данной работе для упрощения реологического анализа эксперимент по росту напряжения был проведен при скоростях сдвига, когда режим деформирования полимерной матрицы таков, что пик напряжения еще не наблюдается. Тогда нелинейный вязкоупругий отклик изучаемых наноккомпозитов можно с уверенностью приписать наличию кластеров наполнителя.

Возникновение максимума напряжения можно описать в рамках модели Вагнера [23, 24]

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \exp(-\beta|\gamma(t, t')|) \gamma(t, t') dt' \quad (1)$$

Здесь первый подынтегральный множитель является функцией памяти, а экспоненциальный член – функцией затухания с параметром β , характеризующим нелинейность поведения материала. Множитель

$$\gamma(t, t') = \int_t^{t'} \dot{\gamma}(t'') dt'' \quad (2)$$

зависит от предыстории скорости деформирования в области $-\infty < t' \leq t$. Для упрощения анализа рассмотрим функцию памяти, соответствующую модели Максвелла с единственной релаксационной модой

$$M(t-t') = \frac{\eta}{\lambda_0^2} \exp(-(t-t')/\lambda_0) \quad (3)$$

(η и λ_0 – вязкость и время релаксации соответственно). Тогда в эксперименте, проводимом при постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$, напряжение определяется так:

$$\frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}_0} = -\eta_i \left[\frac{\lambda_\gamma^2}{\lambda_0^2} (1 - e^{-t/\lambda_\gamma}) + \frac{t}{\lambda_0} e^{-t/\lambda_\gamma} \left(1 - \frac{\lambda_\gamma}{\lambda_0} \right) \right], \quad (4)$$

где первое слагаемое описывает монотонное возрастание сдвигового напряжения, а второе – пик напряжения. Время релаксации при сдвиговом течении дается выражением

$$\lambda_\gamma = \lambda_0 / (1 + \beta |\dot{\gamma}_0| \lambda_0), \quad (5)$$

согласно которому λ_γ уменьшается при увеличении $\dot{\gamma}_0$. Падение характерного времени релаксации в случае наполненных нанокмполитов можно интерпретировать как уменьшение среднего размера кластеров наполнителя под воздействием сдвигового течения.

Таким образом, модель Вагнера в применении к нанокмполитам неявно предполагает, что при сдвиговом течении характерный масштаб надструктур наполнителя значительно уменьшается. Очевидно, что после начала сдвигового течения в реальном наполненном полимере наблюдается последовательное разрушение структур наполнителя. Поэтому Lion с сотрудниками [19] предложил модель, в которой характерное время релак-

сации уменьшается со временем от начального значения λ_0 к стационарному $\lambda_{\text{стац}}$. В дальнейшем будем считать, что λ_γ , входящее в уравнение (4), является средним значением между λ_0 и $\lambda_{\text{стац}}$.

В эксперименте по релаксации напряжений, когда сдвиг γ_0 прикладывается в момент времени $t = 0$, модель Вагнера дает следующее решение:

$$\tau(t) = -\gamma_0 G(t) e^{-\beta \gamma_0} \quad (6)$$

Здесь $G(t) = \int_{-\infty}^0 M(t-t') dt'$ – это линейный релаксационный модуль, определенный при $\gamma_0 \rightarrow 0$. Уравнение (6) отражает принцип деформационно-временной факторизации, т.е. то, что нелинейный релаксационный модуль

$$G(t, \gamma_0) = G(t) e^{-\beta \gamma_0} \quad (7)$$

может быть представлен как произведение двух независимых функций, одна из которых зависит только от времени, а другая – только от деформации. Такое разложение действительно экспериментально подтверждается для интеркалированных силикатных нанокмполитов, за исключением области очень малых времен [10]. Следовательно, указанный подход оправдывает оценку больших времен релаксации из эксперимента по релаксации напряжений.

На протяжении многих лет модель Вагнера весьма успешно применялась для описания нелинейных вязкоупругих свойств расплавов коммерческих полимеров. Однако полимерные нанокмполиты представляют собой гораздо более сложные системы, чем расплавы чистых полимеров, из-за наличия неоднородных структур наполнителя. Первой проблемой, с которой мы столкнулись в наших исследованиях, является сильная зависимость механического поведения образцов от предыстории их приготовления (см. ниже). Далее было найдено, что структуры наполнителя значительно меняются при приложении нелинейного сдвигового течения, что не может быть описано в рамках оригинальной модели Вагнера с $\beta = \text{const}$. В следующем разделе будут обсуждены некоторые особенности тиксотропного поведения нано-

композитов ПЭ–СДГ с помощью введения соответствующих модификаций модели Вагнера.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Быстрый рост сдвиговой вязкости, особенно явно выраженный при низких частотах в динамических экспериментах или низких скоростях сдвига в экспериментах по росту напряжения, является одним из главных аргументов в пользу образования агломератов частиц наполнителя в полимерной матрице. Так, в случае нанокompозитов ПЭ–СДГ стационарная вязкость η , измеренная при $\dot{\gamma}_0 = 0.01 \text{ c}^{-1}$, растет экспоненциально с увеличением степени наполнения (рис. 3а):

$$\eta = \eta_{\text{ПЭ}} \exp(\alpha_\phi \phi), \quad (8)$$

где $\eta_{\text{ПЭ}}$ – стационарная вязкость расплава ненаполненного полиэтилена, ϕ – массовая доля наполнителя. При формулировке уравнения (8) не были учтены изменения вязкости матрицы при добавлении пластификатора с низкой ММ. Экспонента $\alpha_\phi \approx 35$ в уравнении (8) может быть пересчитана для объемной доли наполнителя, что дает $\alpha_v \approx 53$ (последняя величина по смыслу представляет собой характеристическую вязкость). Оценка объемной доли наполнителя была сделана на основании того, что содержание органических веществ в модифицированном СДГ составляет 54 мас. % и плотность немодифицированного СДГ равна 2.1 г/см³. Значение характеристической вязкости оказалось в ~20 раз больше, чем ожидаемое усиление за счет гидродинамического эффекта от жестких анизометричных частиц (2.5 для сфер [25]). Это объясняется быстрым ростом сетчатых структур наполнителя, подобно тому, как в наполненных эластомерах [7]. Как было показано ранее, наличие таких структур ведет к изменению поведения высоконаполненных нанокompозитов от жидкообразного к твердообразному. В частности, данный процесс проявляется в исчезновении низкочастотного ньютоновского плато сдвиговой вязкости при динамических измерениях высоконаполненных полимерных расплавов [21].

Результаты эксперимента по релаксации напряжений после ступенчатой деформации $\gamma_0 = 0.1$ представлены на рис. 3б. Релаксационные кривые для нанокompозитов с малым содержанием напол-

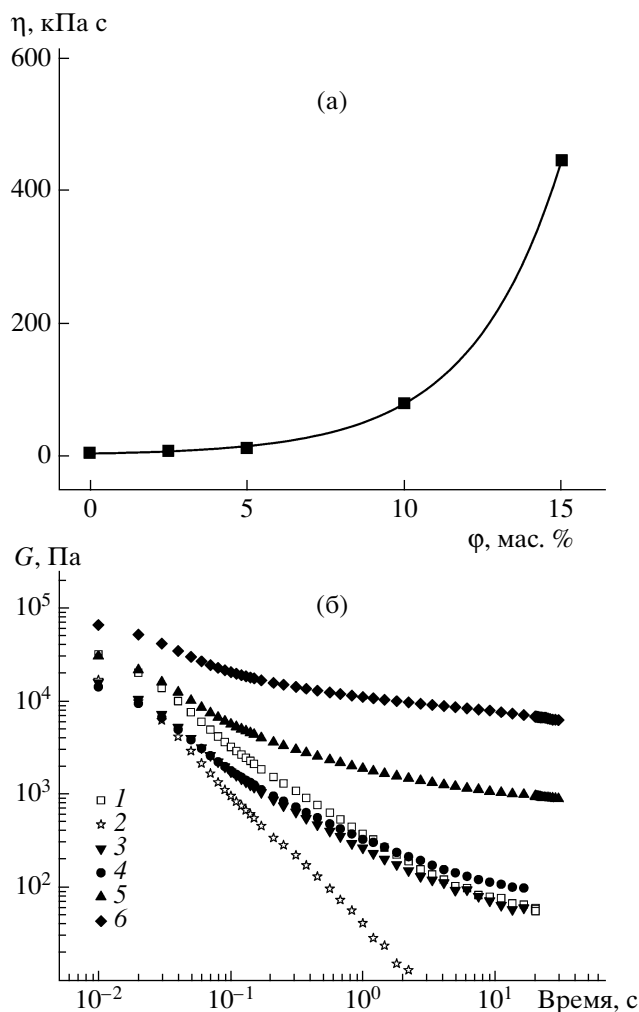


Рис. 3. Стационарная вязкость как функция степени наполнения (а), а также кривые релаксации напряжения после ступенчатой деформации (б) для ПЭ (1), пластификатора МА–ПЭ (2) и нанокompозитов ПЭ–СДГ с содержанием СДГ 2 (3), 5 (4), 10 (5) и 15 мас. % (6).

нителя (2.5 и 5 мас. % СДГ) аналогичны кривой, наблюдаемой для расплава чистого ПЭ. Такой результат объясняется добавлением к полимерной матрице низкомолекулярного пластификатора МА–ПЭ, релаксационный модуль которого намного меньше, чем релаксационный модуль чистого ПЭ. Подобно сдвиговой вязкости, релаксационный модуль быстро возрастает при больших степенях наполнения (10 и 15 мас. % СДГ), причем рост особенно явно выражен при больших временах. Результаты эксперимента по релаксации напряжений в нанокompозитах ПЭ–СДГ были использованы для вычисления больших времен релаксации $\lambda_i > 1 \text{ c}$, которые проявляются при измерениях роста напряжения при постоянной скорости сдви-

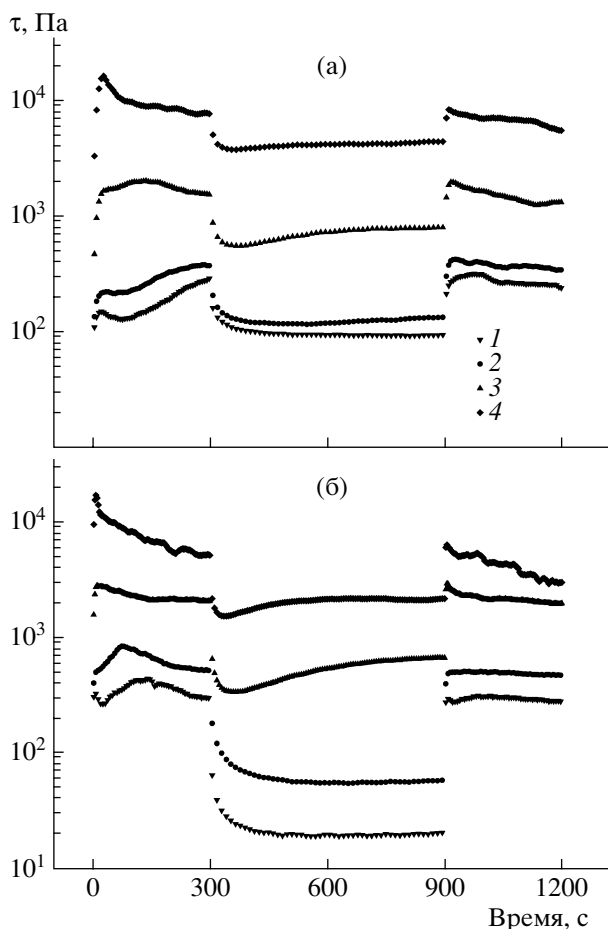


Рис. 4. Временная зависимость сдвиговых напряжений для ряда свежеприготовленных нанокомпозитов с различным содержанием СДГ. Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ в последовательных циклах нагружения составляет 0.1 (а) и 0.3 с^{-1} (б) в первом и третьем циклах, а также 0.01 с^{-1} во втором. Содержание СДГ 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и $15 \text{ мас. } \%$ (4).

га. С этой целью была проведена подгонка релаксационных кривых при помощи следующего экспоненциального ряда:

$$G(t) = G_{\infty} + \sum_{i=1}^3 G_i e^{-t/\lambda_i} \quad (9)$$

Член G_{∞} в уравнении (9) учитывает эффект “замороженной памяти”, хорошо известный для нанокомпозитов с большой степенью наполнения, когда напряжения при $t \rightarrow \infty$ релаксируют не до нуля, а до некоторого остаточного напряжения [26]. Было показано, что наибольшие времена релаксации равны ~ 1 и ~ 20 с для чистого расплава,

постепенно возрастают для нанокомпозитов с промежуточными значениями наполнения и достигают ~ 5 и ~ 50 с для расплава с $15 \text{ мас. } \%$ СДГ ($G_{\infty} \approx 4100 \text{ Па}$). Рост характерных времен релаксации с повышением содержания наполнителя можно интерпретировать как увеличение средних размеров агломератов частиц наполнителя, в то время как появление заметного остаточного напряжения при больших степенях наполнения свидетельствует в пользу образования сеточных структур.

Типичные результаты экспериментов, в которых измеряли рост напряжения сдвига с последующей ее релаксацией, представлены на рис. 4 для серии нанокомпозитов с разной степенью наполнения. Во время первого цикла нагружения образцы в течение 300 с подвергали сдвигу со скоростью $\dot{\gamma}_0 = 0.1 \text{ с}^{-1}$ (рис. 4а) или 0.3 с^{-1} (рис. 4б), во втором цикле скорость скачком снижали и в течение 600 с поддерживали равной $\dot{\gamma}_0 = 0.01 \text{ с}^{-1}$. После этого во время третьего цикла нагружения скорость сдвига скачком возвращалась к первоначальному значению $\dot{\gamma}_3 = \dot{\gamma}_1$ и поддерживалась на этом уровне в течение 300 с. Во-первых, из результатов измерений для первого и третьего циклов деформирования видно, что при изменении степени наполнения от 2.5 до $15 \text{ мас. } \%$ сдвиговое напряжение увеличивается приблизительно на два порядка, что согласуется с обсуждавшимися выше экспериментами. Во-вторых, оказалось, что снижение скорости сдвига во втором цикле не приводит к пропорциональному уменьшению сдвигового напряжения, что указывает на эффект аномалии вязкости, типичный для полимерных нанокомпозитов при высоких скоростях сдвига (в нелинейном вязкоупругом режиме). Далее было обнаружено, что поведение образцов в первом цикле нагружения сильно зависит от истории их приготовления. Вместо плавного максимума сдвигового напряжения, характерного для расплавов чистых полимеров с высокой ММ, наблюдается нерегулярный отклик (рис. 4).

Предположительно, такое поведение вызвано специфическими особенностями структуры сетки наполнителя, сформировавшейся в конкретном образце, что часто приводит к невоспроизводимости экспериментальных результатов для образцов в первом цикле нагружения. Однако третий цикл дает гораздо более надежные результа-

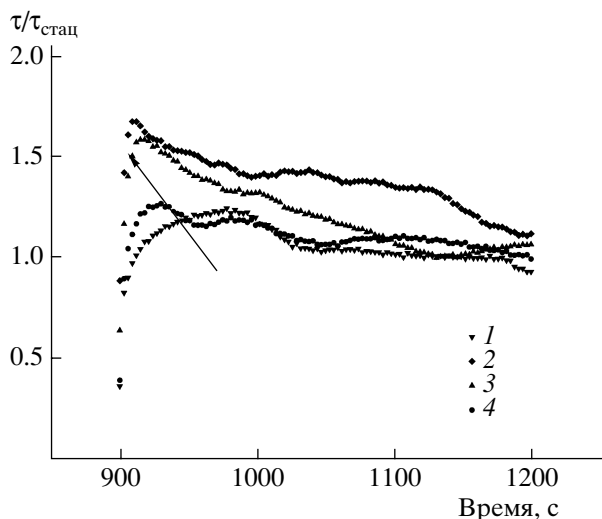


Рис. 5. Пик сдвигового напряжения для ряда нанокмпозитов. Данные соответствуют третьему циклу нагружения на рис. 4а. Стрелка указывает направление смещения максимума напряжения с ростом степени наполнения. Содержание СДГ 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 мас. % (4).

ты, которые могут быть использованы для анализа положения и величины максимума сдвигового напряжения. Видно, что время, при котором наблюдается максимум напряжения, уменьшается с ростом содержания СДГ (рис. 5). Также обнаруживается четкая тенденция роста величины пика напряжения с увеличением степени наполнения. Оба эффекта могут быть описаны в рамках модели Вагнера, если принять, что параметр нелинейности β в уравнении (1) возрастает с повышением содержания наполнителя в полимерной матрице: от $\beta \approx 0.1$ при содержании СДГ 2.5 мас. % до $\beta \approx 0.25$ при содержании СДГ 10 мас. % (рис. 6). В работе [10] при описании результатов динамических сдвиговых испытаний было найдено, что параметр нелинейности α в функции затухания $h(\gamma) = (1 + \alpha\gamma^2)^{-1}$, как и в данной статье, повышается с увеличением доли силикатного наполнителя. Так, вначале α менялся медленно вплоть до 3.5 мас. % наполнения ($\alpha \approx 35$), а затем резко возрастал для нанокмпозитов с содержанием силиката 6.7 ($\alpha \approx 440$) и 9.5 мас. % ($\alpha \approx 1800$). Таким образом, увеличение параметра нелинейности, обнаруженное при описании обоих экспериментов, отражает постепенное развитие сеточных структур наполнителя при повышении содержания последнего в полимерной матрице. Сам же параметр β (уравнение (1)) может быть рассмотрен как структурная переменная, характеризую-

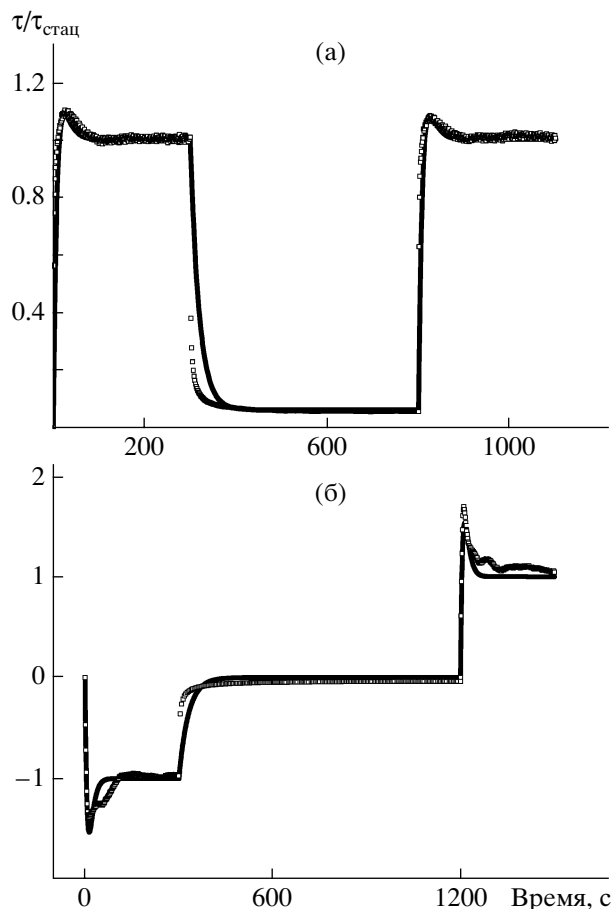


Рис. 6. Временная зависимость сдвиговых напряжений для нанокмпозитов с массовым содержанием СДГ 2.5%, $\lambda_0 = 20$ с, $\beta = 0.08$ (а) и 10%, $\lambda_0 = 30$ с, $\beta = 0.25$ (б). Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ составляет 0.5 (а) и -0.3 с^{-1} (б) в первом цикле, 0.01 (а) и 0 с^{-1} (б) во втором цикле, 0.5 (а) и 0.3 с^{-1} (б) в третьем цикле. Точки – эксперимент, сплошная линия – результаты расчетов по модели Вагнера с приведенными выше параметрами.

щая состояние нанокмпозитов ПЭ–СДГ. Ее можно интерпретировать как меру количества неразрушенных связей между частицами СДГ в кластерах наполнителя или в сеточной структуре [26]. В дальнейшем будем предполагать, что при интенсивном сдвиговом течении все кластеры (все сеточные структуры) могут быть разрушены до составляющих их частиц (т.е. все связи могут быть разорваны), что соответствует $\beta = 0$.

При больших степенях наполнения (10 и 15 мас. % СДГ) обнаружили колебания сдвигового напряжения (рис. 6б), аналогичные тем, которые ранее наблюдались при сдвиге полидоменных ЖК-полимеров [25]. В последнем случае ко-

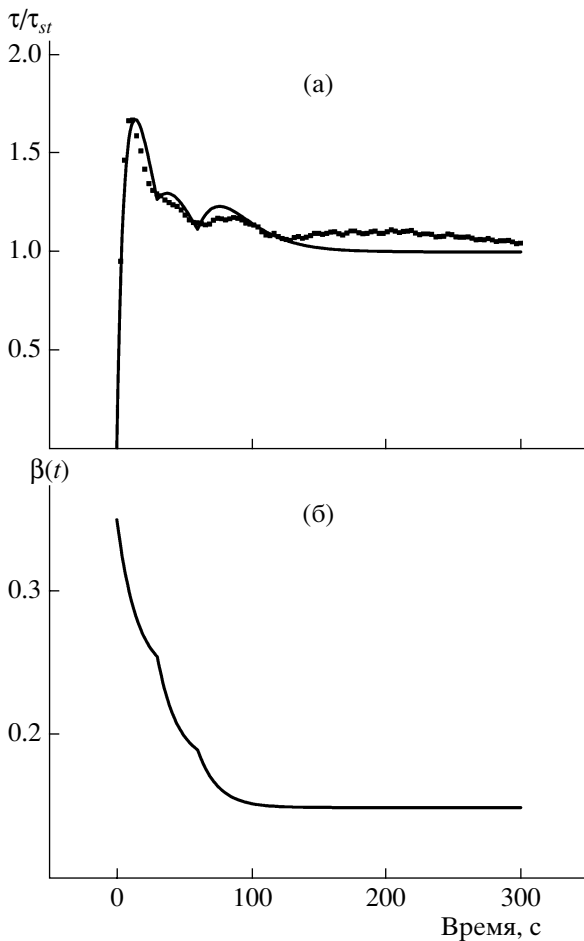


Рис. 7. Развитие напряжений (а) и изменение параметра β (б), характеризующие ступенчатое разрушение структур наполнителя в нанокompозите с содержанием СДГ 10 мас. %. Точки – эксперимент, сплошная линия – результаты расчетов по модифицированной модели Вагнера, в которой зависимость $\beta(t)$ определяется уравнением (10).

лебания напряжения были вызваны быстрым переворотом ориентированных доменов в ЖК-структуре, которая становится более мелкомасштабной под воздействием сдвигового течения, т.е. происходит дробление больших ориентационных доменов на более мелкие [27, 28]. Хотя дискообразные пластины СДГ обладают анизотропией формы, ориентационный способ возникновения колебаний напряжения представляется неправдоподобным для изучаемой системы из-за наличия в ней иерархической структуры наполнителя, содержащей как эксфолиированные фрагменты частиц СДГ, так и сами частицы, а также образованные из них разупорядоченные кластеры. Кроме того, заметную ориентацию

анизометричных частиц и(или) их доменов наблюдали в расплавах аналогичных полимер-алюмосиликатных композитов при скоростях сдвига, которые по крайней мере в 10 раз превышали скорости сдвига, использованные в настоящем исследовании [6].

Более правдоподобно ступенчатое разрушение сетки наполнителя, которое можно описать в рамках модифицированной модели Вагнера путем введения соответствующей зависимости структурной переменной β от времени:

$$\beta(t) = \sum_{i=1}^n (\beta_{i-1} - \beta_i) \exp\left(-\frac{t-t_{i-1}}{t_b}\right) \Phi(t-t_i) + \beta_n, \quad (10)$$

где n – число ступеней разрушения, β_0 и β_i – значения структурной переменной перед первым циклом нагружения и после ступени разрушения, начавшейся в момент t_i , $t_0 = 0$ соответствует началу сдвигового течения, $\Phi(t)$ – ступенчатая функция Хэвисайда, равная нулю при $t < 0$ и единице при положительных t . Для простоты рассмотрения величины длительности ступеней разрушения в формуле (10) выбраны одинаковыми и равными t_b .

Достаточно хорошее описание колебаний сдвигового напряжения для нанокompозита, содержащего 10 мас. % СДГ (рис. 7а), можно получить, используя в уравнении (10) следующий набор параметров: $\beta_0 = 0.35$, $\beta_1 = 0.24$, $\beta_2 = 0.18$, $\beta_3 = 0.15$, $t_b = 15$ с, $t_i = 2it_b$. Интересно, что оказалось необходимым использовать довольно большое время релаксации $\lambda_0 = 150$ с, поскольку стационарное состояние достигалось только через ~200 с после начала сдвигового течения (рис. 7а). Возможно, это означает, что исследованный высоконаполненный образец чрезвычайно неоднороден и изначально содержит особенно большие агломераты наполнителя, которые разрушаются при достижении некоторой критической деформации (критической энергии) до меньших, но все еще больших агломератов. Ступени изменения структурной переменной для данного образца уменьшаются со временем таким образом (рис. 7б), что создается впечатление, что колебания сдвигового напряжения являются периодическими во времени. Схожее поведение наблюдали только для нескольких образцов с высоким содержанием СДГ (10 и 15 мас. %), тогда как для

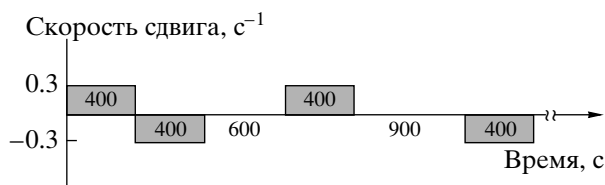


Рис. 8. Схема эксперимента по обращению направления сдвигового течения. $t_{rest} = 0-1500$ с.

большинства свежеприготовленных нанокompозитов характерны нерегулярные во времени колебания сдвигового напряжения (рис. 4); они также могут быть описаны с помощью модифицированной модели Вагнера путем выбора в уравнении (10) соответствующих значений β_i и моментов разрушения t_i , причем последние должны быть взяты не эквидистантными во времени.

ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ОБРАЩЕНИЮ НАПРАВЛЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ

Общепринятым методом анализа сложных полимерных систем в условиях сдвига является эксперимент по обращению направления сдвигового течения, ранее предложенный для исследования ЖК-полимеров [27]. С недавнего времени этот метод начал успешно применяться для изучения эволюции структур наполнителя в различных полимерных нанокompозитах [14, 29, 30]. Образец, помещенный в ротационный вискозиметр, вначале подвергают сдвигу в одном направлении (например по часовой стрелке) в течение времени t_{shear} (цикл предварительного нагружения). Затем практически мгновенно, без паузы, осуществляют сдвиг в противоположном направлении (против часовой стрелки) в течение такого же времени t_{shear} . После этого течение мгновенно останавливается, что позволяет образцу отрелаксировать в течение времени отдыха t_{rest} . Затем процесс обращения сдвигового течения со следующим за ним периодом релаксации повторяется снова. Длительность периода отдыха t_{rest} увеличивается от цикла к циклу (рис. 8). В данной работе выбрали $t_{shear} = 400$ с и $t_{rest} = 0, 600, 900, 1200$ и 1500 с. Результаты, полученные в первом цикле предварительного нагружения, отбрасывали из-за их плохой воспроизводимости. Все последующие данные использовали для изучения влияния скорости сдвига и длительности периода отдыха на состояние структур наполнителя.

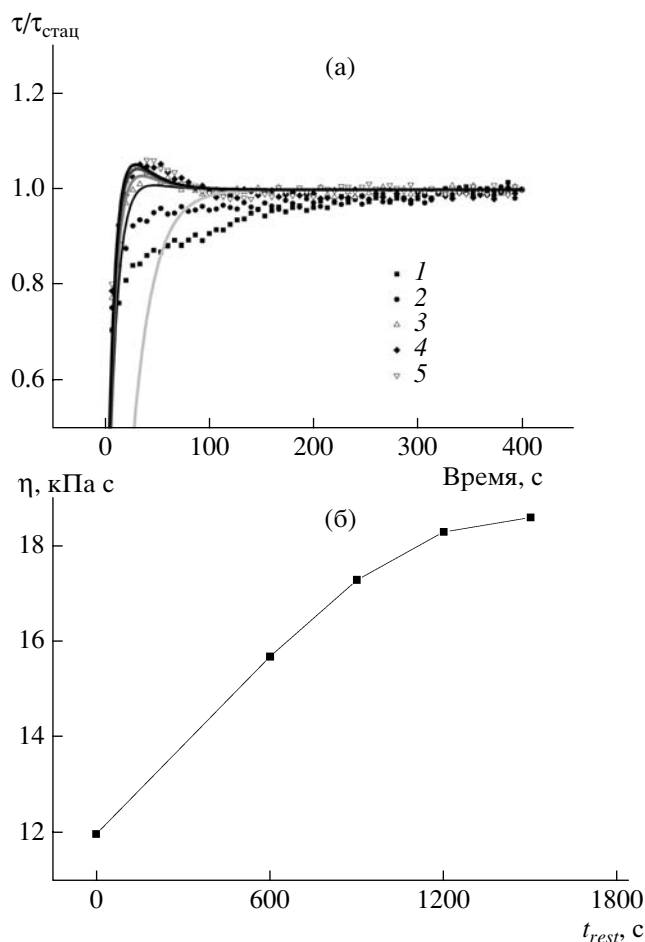


Рис. 9. а – Результаты эксперимента по обращению направления сдвигового течения для нанокompозита с содержанием СДГ 5 мас. %, $|\dot{\gamma}| = 0.3$ с⁻¹; точки – эксперимент, кривые – результаты модифицированной модели Вагнера, в которой зависимость $\beta(t)$ определяется уравнениями (11)–(13), $\beta_r = 0.2$, $\beta_1 = 0$, $\lambda_0 = 20$ с, $t_b = 100$ с и $t_r = 500$ с. $t_{rest} = 0$ (1), 600 (2), 900 (3), 1200 (4) и 1500 с (5). б – Зависимость стационарной сдвиговой вязкости от длительности периода отдыха для нанокompозита с 5 мас. % СДГ.

На рис. 9 представлены типичные данные для нанокompозита с содержанием СДГ 5 мас. % при скорости сдвига $|\dot{\gamma}| = 0.3$ с⁻¹. При малом периоде отдыха с $t_{rest} \leq 600$ с происходит только монотонное повышение сдвигового напряжения. Однако, если образец релаксировал в течение 900 с, появляется небольшой максимум напряжения. Его величина медленно возрастает с увеличением длительности периода отдыха и в конце концов выходит на насыщение, хотя и не достигая того значения, которое характерно для пика напряжения в первом цикле предварительного нагружения

(ср., например, первый и третий циклы на рис. 4). Это означает, что первый цикл всегда вызывает некоторые необратимые повреждения исходных структур наполнителя, что особенно выражено в случае нанокмполитов с высокой степенью наполнения. Также возможно, что нагружение в первом цикле ведет к дальнейшей фрагментации больших частиц СДГ.

Для описания эксперимента по обращению направления сдвигового течения малонаполненных нанокмполитов (с 2.5 и 5 мас. % СДГ) модель Вагнера была модифицирована таким образом, чтобы учесть изменение структурной переменной согласно предыстории приложения сдвиговой деформации. Как уже было показано, разрушение кластеров наполнителя в первом цикле предварительного нагружения сопровождается значительным уменьшением структурной переменной. В дальнейшем при описании процесса разрушения в первом цикле пренебрежем некоторыми нерегулярностями временной зависимости сдвигового напряжения (рис. 4а) и будем предполагать, что в целом процесс разрушения структур наполнителя протекает плавно. Тогда уменьшение структурной переменной в первом цикле можно описать следующей формулой:

$$\beta(t) = (\beta_0 - \beta_1) \exp\left(-\frac{t}{t_b}\right) + \beta_1, \quad (11)$$

где β_0 и β_1 – значения структурной переменной до начала первого цикла нагружения и сразу после него, t_b – характерное время разрушения структур наполнителя при сдвиговом течении. Поскольку для низконаполненных нанокмполитов наблюдается линейное поведение в двух последующих циклах нагружения (до тех пор пока длительность периода отдыха не превышает 600 с), разумно предположить, что в первом цикле структурная переменная падает до значения, близкого к нулю, т.е. можно полагать, что в уравнении (11) $\beta_1 \approx 0$.

В течение периода отдыха значение структурной переменной должно увеличиваться, отражая процесс агломерации частиц наполнителя:

$$\beta(t_{rest}) = \beta_1 + (\beta_r - \beta_1) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_{rest}}{t_r}\right)\right] \quad (12)$$

Здесь $\beta_r < \beta_0$ – максимальное значение структурной переменной, достигаемое после длительного

процесса восстановления, t_r – характерное время восстановления структур наполнителя в состоянии покоя (в отсутствии сдвигового течения). Оказалось, что эксперимент по обращению направления сдвигового течения может быть воспроизведен только в том случае, если t_r выбрано значительно большим, чем характерное время разрушения в присутствии сдвигового течения t_b . Например, при подгонке экспериментальных кривых для нанокмполита с содержанием СДГ 5 мас. % (рис. 9а) были выбраны значения $t_b = 100$ с и $t_r = 500$ с.

Характерное время восстановления надструктур наполнителя предположительно определяется диффузией частиц СДГ в полимерном расплаве в состоянии покоя. Однако простые оценки показывают, что диффузия невзаимодействующих частиц СДГ – это весьма медленный процесс (с характерным временем порядка 10^5 с) и, следовательно, не может объяснить изучаемый тиксотропный эффект. Более вероятным представляется процесс так называемой ускоренной диффузии, который осуществляется “активными” частицами, входящими первоначально в состав определенного агломерата и притягивающимися друг к другу [21]. Такого рода частицы могут оставаться в непосредственной близости друг от друга после разрушения агломерата, так что притяжение между ними вызывает частичное восстановление первоначального кластера с характерным временем порядка 10^3 с. Это предположение могло бы служить объяснением того, почему колебания сдвигового напряжения, наблюдаемые для нанокмполитов с высокой степенью наполнения, частично повторяют друг друга после периода отдыха, если первый цикл нагружения был не слишком продолжительным (рис. 6б) и, значит, не производил значительного удаления частиц наполнителя друг от друга.

Во всех повторных циклах нагружения структурная переменная должна убывать от значения $\beta(t_{rest})$, определяемого уравнением (12), до $\beta_1 \approx 0$:

$$\beta(t - t_i) = (\beta(t_{rest}) - \beta_1) \exp\left(-\frac{t - t_i}{t_b}\right) + \beta_1 \quad (13)$$

(t_i – момент начала i -го цикла нагружения). На рис. 9а показана подгонка кривых, полученных в эксперименте по обращению направления сдвигового течения, для нанокмполитов с содержа-

нием СДГ 5 мас. %. Наибольшее расхождение между расчетом с использованием уравнений (11)–(13) и экспериментом имеет место при $t_{rest} = 0$, когда смена направления течения происходит мгновенно. В данном случае теоретически рассчитанное сдвиговое напряжение растёт гораздо медленнее, чем экспериментально измеренное (аналогичные результаты при $t_{rest} = 0$ были получены в работе [14] при использовании структурной сеточной модели). За исключением этого расхождения модифицированная модель Вагнера обеспечивает достаточно хорошее соответствие результатов расчета с экспериментом по обращению направления сдвигового течения. Теоретическое описание может быть далее улучшено введением в уравнение (12) многочленной экспоненциальной зависимости структурного параметра β от времени нахождения системы в состоянии покоя.

Дополнительно было обнаружено, что стационарная вязкость нанокомпозиов ПЭ–СДГ возрастает на ~50% с увеличением времени нахождения системы в состоянии покоя (рис. 9б). Наблюдаемое повышение сдвиговой вязкости является еще одним проявлением процесса агломерации частиц наполнителя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как и многие другие нанокомпозиаты на основе слоистых силикатов, материалы ПЭ–СДГ представляют собой сильно неоднородные системы с малоисследованными взаимодействиями как между частицами наполнителя, так и между наполнителем и полимерной матрицей. Предложенный в настоящей работе подход не претендует на микроскопическое описание структурной эволюции в нанокомпозиатах ПЭ^oСДГ, а в большей степени направлен на предсказание характерных макроскопических особенностей этого процесса.

Для интерпретации результатов нелинейного поведения при сдвиговом течении была выбрана хорошо известная модель Вагнера, причем было принято, что нелинейный параметр β в этой модели может изменяться в зависимости от предыстории приложения сдвигового течения. Как было показано, такой подход способен описать не только медленный рост величины максимума напряжения с увеличением периода отдыха между последовательными циклами нагружения, но также и ступенчатое разрушение кластеров наполните-

ля в первом цикле нагружения. В целом было обнаружено, что структурное поведение нанокомпозиов ПЭ–СДГ при сдвиговом течении подобно поведению наполненных эластомеров, для которых наблюдается разрушение сеточных структур наполнителя при увеличении приложенной деформации и их последующее восстановление при уменьшении деформации в режиме периодического сдвига (эффект Пейна) [7, 31]. В обеих системах происходит только частичное восстановление исходных структур наполнителя при снятии нагрузки.

Наиболее важным результатом выполненного исследования является обнаружение следующего факта: агломераты наполнителя разрушаются и восстанавливаются на разных временных масштабах; характерное время агломерации кластеров примерно на порядок больше, чем время их разрушения. Такое поведение, когда структура, образованная частицами наполнителя, приближается к своему стационарному состоянию по-разному в зависимости от того, подвергалась ли система первоначально деформированию при высокой или низкой сдвиговой деформации, не является уникальной чертой изучаемых здесь нанокомпозиов.

Недавно сообщалось [32, 33] о различном характере приближения к стационарному состоянию при циклическом сдвиговом нагружении наполненных каучуков. Было показано, что модуль упругости материала после скачкообразного увеличения амплитуды деформации приближается к стационарному значению намного быстрее, чем модуль упругости наполненного каучука, релаксирующего к тому же состоянию после деформирования с большей амплитудой. Асимметричное релаксационное поведение также наблюдали для флуктуаций плотности при вибрационном нагружении гранулированных материалов в гелеобразном состоянии [34]. Недавно в рамках теории взаимодействующих мод [35] изучали индуцированное сдвигом подавление “эффекта клетки” в гранулированных материалах, приводящее к ускорению структурной релаксации. Подобно гранулированным материалам, асимметричное поведение модуля в наполненных каучуках отражает процесс “замораживания–размораживания” сетчатых структур наполнителя [33, 36]. Таким образом, агломерация частиц наполнителя в эластомерной матрице имеет общую физическую

природу с процессами замораживания подвижности в гранулированных материалах и стеклования. Очевидно, что структурная эволюция кластеров (сетчатых структур) наполнителя в полимерном расплаве при приложении сдвигового течения также имеет отношение к этой проблеме.

F.R. Costa благодарит DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) и M. Saphiannikova – DFG (Forschergruppe 597) за оказанную финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choy J.H., Kwak S.Y., Park J.S., Jeong Y.J., Portier J. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 6. P. 1399.
2. Hsueh H.B., Chen C.Y. // Polymer. 2003. V. 44. № 18. P. 5275.
3. Cho M.S., Shin B., Choi S.D., Song K.G. // Electrochim. Acta. 2004. V. 50. № 2–3. P. 331.
4. Qiu L., Chen W., Qu B. // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 87. № 3. P. 433.
5. Ren J., Silva A.S., Krishnamoorti R. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3739.
6. Krishnamoorti R., Ren J., Silva A.S. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 11. P. 4968.
7. Heinrich G., Kluppel M. // Adv. Polym. Sci. 2002. V. 160. P. 1.
8. Osman M.A., Atallah A. // Polymer. 2006. V. 47. № 7. P. 2357.
9. Lin-Gibson S., Kim H., Schmidt G., Han C.C., Hobbie E.K. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 274. № 2. P. 515.
10. Ren J., Krishnamoorti R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 12. P. 4443.
11. Sharaf M.A., Mark J.E. // Polymer. 2004. V. 45. № 11. P. 3943.
12. Smith G.D., Bedrov D., Li L., Bytner O. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 20. P. 9478.
13. Long D., Sotta P. // IMA Volume Series. 2005. V. 141. P. 205.
14. Lertwimolnun W., Vergnes B., Ausias G., Carreau P.J. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 2007. V. 141. № 2–3. P. 167.
15. Yziquel F., Carreau P.J., Moan M., Tanguy P.A. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1999. V. 86. № 1–2. P. 133.
16. Acierno D., La Mantia F.P., Marrucci G., Titomanlio G. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1976. V. 1. № 2. P. 125.
17. Acierno D., La Mantia F.P., Marrucci G., Rizzo G., Titomanlio G. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1976. V. 1. № 2. P. 147.
18. Barnes H.A. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1997. V. 70. № 1–2. P. 1.
19. Lion A., Kardelky C., Haupt P. // Rubber Chem. Technol. 2003. V. 76. № 2. P. 533.
20. Costa F.R., Abdel-Goad M., Wagenknecht U., Heinrich G. // Polymer. 2005. V. 46. № 12. P. 4447.
21. Costa F.R., Wagenknecht U., Jehnichen D., Armstrong R.C., Heinrich G. // Polymer. 2006. V. 47. № 5. P. 1649.
22. Costa F.R., Satapathy B.K., Wagenknecht U., Weidisch R., Heinrich G. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 9. P. 2140.
23. Wagner M.H. // Rheol. Acta. 1979. V. 18. № 1. P. 33.
24. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. Dynamics of Polymeric Fluids. New York: Wiley, 1987.
25. Larson R.G. The Structure and Rheology of Complex Fluids. New York; Oxford: Oxford Univ. Press, 1999.
26. Leonov A.I. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 7. P. 1039.
27. Larson R.G., Doi M. // J. Rheol. 1991. V. 35. № 4. P. 539.
28. Walker L.M., Wagner N.J., Larson R.G., Mirau P.A., Moldenaers P. // J. Rheol. 1995. V. 39. № 5. P. 925.
29. Solomon M.J., Almusallam A.S., Seefeldt K.F., Somwangthanoj A., Varadan P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 6. P. 1864.
30. Li J., Zhou C., Wang G., Zhao D. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 13. P. 3609.

31. Kluppel M. // Adv. Polym. Sci. 2003. V. 164. P. 1.
32. Heinrich G., Costa F.R., Abdel-Goad M., Wagenknecht U., Lauke B., Härtel V., Tschimmel J., Klüppel M., Svistkov A.L. // Kautschuk Gummi Kunststoffe. 2005. V. 58. № 4. P. 163.
33. Wang X., Robertson C.G. // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. № 3. Art. 031406.
34. Liu A.J., Nagel S.R. // Nature. 1998. V. 396. № 6706. P. 21.
35. Fuchs M., Cates M.E. // Faraday Disc. 2003. V. 123. P. 267.
36. Robertson C.G., Wang X. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. № 7. Art. 075703.

Nonlinear Behavior of Polyethylene/Layered Double Hydroxide Nanocomposites under Shear Flow

M. Saphiannikova, F. R. Costa, U. Wagenknecht, and G. Heinrich

*Leibniz Institute of Polymer Research,
Hohe Straße 6, D-01069 Dresden, Germany
e-mail: grenzer@ipfdd.de (Saphiannikova Marina)*

Abstract—The structural evolution of filler clusters in polyethylene/layered double hydroxide-based nanocomposites is investigated under application of a simple shear flow and is described in the framework of a modified Wagner model. Overall, the structural behavior of these polymer-clay nanocomposites is found to be similar to the behavior of filled elastomers for which breakdown of filler clusters at increasing strain and their re-aggregation at decreasing strain were observed under oscillatory shear (Payne effect). Similar to the filled elastomers and other jammed systems, the polymer-clay nanocomposites demonstrate an asymmetric behavior upon approaching the steady state depending on whether the system was initially at higher or lower shear strain. In particular, the reaggregation time of filler structure in the quiescent state is found to be about one order of magnitude larger than the characteristic breakage time in the nonlinear shear regime.

УДК 541.64:539.3

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТРЕЩИНЫ В ЭЛАСТОМЕРАХ

© 2008 г. Thomas Horst, Gert Heinrich

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Hohe Straße 6, D-01069 Dresden, Germany

В рамках теории линейной вязкоупругости рассчитаны поля деформаций около вершины трещины при разных скоростях ее продвижения. Вблизи вершины может возникать переход материала из высокоэластичного в стеклообразное состояние. Проанализированы также сдвиговое и объемное состояния в области деформирования. В то время как увеличение энергии раздира при высоких скоростях продвижения трещины можно приписать сдвиговой компоненте, объемная составляющая влияет на механизм разрушения. Результаты расчетов подтверждают экспериментальные данные о том, что неустойчивость, возникающая при переходе от стабильного к нестабильному режиму распространения трещины, связана с изменением механизма разрушения. При низких скоростях движения вершины трещины потеря сплошности материала возникает из-за образования, роста и слияния пор. При высоких скоростях кавитация незначительна, и разрушение происходит по хрупкому механизму, что ведет к уменьшению энергии, необходимой для распространения зоны разрушения.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные эластомеры обычно являются высоконаполненными, сшитыми полимерными смесями, в которых также существуют топологические зацепления. Динамические условия работы предъявляют высокие требования к эксплуатационным свойствам и стабильности эластомерных материалов. Срок службы изделий обычно уменьшается в результате износа, абразивного истирания и усталости, вызванных в основном образованием и распространением трещин.

Были предприняты большие усилия по изменению состава резин с целью получения материалов с высокой ударной вязкостью. Увеличение ударной вязкости может быть достигнуто таким изменением структуры эластомера, чтобы вблизи вершины трещины на разных масштабах возникало как можно больше процессов диссипации, приводящих к росту поглощенной материалом энергии. Энергию разрыва T , введенную Rivlin и Thomas [1] как соответствующий механический параметр разрушения, определяют как энергию, требуемую на увеличение плоскости разрушения на единичную длину. В эту величину также входит диссипация энергии. Таким образом, в отли-

чие от введенного Griffith [2] критерия, значение T гораздо выше, чем соответствующая поверхностная энергия.

Хотя энергию раздира часто используют как параметр, характеризующий условия разрушения резин, данная величина не отражает различий в механизмах диссипации, ведущих к потере сплошности материала. Следовательно, изучение этих механизмов является важнейшей задачей для понимания природы разрушения эластомерных материалов.

Не все диссипативные процессы, происходящие при распространении трещины, можно объяснить в рамках механики сплошных сред. Мелкомасштабные диссипативные процессы происходят в зоне развития трещины (рис. 1), где механика сплошных сред не способна описать переход от неповрежденного материала к разрушенному. Вклад процессов такого рода должен быть явным образом включен в баланс энергии, в то время как методами механики сплошных сред рассчитывают диссипацию во время движения трещины.

Значительный рост энергии раздира резин от T_0 (сопротивление при стабильном распространении) до T_{max} (сопротивление при катастрофическом росте) при высоких скоростях распростра-

E-mail: horst@ipfdd.de (Thomas Horst).

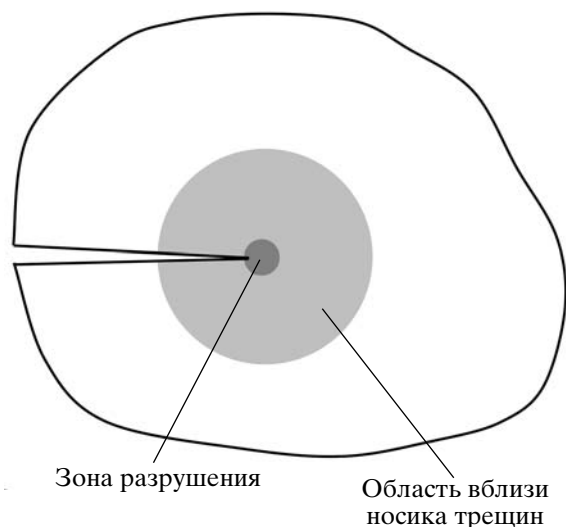


Рис. 1. Характерные области, связанные с процессом разрушения.

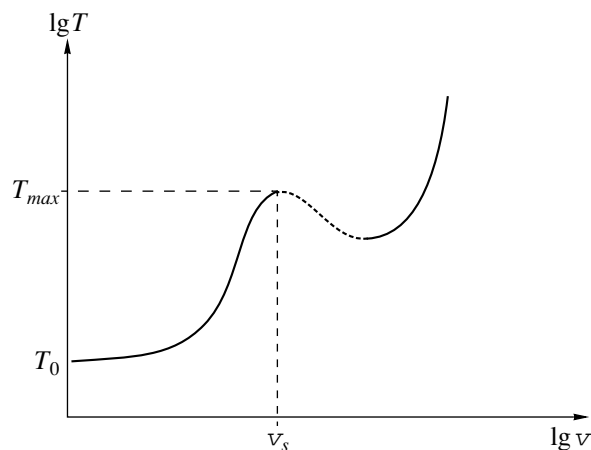


Рис. 2. Качественная картина зависимости энергии разрыва от скорости вершины трещины.

нения вершины трещины (вплоть до неустойчивости процесса разрушения при $v = v_s$) можно приписать вязкоупругой диссипации энергии вблизи вершины, но вне зоны развития трещины (рис. 2). В данной области происходит стабильное равномерное прорастание трещины, а неустойчивый рост невозможен из-за различных диссипативных процессов. Превышение T_{max} приводит к катастрофическому неустойчивому росту с высокой скоростью движения вершины трещины.

Взаимосвязь между энергией раздира и спектром вязкоупругой релаксации эластомерного материала была исследована в рамках линейной теории Persson и Brener [3]. При этом пренебрегается характерным видом механических полей вблизи вершины трещины, а учитывается только изменение модуля сдвига. Увеличение энергии раздира на три порядка можно связать с резким изменением модуля сдвига, от которого зависит диссипация. Цитируемое исследование было дополнено учетом изменения температуры при локальной диссипации энергии. Наблюдаемая неустойчивость была объяснена влиянием температуры вследствие локального разогрева материала [4]. Однако попытки экспериментального обнаружения предсказанной формы зоны гистерезисного нагрева до сих пор были неудачны [5].

Разрушение резины сопровождается перемещением зоны, в которой на микроуровне идут

процессы разрушения полимера. Исследование поверхности разрушения композитов на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК) [6] показывает, что в диапазоне малых скоростей движения вершины трещины ее поверхность достаточно грубая, по крайней мере на макроуровне, и чем больше степень наполнения сажей, тем она более гладкая. В области высоких скоростей распространения вершины трещины, наоборот, поверхность разрушения всегда гладкая, вне зависимости от содержания сажи. Было постулировано, что неровность поверхности появляется вследствие кавитации перед вершиной трещины из-за возникновения трехмерного напряженного состояния материала. Пересечение растущей трещины с образовавшимися порами приводит к возникновению грубой поверхности разрушения. Процессы образования, роста и слияния пор очень чувствительны к деталям микроструктуры, таким как характер и размер частиц наполнителя. При высоких скоростях независимо от содержания наполнителя кавитация подавлена.

Можно предположить, что в любом эластомерном материале есть дефекты – предшественники микропор. Рост существующих пор с исходным радиусом в диапазоне 0.5 мкм–1 мм связан с упругой неустойчивостью, когда гидростатическое давление превышает величину модуля Юнга [7].

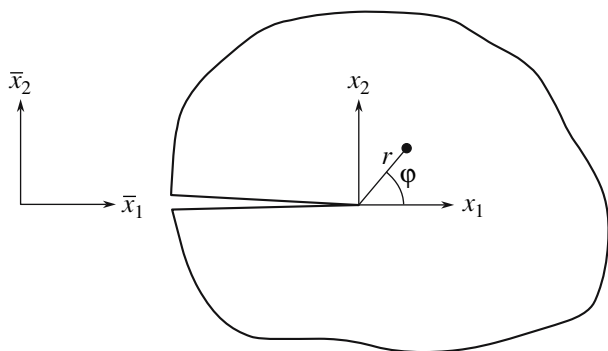


Рис. 3. Определение системы координат.

Развивая соображения, высказанные в работе [3], в данной статье был проведен анализ полей напряжений и деформаций в линейном вязкоупругом материале вблизи вершины трещины, распространяющейся с различной (конечной) скоростью. Поскольку за разрушение материала вблизи вершины трещины на мезомасштабе ответственна кавитация, сдвиговые и объемные деформации в материале будут рассматриваться раздельно.

Так как в линейной теории существует предопределенная сингулярность напряжений, возможен расчет состояния материала без явного решения краевой задачи. Вязкоупругие поля вблизи вершины трещины можно рассчитать, основываясь на линейно-упругих моделях.

В настоящей работе компоненты тензоров выражены в декартовых координатах. Поведение материала относится к фиксированной точке. Вследствие того, что трещина перемещается, для описания полей напряжений и деформаций удобно использовать декартову систему координат, движущуюся вместе с вершиной трещины (рис. 3).

ЛИНЕЙНОЕ ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛА

Резины являются материалами, состоящими из сетки сшитых химическими связями макромолекул. Динамика цепей на молекулярном уровне определяет деформационное поведение таких материалов. Под действием приложенного напряжения материал может деформироваться по двум принципиально разным механизмам [8]. Могут изменяться длина валентных связей и валентные углы. Такие перемещения малы и происходят практически мгновенно. Если молекулярная по-

движность полимера достаточно высока, то также возможны крупномасштабные перемещения фрагментов цепей. Это происходит благодаря относительно легкому вращению вокруг одинарной связи С–С. Следствием является большое число возможных конформационных состояний макромолекулы и большая конформационная энтропия. В зависимости от степени подвижности цепная молекула может в разной мере вытянуться в направлении приложенного напряжения, что уменьшает ее конформационную энтропию.

Поэтому при больших временах деформирования эластомер ведет себя подобно жидкости – как несжимаемый материал, но с низким ненулевым модулем сдвига. В то же время при малых временах воздействия модуль сдвига в тысячи раз выше и материал сжимаем. Поскольку возможен переход между двумя предельными состояниями, для материала характерно поведение с затухающей памятью, т.е. его фактическое напряженное состояние в данной точке определяется не только текущей деформацией, но и предысторией деформирования [9]. Математически это можно выразить в виде интеграла свертки. Следовательно, однородный, изотропный, линейный вязкоупругий материал характеризуется двумя зависящими от времени функциями, например модулем сдвига $G(t)$, описывающим изменение формы, и объемным модулем $K(t)$, характеризующим дилатационное поведение.

Связь между напряжениями и деформациями в данном случае можно записать в виде

$$\sigma_{ij}(t) = 2 \int_{-\infty}^t G(t-\tau) \frac{d\varepsilon_{ij}^{dev}(\tau)}{d\tau} d\tau + \delta_{ij} \int_{-\infty}^t K(t-\tau) \frac{d\varepsilon^r(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (1)$$

где след и девиатор тензора второго ранга определены как $(\cdot)^r = (\cdot)_{kk}$, $(\cdot)_{ij}^{dev} = (\cdot)_{ij} - \delta_{ij} \frac{1}{3} (\cdot)_{kk}$ (используется правило Эйнштейна о суммировании по двум нижним индексам от 1 до 3). Для вычисления полей деформации вблизи вершины трещины удобнее использовать соотношение, обратное (1), а именно

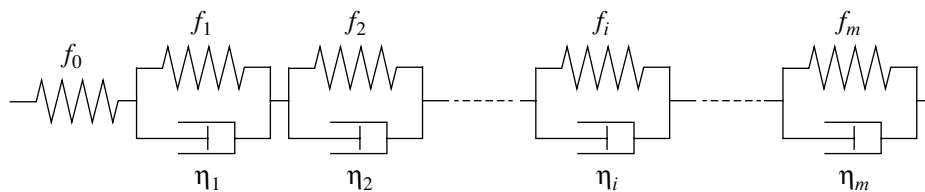


Рис. 4. Обобщенная модель Кельвина с m элементами.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(t) = & \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \frac{d\sigma_{ij}^{dev}(\tau)}{d\tau} d\tau + \\ & + \frac{1}{9} \delta_{ij} \int_{-\infty}^t B(t-\tau) \frac{d\sigma^{tr}(\tau)}{d\tau} d\tau \end{aligned} \quad (2)$$

Между сдвиговой податливостью $J(t)$ и модулем сдвига $G(t)$, как и между объемной податливостью $B(t)$ и объемным модулем $K(t)$, существуют соотношения

$$\int_0^t G(t-\tau)J(\tau)d\tau = \int_0^t J(t-\tau)G(\tau)d\tau = t \quad (3)$$

$$\int_0^t K(t-\tau)B(\tau)d\tau = \int_0^t B(t-\tau)K(\tau)d\tau = t \quad (4)$$

Интегрирование по частям уравнения (2) дает

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(t) = & \frac{1}{2} J_0 \sigma_{ij}^{dev}(t) + \frac{1}{9} \delta_{ij} B_0 \sigma^{tr}(t) + \\ & + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \sigma_{ij}^{dev}(\tau) d\tau + \frac{1}{9} \delta_{ij} \int_{-\infty}^t B(t-\tau) \sigma^{tr}(\tau) d\tau \end{aligned} \quad (5)$$

Это альтернативное описание более удобно, когда материал испытывает скачки напряжений.

Рассматривается случай дискретного спектра времен запаздывания, основанного на обобщенной модели Кельвина (последовательного соединения линейной пружины и m_J (или m_B) элементов Кельвина, каждый из которых состоит из параллельно соединенных линейных пружины и демпфера, рис. 4). Тогда имеем

$$J(t) = J_0 + \sum_{i=1}^{m_J} J_i (1 - e^{-t/\tau_i^J}) \quad (6)$$

$$B(t) = B_0 + \sum_{i=1}^{m_B} B_i (1 - e^{-t/\tau_i^B}) \quad (7)$$

Слагаемые J_0 и B_0 – мгновенная податливость, J_i и B_i , как и τ_i^J , τ_i^B – податливость и времена запаздывания i -го элементарного релаксационного процесса, представленного i -м элементом Кельвина. Связь этих величин с соответствующей жесткостью пружин f_i и вязкостью демпферов η_i (рис. 4) можно найти в работе [9]. Для дискретного спектра тензор деформаций может быть записан как

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(t) = & \varepsilon_{ij}^{dev,0}(t) + \delta_{ij} \varepsilon^{tr,0}(t) + \sum_{k=1}^{m_J} \varepsilon_{ij}^{dev,k}(t) + \\ & + \delta_{ij} \sum_{k=1}^{m_B} \varepsilon^{tr,k}(t), \end{aligned} \quad (8)$$

с разделением вкладов от разных элементов модели. В уравнении (8) слагаемые $\varepsilon_{ij}^{dev,0}(t) = \frac{1}{2} J_0 \sigma_{ij}^{dev}(t)$ и $\varepsilon^{tr,0}(t) = \frac{1}{9} B_0 \sigma^{tr}(t)$ соответствуют отдельной пружине, описывающей мгновенное время отклика материала. Вклад $\varepsilon_{ij}^{dev,k}(t) = \frac{1}{2} \frac{J_k}{\tau_k^J} \int_{-\infty}^t e^{-(t-\tau)/\tau_k^J} \sigma_{ij}^{dev}(\tau) d\tau$ и $\varepsilon^{tr,k}(t) = \frac{1}{9} \frac{B_k}{\tau_k^B} \int_{-\infty}^t e^{-(t-\tau)/\tau_k^B} \sigma^{tr}(\tau) d\tau$ может быть связан с соответствующими элементами Кельвина, описывающими переход от малых времен отклика к большим.

ПОЛЯ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ ВБЛИЗИ ВЕРШИНЫ ТРЕЩИНЫ В ВЯЗКОУПРУГОМ МАТЕРИАЛЕ

Рассмотрим тонкий образец с трещиной (рис. 1). Материал будем считать однородным, изотропным и линейным вязкоупругим. Образец нагружают таким образом, что поле внешних сил перпендикулярно к краям трещины. Так как образец тонкий, преобладает плоское напряженное состояние, и задачу можно свести к двумерной.

Примем, что справедливы предположения линейной механики разрушения упругого тела [10], т.е. что зона развития трещины мала по сравнению с характерными размерами полей напряжений и деформаций вблизи ее вершины. Следовательно, процесс потери сплошности материала будет определяться этими полями, и фактор интенсивности напряжений K_I , описывающий сингулярность как пропорциональную квадратному корню из напряжения, характеризует условия разрушения. Размеры области разрушения вблизи вершины трещины малы по сравнению с ее длиной и другими размерами в плоскости образца. Также предполагается, что края трещины свободны от воздействий, и трещина распространяется прямолинейно. Кинетическим вкладом в уравнения равновесия и в балансе энергии пренебрегаем.

Согласно так называемому принципу соответствия линейной вязкоупругости, решение ее задач можно получить из эквивалентных им упругих решений [11]. Преобразование Лапласа уравнений линейной вязкоупругости имеет тот же вид, что и базовые уравнения линейной упругости. Если решения последних известны, то решение вязкоупругих уравнений сводится к осуществлению обратного преобразования Лапласа. В механике разрушения этот метод в общем случае применим к нераспространяющимся трещинам, а при определенных условиях [12] – и к распространяющимся. Основным условием является запрет на “залечивание” трещины. Далее, поле напряжений соответствующей упругой задачи не должно зависеть ни от каких материальных параметров. Наконец, выражение для поля упругих смещений должно записываться в виде произведения двух разделяющихся функций: зависимости от материальных параметров и функции от других аргументов.

Чтобы различать величины, соответствующие вязкоупругой и упругой задачам, последние будут обозначаться верхним индексом e . Плоское поле напряжений около вершины трещины в случае, соответствующем линейной механике разрушения упругого тела [10], характеризуется сингулярностью, аналитически записываемой как

$$\sigma_{ij}^e = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^\sigma(\varphi) \quad (9)$$

$$\text{Здесь } \begin{pmatrix} f_{11}^\sigma(\varphi) \\ f_{22}^\sigma(\varphi) \\ f_{12}^\sigma(\varphi) \end{pmatrix} = \cos \frac{\varphi}{2} \begin{pmatrix} 1 - \sin \frac{\varphi}{2} \sin \frac{3}{2}\varphi \\ 1 + \sin \frac{\varphi}{2} \sin \frac{3}{2}\varphi \\ \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{3}{2}\varphi \end{pmatrix} \text{ в де-}$$

картовых осях с началом в вершине трещины, движущихся вместе с нею (рис. 3). Рассматриваемые величины записываются в полярных координатах r и φ . Плоское поле смещений, соответствующее уравнению (9), представляется выражением

$$u_i^e = \frac{K_I}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} (\kappa - \cos \varphi) f_i^u(\varphi), \quad (10)$$

$$\text{где } f_i^u(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\varphi}{2} \\ \sin \frac{\varphi}{2} \end{pmatrix} \text{ в условиях рассматриваемо-}$$

го здесь плоского напряженного состояния и $\kappa = \frac{5}{3} + \frac{8G}{9K}$.

Поле вблизи вершины вязкоупругой трещины можно получить обратным преобразованием Лапласа. При этом поле напряжений аналогично упругому случаю:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e \quad (11)$$

(см. уравнение (8)), и

$$u_i = \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \frac{du_i^J(\tau)}{d\tau} d\tau + \int_{-\infty}^t B(t-\tau) \frac{du_i^B(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (12)$$

с функциями

$$u_i^J(t) = K_I(t) \sqrt{\frac{r(t)}{2\pi}} f_i''(\varphi(t)) \left(\frac{5}{6} - \frac{1}{2} \cos \varphi(t) \right)$$

и

$$u_i^B(t) = \frac{4}{9} K_I(t) \sqrt{\frac{r(t)}{2\pi}} f_i''(\varphi(t))$$

в интегралах свертки, описывающих зависящие от времени величины в фиксированной точке материала с зависящими от времени координатами

$$r(t) = \sqrt{(\bar{x}_1 - vt)^2 + \bar{x}_2^2} \text{ и } \varphi(t) = \operatorname{arctg} \left(\frac{\bar{x}_2}{\bar{x}_1 - vt} \right) \text{ в дви-}$$

жущейся системе координат. Соотношение между декартовыми и полярными координатами в фиксированной системе координат таково: $\bar{x}_1 = \bar{r} \cos \bar{\varphi}$ и $\bar{x}_2 = \bar{r} \sin \bar{\varphi}$, где v – скорость носика трещины.

Распределение напряжений одинаково в обоих (линейном упругом и линейном вязкоупругом) случаях. Это обусловлено независимостью полей напряжений от упругих параметров материала при плоском напряженном состоянии, тогда как определяющие соотношения содержат поля смещений и деформаций. Следовательно, только для них записываются интегралы свертки. Влияние предыстории отражено в выражении для фактора интенсивности напряжений, который описывает роль внешней нагрузки и длины трещины, а также координаты материальной точки в движущейся вместе с трещиной системе координат.

Можно выделить два случая. Первый – материал под нагрузкой, но трещина не распространяется; здесь влияние предыстории выражается только в величине коэффициента интенсивности напряжений. Во втором случае (трещина распространяется), если не приняты какие-либо дополнительные предположения, нужно учитывать все описанные выше факторы.

Интегрирование по частям уравнения (11) и использование спектра времен релаксации на основе обобщенной модели Кельвина дает для вектора смещения выражение

$$u_i = u_i^{dev,0} + u_i^{tr,0} + \sum_{k=1}^{m_J} u_i^{dev,k} + \sum_{k=1}^{m_B} u_i^{tr,k} \quad (13)$$

Эта формула аналогична уравнению (8) со слагаемыми, относящимися к соответствующим элементам Кельвина.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТРЕЩИНЫ В ЛИНЕЙНОМ ВЯЗКОУПРУГОМ МАТЕРИАЛЕ

Ниже будет рассмотрен случай распространяющейся с разной скоростью трещины. Как было показано ранее, влияние вязкоупругости выражается во временной предыстории коэффициента интенсивности напряжений и в скорости распространения вершины трещины. Коэффициент интенсивности зависит от предыстории действия напряжений и от длины трещины. В выражение для скорости распространения трещины входят координаты материальной точки в движущейся системе координат.

Предполагается, во-первых, что изначально рост длины трещины по порядку величины равен размеру области вблизи ее вершины (т.е. по меньшей мере на порядок меньше ее длины), и, во-вторых, что в некотором промежутке времени внешняя нагрузка не меняется. Тогда коэффициент интенсивности напряжений приблизительно постоянен. Следовательно, при расчете вязкоупругих полей вблизи вершины следует учитывать только ее скорость и зависящие от времени координаты точки в движущейся системе координат.

Для качественного изучения полей напряжений используется простая модель. Значения вязкоупругих постоянных по порядку величины соответствуют реальному высокоэластичному материалу. Сдвиговая податливость на больших временах падает на три порядка по сравнению с малыми. Объемная податливость возрастает от нулевого значения на малых временах до некоторой конечной величины на больших. Оба перехода происходят за одинаковое время релаксации.

Вид поля напряжений вблизи распространяющейся трещины определяется уравнением (10), которое не зависит от скорости движения вершины трещины, но учитывает коэффициент интенсивности напряжений. На рис. 5 показана одна из компонент этого поля, нормированная на коэффициент интенсивности напряжений, а также ее гидростатическая и девиаторная составляющие, связанные с изменением объема и формы соответственно.

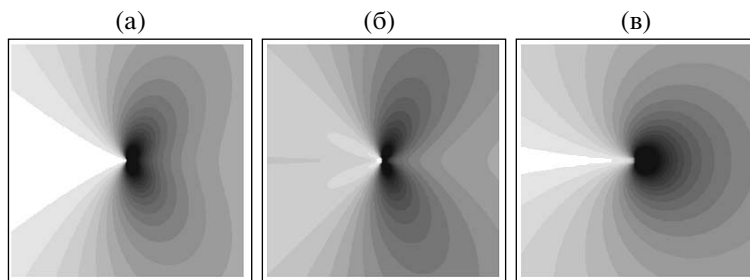


Рис. 5. Пространственное распределение компоненты σ_{22} тензора напряжений (а), ее девиаторной (б) и объемной (в) составляющих.

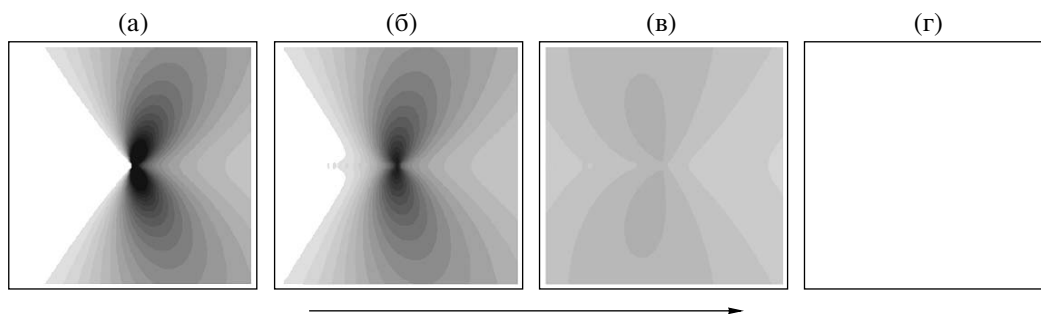


Рис. 6. Девиаторная часть компоненты ϵ_{22} тензора деформаций. Стрелка показывает направление увеличения скорости распространения трещины. Пояснения в тексте.

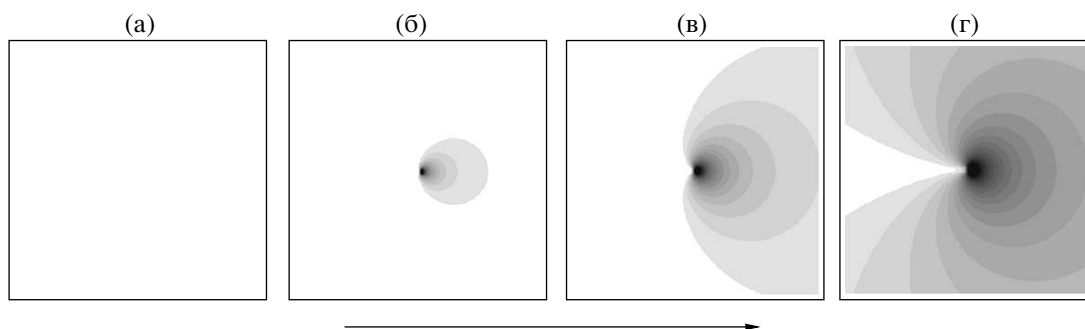


Рис. 7. Объемная часть компоненты ϵ_{22} тензора деформаций. Стрелка показывает направление увеличения скорости распространения трещины. Пояснения в тексте.

Отвечающее такому случаю поле деформаций можно получить из уравнения (5) с учетом сформулированных выше предположений. Нормированная компонента поля при разной скорости распространения вершины трещины показана на рис. 6 и 7 отдельно для сдвигового и объемного вкладов.

Четко видно, что по мере увеличения скорости вблизи вершины трещины наблюдается переход от высокоэластичного поведения материала к стеклообразному. Это выражается не только в резком изменении сдвиговой податливости (рис. 6), но и в ха-

рактере объемных эффектов (рис. 7) – происходит переход от несжимаемого материала к сжимаемому. Следует отметить, что на рис. 6г компонента поля имеет ненулевое значение. Качественно картина похожа на изображения, показанные на других рисунках, только величина деформации на три порядка меньше. Наоборот, на рис. 7а значение деформации равно нулю, поскольку на больших временах материал несжимаем.

Связь между энергиями и полями вблизи вершины трещины может быть осуществлена посредством интегралов для потоков энергии [13].

Если известны механические поля, высвобождение упругой энергии (при продвижении трещины на единицу длины в образце единичной толщины) через данный контур Γ (рис. 8) в направлении вершины [14] может быть вычислено как интеграл

$$\bar{J} = \int_{\Gamma} \left(W n_1 - \sigma_{ji} n_j \frac{\partial u_i}{\partial x_1} \right) ds \quad (14)$$

(n_j – компоненты нормали к контуру Γ). Плотность запасенной упругой энергии W можно представить в виде суммы $W = W^{dev,0} + W^{tr,0} + \sum_{k=1}^{m_J} W^{dev,k} + \sum_{k=1}^{m_B} W^{tr,k}$, что в случае обобщенной модели Кельвина аналогично уравнениям (8) и (13). Здесь каждое слагаемое может быть связано с плотностью запасенной упругой энергии в соответствующей пружине (рис. 4).

Хорошо видно, что поток упругой энергии через данный контур различен в зависимости от способа отклика на больших временах. Уравнение (14) идентично общепринятому J -интегралу [15] для чисто упругого материала, что можно обнаружить в предельных случаях очень низких и очень высоких скоростей распространения вершины трещины. Тогда уравнение (14) сводится к выражению

$$\bar{J} = \frac{3J+B}{9} K_I^2, \quad (15)$$

полученному Irwin [16] при условии однозначной связи между коэффициентом интенсивности напряжений и скоростью высвобождения энергии для упругой задачи о распространении трещины. При этом должны использоваться значения соответствующих параметров материала для больших и малых времен.

В результате поток упругой энергии (при продвижении трещины на единицу длины в образце единичной толщины), нормированный на коэффициент интенсивности напряжений, в зависимости от скорости может изменяться по величине на три порядка. Окончательное вычисление энергии разрыва лежит вне рамок данной публикации. Соответствующие результаты можно найти в работе [3], где для определения размера зоны развития трещины использовали следующее дополнительное условие: компонента тензора напряжений σ_{22} не должна превосходить некоторой

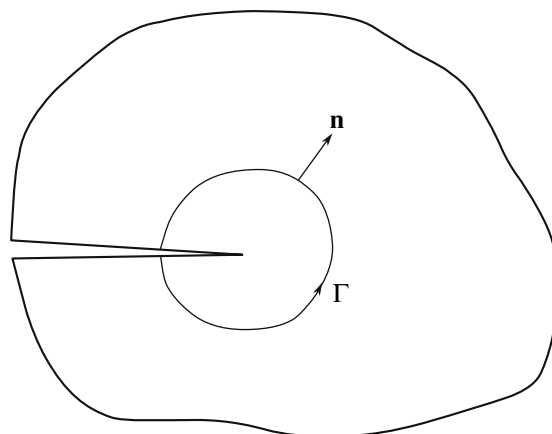


Рис. 8. Контур, окружающий вершину трещины.

характерной для данного материала величины. Можно показать, что стабилизация потока энергии в зоне развития трещины приводит к связи необходимого коэффициента интенсивности напряжений при конечных скоростях с его значением при нулевой скорости. В этом случае резкое увеличение энергии разрыва (примерно на три порядка) можно объяснить, рассматривая вклад диссипации энергии вблизи вершины трещины при высоких скоростях распространения.

Относительно уравнения (15) заметим, что при высоких скоростях малые изменения сжимаемости материала незначительно влияют на энергию разрыва. Однако стоит рассмотреть объемный отклик в широком диапазоне скоростей. При низких скоростях материал несжимаем, т.е. отклик поля деформаций на гидростатические напряжения отсутствует. Единственная возможность изменения объема после превышения порогового значения – это образование (или рост) микропор. Следовательно, в диапазоне низких скоростей предпочтительна кавитация, что, как было показано, и происходит, если гидростатическое напряжение достигает уровня порядка объемного модуля [7]. При высоких скоростях в материале возникает поле положительных гидростатических напряжений с (ограниченным) возрастанием объема из-за ненулевой сжимаемости. Одновременно с этим модуль сдвига вблизи вершины трещины в тысячи раз больше, чем в предельном случае низких скоростей. Следовательно, предположения, сделанные из фрактографических исследований о том, что при высоких скоростях кавитация незначительна, могут быть проверены на каче-

ственном уровне. В результате становится очевидным изменение характера процесса разрушения. При низких скоростях разрушение происходит из-за образования, роста и слияния микропор с диссипацией энергии, в то время как при высоких скоростях разрушение практически хрупкое, и высвобождение энергии в зоне роста трещины должно быть меньшим. Это приводит к небольшому уменьшению энергии разрыва и, следовательно, к ее неустойчивости по отношению к скорости распространения трещины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью данной статьи было подробное изучение механических полей вблизи вершины трещины в линейном вязкоупругом материале. На основе простой модели, качественно учитывающей поведение высокоэластичного материала, было показано, что вблизи вершины трещины при высоких скоростях ее распространения наблюдается переход из высокоэластичного в стеклообразное состояние.

Наибольший рост энергии разрыва при высоких скоростях обусловлен вязкоупругой диссипацией в зоне развития трещины. Это явление можно связать с резким падением модуля сдвига при переходе от малых времен к большим. Изменение поведения материала от несжимаемого к сжимаемому не вносит большой вклад в вязкоупругую диссипацию. Но при низких скоростях распространения объем материала не может увеличиваться, если не образуются поры. Пороговое значение для гидростатических напряжений по порядку величины равно модулю Юнга на малых временах. При высоких скоростях дилатация возможна, и модуль резко возрастает. Следовательно, условия для образования пор становятся неблагоприятными.

Полученные результаты подтверждают предположения, сделанные из фрактографических исследований поверхности разрушения. При высокой скорости распространения трещины поверхность разрушения на макроуровне всегда гладкая, независимо от деталей микроструктуры, таких как тип и содержание наполнителя. Поэтому было высказано предположение, что кавитация в данном случае малозначима. Наоборот, при малой скорости образующаяся поверхность разрушения довольно грубая из-за кавитации вблизи

вершины трещины. На этот процесс сильно влияют детали микроструктуры материала.

Причиной неустойчивости на графике зависимости энергии разрыва от скорости распространения трещины является, по-видимому, изменение механизма разрушения. Представленные теоретические результаты подтверждают экспериментальные наблюдения. Процесс кавитации сам по себе включает диссипацию энергии. Следовательно, для продвижения зоны развития трещины требуется больше энергии, когда ее распространение происходит благодаря образованию, росту и слиянию пор, чем при разрушении по хрупкому механизму.

Хотя основные процессы диссипации энергии при разрушении описываются методами механики сплошных сред, понимание механизмов разрушения и их моделирование чрезвычайно важно при исследовании особенностей распространения трещин в резинах.

Механические поля вблизи вершины трещины в линейном вязкоупругом материале были получены из соответствующих полей механики разрушения линейного упругого тела, которые рассчитывали аналитически. Однако вычисление интегралов свертки требует численных методов из-за особого вида подынтегральных выражений.

Для многих обсуждавшихся явлений предлагались более совершенные модели нелинейного диссипативного поведения резин. В качестве первого шага в настоящей работе усилия были сосредоточены на качественной оценке влияния вязкоупругости на распространение трещины в высокоэластичном материале и сравнении результатов с экспериментом. Задачей на будущее для получения количественных результатов является учет диссипации при конечных деформациях таких материалов. В таком случае тип сингулярности априори неизвестен, и поля вблизи вершины растущей трещины могут быть рассчитаны только численно, например, методом конечных элементов. Здесь техника “освобождения узлов” [17], используемая, например, для вычисления динамического коэффициента интенсивности напряжений, в комбинации с учетом баланса энергии представляется многообещающим подходом для моделирования процесса распространения трещины.

Авторы благодарны Deutsche Forschungsgemeinschaft (German Research Foundation, DFG) за финансовую поддержку проекта HE-4466/3-1 в рамках исследовательской программы 597 “Механика разрушения и статистическая механика усиленных эластомерных смесей (Fracture Mechanics and Statistical Mechanics of Reinforced Elastomeric Blends)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rivlin R.S., Thomas A.G. // J. Polym. Sci. 1953. V. 10. P. 291.
2. Griffith A.A. // Philos. Transactions A. 1920. V. 221. P. 163.
3. Persson B.N.J., Brener E. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. Art. 036123.
4. Persson B.N.J., Ahlbohr O., Heinrich G., Ueba H. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. R 1071–R 1142.
5. Major Z., Feichter Ch., Steinberger R., Lang R.W. // Fracture of Nano and Engineering Materials and Structure / Ed. by E.E. Gdoutos Dordrecht: Springer, 2006.
6. Tsunoda K., Busfield J.J.C., Davis C.K.L., Thomas A.G. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 5187.
7. Gent A.N., Wang C. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 3392.
8. Strobl G. The Physics of Polymers. Berlin: Springer, 1997.
9. Schwarzl F.R. Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren. Berlin: Springer, 1990.
10. Anderson T.L. Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications. Boca Raton: CRC Press, 1995.
11. Kaninnen M.F., Popelar C.H. Advanced Fracture Mechanics. New York: Oxford Univ. Press, 1985.
12. Graham G.A.C. // Quart. Appl. Math. 1968. V. 26. P. 167.
13. Freund L.B. Dynamic Fracture Mechanics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1990.
14. Horst T., Heinrich G. (in preparation).
15. Rice J.R. // J. Appl. Mech. 1968. V. 35. P. 376.
16. Irwin G.R. // J. Appl. Mech. 1957. V. 24. P. 361.
17. Aoki S., Kishimoto K., Sakata M. // Comp. Mech. 1987. V. 2. P. 54.

Crack Propagation Behavior in Rubber Materials

T. Horst and G. Heinrich

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

Hohe Straße 6, D-01069 Dresden, Germany

e-mail: horst@ipfdd.de

Abstract—Within the linear viscoelastic theory, crack tip fields are calculated at various crack tip velocities. A transition from rubbery to glassy material behavior in the vicinity of the crack tip can be observed. Shear and bulk behavior is analyzed separately. Whereas the increase of tearing energy at higher crack tip velocities can be ascribed to the shear behavior, bulk behavior influences the fracture mechanism. The results support experimental investigations that the instability separating stable from unstable crack propagation is related to a change in the fracture mechanism. At low crack tip velocities, material separation is the result of formation, growth, and coalescence of cavities. At high crack tip velocities, cavitation is suppressed and fracture is driven by a rather brittle mechanism resulting in a decreased amount of energy to propagate the fracture process zone.

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРНО-ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РЕЗИН¹

© 2008 г. А. Л. Свистков*, В. Lauke**

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Germany

Высказана гипотеза о том, что при деформировании резин происходит сползание полимерных цепей со слоев около частиц наполнителя в зазоры между включениями и формирование там высокопрочных волокон из полимера в одноосно-ориентированном состоянии. В результате происходит повышение на порядок макроскопической прочности эластомеров при одновременном увеличении деформаций в момент разрыва по сравнению с эластомером без наполнителя. Расположенные близко в исходном образце агрегаты частиц технического углерода при удлинении материала расходятся на очень большие расстояния. Соединяющие их волокна при этом должны в несколько десятков раз увеличить свою длину. Предложена математическая модель, учитывающая эти процессы. Показано, что система определяющих уравнений позволяет с хорошей точностью моделировать вязкоупругое поведение резин и эффект размягчения Маллинза в условиях конечных деформаций.

ВВЕДЕНИЕ

Наполненные техническим углеродом резины во многих случаях являются эластомерными нанокомпозитами, которые широко используются в промышленности и имеют огромное практическое значение. Форма частиц наполнителя близка к сферической. Диаметры частиц от 10 до 30 нм. Частицы технического углерода легко агрегируются. Более ста лет назад исследователи обратили внимание на необычное влияние наполнителя на механические свойства материала. Было отмечено, что введение активного наполнителя в некристаллизующийся эластомер на порядок повышает его прочность. Одновременно при этом увеличиваются деформации, при которых происходит прорастание макроразрыва [1]. Несмотря на долгую историю изучения резин, до сих пор нет адекватного понимания процессов на структурном уровне, формирующих такое поведение материала.

Многие исследователи полагают, что это объясняется существованием нанослоев с особыми свойствами около наночастиц наполнителя [2]. Можно наблюдать появление связанного каучука на частицах наполнителя после вымывания нешитого эластомера активными наполнителями, что свидетельствует о наличии сильного взаимодействия полимера с частицами технического углерода. Но не только формирование слоев происходит в материале. В вершине макроразрыва можно видеть волокна, которые соединяют его края [3]. Полимерные цепи в волокнах ориентированы. Это может быть кристаллическое или аморфное ориентированное состояние полимера [4]. Именно формирование и исчезновение ориентированных областей лежит в основе появления гистерезисных явлений в материале при циклическом деформировании [5, 6].

Гипотеза о том, что формирование волокон при деформировании резин объясняет особенности их механического поведения, высказана в работе [7]. Для их образования недостаточно материала, находящегося в стеклообразном состоянии около частиц наполнителя. Слои полимера в таком состоянии имеют толщину не более 2 нм. Фукахори выдвинул гипотезу о том, что около первого слоя полимера находится второй с особыми

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского департамента промышленности и природопользования (код проекта 07-08-96017), гранта CRDF и Министерства образования РФ REC-009, гранта DFG-FOR 597 и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-8055.2006.1).

E-mail: svistkov@icmm.ru (Свистков Александр Львович).

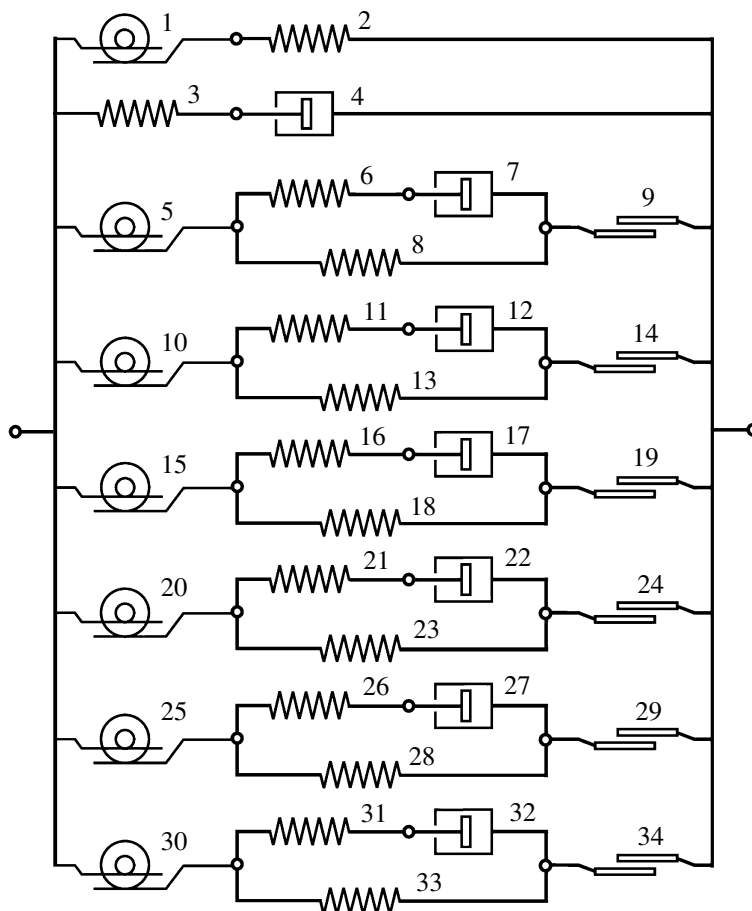


Рис. 1. Модель, используемая для расчетов.

свойствами. В результате общая толщина двух слоев около наночастиц наполнителя может достигать 10 нм. Согласно его гипотезе из второго слоя и формируются волокна, определяющие особенности механического поведения резины [8].

В данной работе предложена структурно-феноменологическая модель, которая не только описывает механическое поведение среды, но и принимает во внимание физические процессы на наноуровне материала.

МОДЕЛЬ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РЕЗИНЫ

Используем для описания механического поведения резины схему на рис. 1. Прежде чем остановится на физическом смысле выражений, коротко перечислим основные уравнения и правила их объединения в систему.

1. Каждой точке на схеме ставится в соответствие тензор скоростей деформации этой точки, играющий роль тензорного параметра, необходимого для построения математической модели.

2. Упругим, вязким и пластическим элементам на схеме ставятся в соответствие тензоры напряжений Коши и тензоры скоростей деформации этих элементов.

3. Каждому трансмиссионному элементу ставятся в соответствие тензоры напряжений Коши для левой и правой точек этого элемента.

4. Тензор скоростей деформации левой точки схемы совпадает с тензором скоростей деформации среды \mathbf{D} , а тензор скоростей деформации правой точки равен нулю.

5. Тензор скоростей деформации упругих, вязких и пластических элементов вычисляется как разность между тензорами скоростей деформации левых и правых точек этих элементов.

6. Материал полагается несжимаемым. След любого из используемых тензоров скоростей деформации в модели равен нулю.

7. Тензор напряжений Коши среды \mathbf{T} равен сумме тензоров напряжений Коши упругих, вязких, пластических элементов и левых точек трансмиссионных элементов, соединенных с левой точкой схемы.

8. Сумма тензоров напряжений Коши упругих, вязких, пластических и правых точек трансмиссионных элементов, соединенных слева с любой из внутренних точек схемы, равна сумме тензоров напряжений Коши упругих, вязких, пластических и левых точек трансмиссионных элементов, соединенных с этой точкой справа.

Мы рассматриваем в этой работе изотермические процессы. Для описания механического поведения элементов на схеме предлагается использовать хорошо известные уравнения механики деформируемых тел. Так, для вычисления тензоров напряжений Коши \mathbf{T}_i в упругих элементах мы использовали массовую плотность свободной энергии среды f , которая является функцией кратностей удлинений упругих элементов $f = f(\dots, \lambda_1^{(i)}, \lambda_2^{(i)}, \lambda_3^{(i)}, \dots)$ где $\lambda_1^{(i)}, \lambda_2^{(i)}, \lambda_3^{(i)}$ – кратности удлинений i -го упругого элемента.

Резина является несжимаемым материалом. Поэтому всюду в уравнениях девиатор тензора напряжений Коши i -го упругого элемента вычисляется по формуле нелинейной теории упругости

$$\text{dev } \mathbf{T}_i = \text{dev} \left(\rho \sum_{k=1}^3 \lambda_k^{(i)} \frac{\partial f}{\partial \lambda_k^{(i)}} \mathbf{n}_k^{(i)} \otimes \mathbf{n}_k^{(i)} \right),$$

$$\text{dev}(\cdot) = (\cdot) - \frac{1}{3} \text{tr}(\cdot)$$

Здесь ρ – плотность массы среды, $\mathbf{n}_1^{(i)}, \mathbf{n}_2^{(i)}, \mathbf{n}_3^{(i)}$ – ортонормированная тройка собственных векторов тензора растяжений $\mathbf{V}_i = \lambda_1^{(i)} \mathbf{n}_1^{(i)} \otimes \mathbf{n}_1^{(i)} + \lambda_2^{(i)} \mathbf{n}_2^{(i)} \otimes \mathbf{n}_2^{(i)} + \lambda_3^{(i)} \mathbf{n}_3^{(i)} \otimes \mathbf{n}_3^{(i)}$ этого упругого элемента.

Для i -го упругого элемента материальную производную по времени от тензора растяжения $\dot{\mathbf{V}}_i$ вычисляли по формуле

$$\frac{2}{v_k} \mathbf{Y}_i^{0.5} \mathbf{D}_i \mathbf{Y}_i^{0.5} = \dot{\mathbf{Y}}_i - \mathbf{Y}_i \mathbf{W}_R^T - \mathbf{W}_R \mathbf{Y}_i \quad (1)$$

$$(\mathbf{W}_R = \dot{\mathbf{R}} \mathbf{R}^T),$$

где $\mathbf{Y}_i = \mathbf{V}_i^{v_k}$, $v_k > 0$, \mathbf{R} – тензор поворота в полярном разложении $\mathbf{F} = \mathbf{V}\mathbf{R}$ деформационного градиента среды \mathbf{F} на левый тензор растяжения \mathbf{V} и поворот \mathbf{R} , v_k – передаточное число k -го трансмиссионного элемента, который соединяется с рассматриваемым упругим элементом слева. Известные формулы теории упругости нелинейных сред для скоростей изменения во времени кратностей удлинения i -го упругого элемента

$$\dot{\lambda}_k^{(i)} = \lambda_k^{(i)} \mathbf{n}_k^{(i)} \otimes \mathbf{n}_k^{(i)} \cdot \mathbf{D}_i \quad (k = 1, 2, 3)$$

и скорости совершения работы в этом элементе

$$\mathbf{T}_i \cdot \mathbf{D}_i = \rho \sum_{k=1}^3 \frac{\partial f}{\partial \lambda_k^{(i)}} \dot{\lambda}_k^{(i)}$$

являются следствиями уравнения (1) в случае, когда параметр v_k является константой $v_k = \text{const}$. В общем случае параметры v_k могут быть убывающими во времени функциями. Их удобно использовать для учета роста поврежденности среды.

Девиатор тензора напряжений Коши j -го вязкого элемента вычисляли по формуле теории нелинейной вязкой жидкости

$$\text{dev } \mathbf{T}_j = 2\eta_j \mathbf{D}_j,$$

где коэффициент сдвиговой вязкости является неотрицательной функцией параметров состояния $\eta_j \geq 0$.

Девиатор тензора напряжений Коши пластического элемента определяли по формуле теории пластического течения

$$\mathbf{D}_n = \sqrt{\frac{\mathbf{D}_n \cdot \mathbf{D}_n}{\text{dev } \mathbf{T}_n \text{ dev } \mathbf{T}_n}} \text{dev } \mathbf{T}_n \quad (2)$$

(n – номер пластического элемента). Для моделирования процесса пластического течения необходимо исключить неопределенность в выражении (2). Для этого предложено использовать математическое выражение, которое связывает тензор

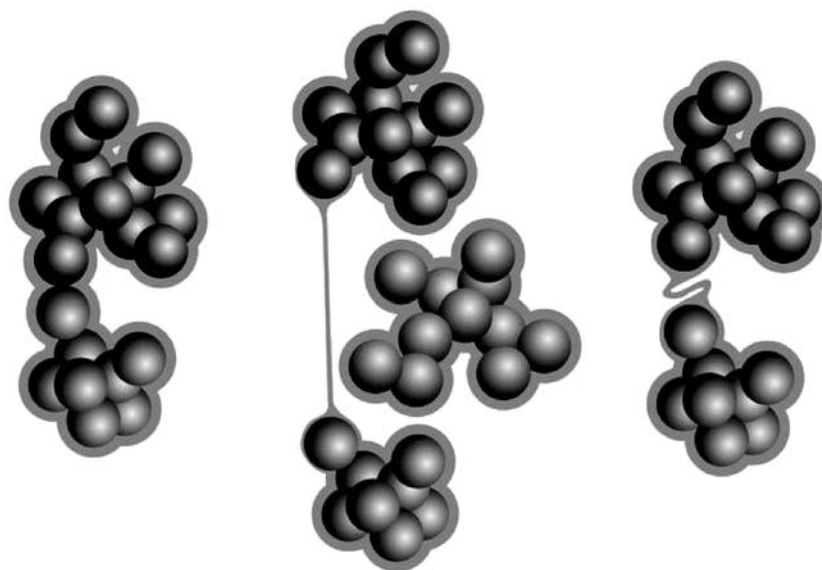


Рис. 2. Формирование волокон из слоев около частиц наполнителя при растяжении материала и провисание волокон при снятии внешней нагрузки.

скоростей деформации пластического элемента с тензором скоростей деформации среды:

$$\sqrt{\mathbf{D}_n \cdot \mathbf{D}_n} = \kappa_n \sqrt{\text{dev } \mathbf{D} \cdot \text{dev } \mathbf{D}}$$

Символом κ_n обозначена неотрицательная функция параметров состояния. При осуществлении расчетов мы полагали, что пластическое течение возможно только при условии

$$\max \text{inv}(\mathbf{T}_n) = \text{inv}(\mathbf{T}_n), \quad (3)$$

где

$$\text{inv}(\mathbf{T}_n) = \sqrt{\text{dev } \mathbf{T}_n \cdot \text{dev } \mathbf{T}_n},$$

т.е. когда инвариант напряжений в соответствующем пластическом элементе равен максимальному его значению в рассматриваемом элементе за всю историю деформирования среды.

Трансмиссионный элемент служит в модели для увеличения тензора скорости деформации в v_k раз при соответствующем уменьшении тензора напряжений Коши

$$\mathbf{T}_k^{\text{left}} = v_k \mathbf{T}_k^{\text{right}}, \quad \mathbf{D}_k^{\text{left}} = \frac{1}{v_k} \mathbf{D}_k^{\text{right}}$$

Здесь v_k – неотрицательная функция параметров состояния среды (передаточное число), k – номер трансмиссионного элемента.

Введение в модель трансмиссионных элементов объясняется желанием как можно точнее отразить процессы в реальном материале. С одной стороны, их использование может позволить добиться более высокой точности описания механического поведения материала, с другой – у нас появляется возможность понять и количественно оценить роль процессов на структурном уровне среды. Агрегаты частиц технического углерода в резинах в начальном состоянии касаются друг друга и формируют в эластомере жесткий каркас. Нами высказана гипотеза о том, что при деформировании материала происходит сползание полимерных цепей со слоев около частиц наполнителя в зазоры между агрегатами и формирование там высокопрочных волокон из полимера в одноосно ориентированном состоянии (рис. 2). В результате происходит повышение на порядок макроскопической прочности эластомеров при одновременном увеличении деформаций в момент разрыва по сравнению с материалом без наполнителя. Близкие агрегаты частиц технического углерода при двукратном удлинении материала становятся далекими, а при четырехкратном – расходятся на очень большие расстояния. Соединяющие их волокна при этом должны в несколько десятков раз увеличить свою длину. Учесть такое поведение волокон в модели позволяют трансмиссионные элементы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Рассмотрим моделирование поведения резины на примере анализа результатов испытания трех образцов. Каждый из них проходит пять циклов деформирования и после этого – еще один с большей амплитудой. В качестве максимальных значений для амплитуд циклов выбраны следующие значения кратностей удлинений: $\lambda = 1.25, 1.75, 2.25$ и 2.7 . По абсолютной величине скорость изменения во времени кратности удлинения материала равна $|\dot{\lambda}| = 1$ мин⁻¹. Знак у этой величины положителен, если материал растягивается, и отрицательный, если происходит снятие нагрузки. Разгрузка материала осуществляется до нулевого значения напряжений. Поиск необходимых для модели констант осуществляли при выполнении пяти последовательных шагов.

Шаг 1. Принимаем во внимание работу только связующего в резине. Его поведение в модели определяют первый и второй элементы на схеме механического поведения материала (рис. 1). Полагаем, что упругие свойства эластомера при деформировании среды не меняются. Для их моделирования использовали потенциал

$$w = w_2 = c_2^a \left(\sum_{i=1}^3 (\lambda_i^{(2)})^2 - 3 \right) + c_2^b \left(\left(\sum_{i=1}^3 (\lambda_i^{(2)})^{-1} - 3 \right) \right)$$

Всюду в формулах подстрочные индексы у констант и математических выражений соответствуют номерам элементов, к которым они относятся.

Разрушение агломератов и частичное разрушение агрегатов частиц технического углерода моделировали изменением передаточного числа в трансмиссионном элементе с номером один.

$$v_1 = v_1^0 (1 + \beta_1 \exp(-\gamma_1 \max I_V)),$$

где инвариант деформаций материала вычисляли по формуле

$$I_V = \sqrt{3 \operatorname{tr}(\mathbf{V}^2) - \operatorname{tr}(\mathbf{V})^2}$$

Значение начального передаточного числа задавали, исходя из структурных представлений о связи между макроскопическим и структурным уровнем $v_1^0 = 1.5$. Остальные три константы c_2^a ,

c_2^b , β_1 , γ_1 находили из требования наилучшего описания экспериментальных данных для пятых циклов деформирования образцов. При этом не принимали во внимание поведение материала при больших значениях λ на рассматриваемых циклах, т.е. поведение резины в состояниях, когда решающую роль начинают играть высокопрочные волокна. Об этом речь пойдет позже. При выборе констант рассматривали только начальные и средние участки циклов на кривых деформирования. Результаты расчета представлены на рис. 3. Точками на графике обозначены только пятые циклы деформирования образцов. Сплошной линией показана теоретическая кривая трехкратного растяжения и снятия нагрузки с увеличивающейся амплитудой. По оси абсцисс отложена кратность удлинения резины λ , по оси ординат – отношение растягивающей силы F к начальному сечению образца S_0 .

Шаг 2. Добавляем вязкоупругое поведение материалу. Для этого достаточно включить в работу третий и четвертый элементы на схеме механического поведения. Они начнут работать, как только в выражении свободной энергии появится еще одно слагаемое $w = w_2 + w_3$, где $w_3 = c_3 \left(\sum_{i=1}^3 (\lambda_i^{(3)})^2 - 3 \right)$. Изменение коэффициента сдвиговой вязкости определяли выражением $\mu_4 = \mu_4^0 \exp(\gamma_4 I_V)$. Экспоненциальная зависимость выбрана с целью более точного описания экспериментальных данных. На втором шаге определяли значения трех констант c_3 , μ_4^0 , γ_4 . Результаты расчета показаны на рис. 4.

Шаг 3. Добавим в модель учет процесса формирования высокопрочных волокон в резине при ее деформировании. Считаем, что волокна формируются в результате пластического течения полимера из слоев около частиц технического углерода в зазоры между агрегатами частиц. Анализ сетки наполнителя в резине привел к выводу, что около каждого агрегата формируется примерно шесть связей с соседними агрегатами [9]. Учитываем это в модели. Механические свойства всех волокон одни и те же. Отличие состоит только в передаточных числах трансмиссионных элементов. Такой прием позволяет принять во внимание, что в зависимости от взаимного располо-

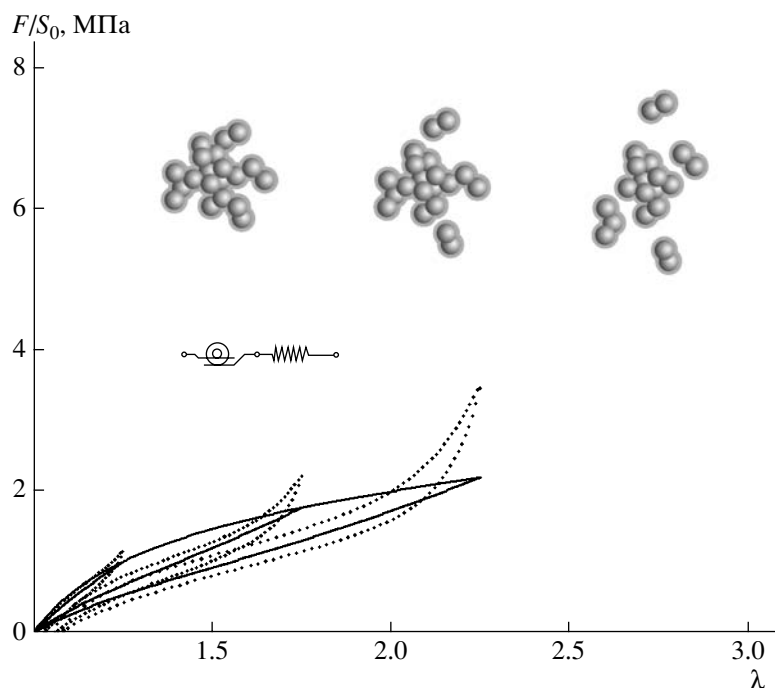


Рис. 3. Сравнение теоретического расчета поведения материала в циклах с увеличивающейся амплитудой с экспериментальными данными поведения образцов на пятых циклах деформирования, полученное на первом шаге математического моделирования.

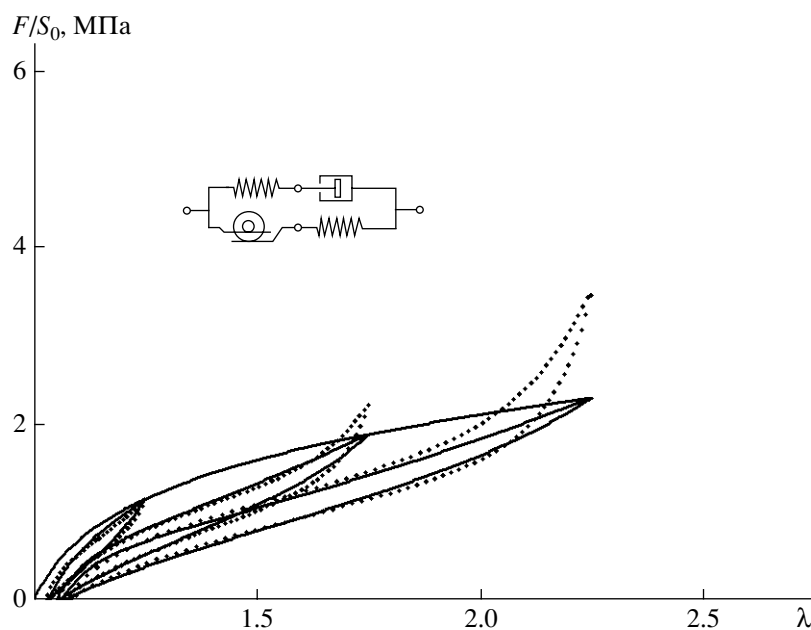


Рис. 4. Сравнение теоретического расчета с экспериментальными данными на втором шаге математического моделирования.

жения агрегатов длина волокон может очень существенно различаться.

На третьем шаге построения модели мы рассмотрели только пластические свойства процесса

формирования волокон. С этой целью добавили в потенциал свободной энергии еще шесть слагаемых

$$w = w_2 + w_3 + (w_8 + w_{13} + w_{18} + w_{23} + w_{28} + w_{33}),$$

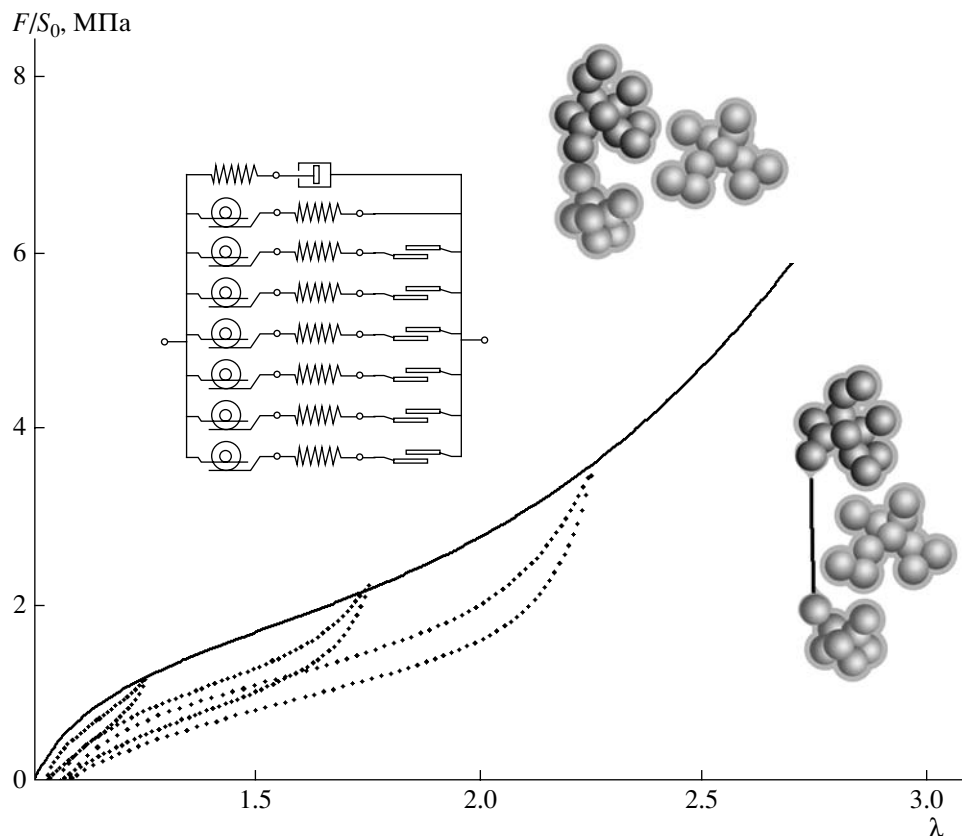


Рис. 5. Сравнение теоретического расчета с экспериментальными данными на третьем шаге математического моделирования.

каждое из которых вычисляли по формуле

$$w_j = \begin{cases} c_{plast} \xi_j & \text{при } \xi_j > 0 \\ 0 & \text{при } \xi_j \leq 0, \end{cases}$$

где $\xi_j = ((\lambda_1^{(j)})^2 - 1)((\lambda_2^{(j)})^2 - 1)((\lambda_3^{(j)})^2 - 1)$. Индекс j в формуле принимает значение 8, 13, 18, 23, 28 и 33. Ненулевые значения у слагаемых w_j бывают в случае, когда только одна из кратностей удлинения соответствующего упругого элемента больше единицы. С помощью такого приема мы учитываем, что возникающие волокна работают только на растяжение и при сжатии просто складываются, не оказывая сопротивления (рис. 2).

Поведение пластических элементов в модели описывали с помощью величины

$$\kappa_k = \kappa_{plast} \exp(-\gamma_{plast} \max I_V^2)$$

в случае выполнения равенства (3) и $\kappa_k = 0$ во всех других случаях. В формуле индекс k принимает

значения 9, 14, 19, 24, 29 и 34. Быстрое убывание параметра κ_k при увеличении деформации материала означает, что пластическое течение все более и более затруднено и может практически остановиться. Слои материала уменьшаются при движении полимерных цепей из них в зазоры. В какой-то момент времени почти весь полимер из слоев уходит на формирование волокон. Рост волокон прекращается.

Передаточные числа трансмиссионных элементов берем из приближенной оценки возможного их значения. В расчетах были использованы следующие числа: $v_5 = 1.8$, $v_{10} = 1.95$, $v_{15} = 2.1$, $v_{20} = 2.25$, $v_{25} = 2.4$, $v_{30} = 2.55$. Недостающие три значения параметров C_{plast} , κ_{plast} и γ_{plast} получили из условия наиболее точного описания экспериментальных данных (рис. 5). Волокна никак не могут изменить поведение среды на пятом цикле в области малых и средних значений кратности удлинения, поскольку они участвуют в формировании напряжений в материале только в растянутом состоянии. Поэтому значения констант c_{plast} , κ_{plast} и

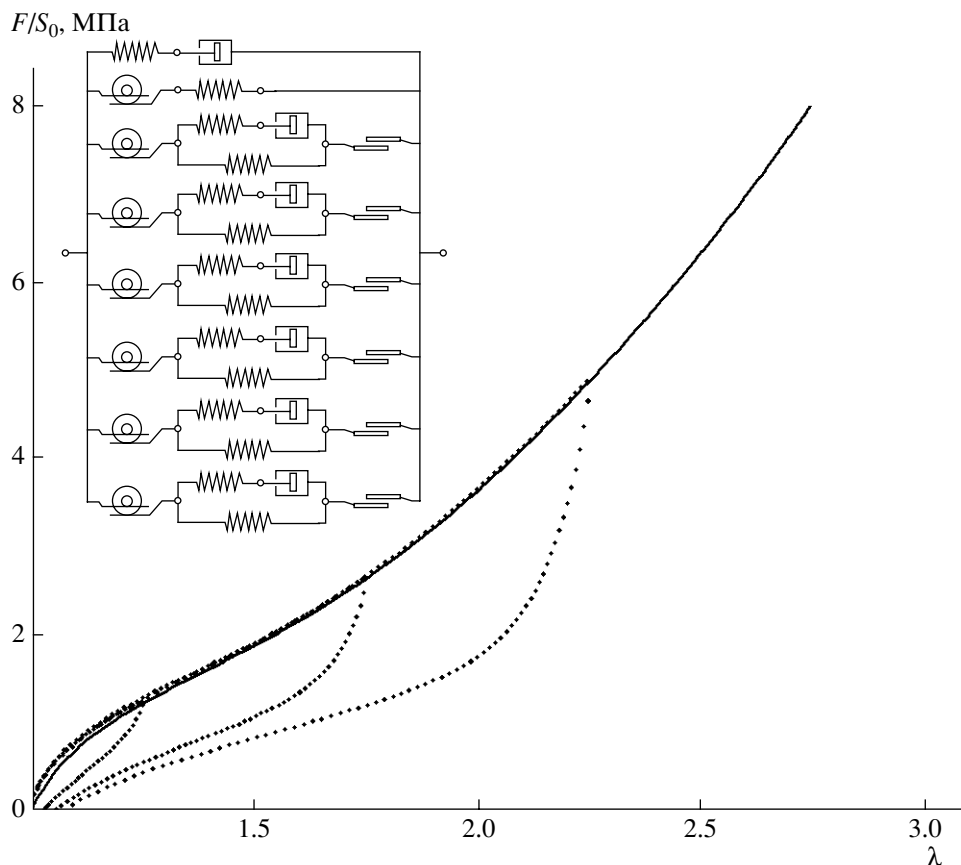


Рис. 6. Сравнение теоретического расчета кривой однократного растяжения материала с экспериментальными данными поведения образцов на первых циклах деформирования, полученное на четвертом шаге математического моделирования.

γ_{plast} находили из расчетов кривой однократного растяжения материала. Константы были подобраны таким образом, чтобы теоретическая кривая прошла через значения инженерных напряжений при максимальной деформации образцов на рассматриваемых циклах. Это означает, что для нахождения констант мы использовали экспериментальные данные, соответствующие тем состояниям резины, в которых все волокна находились в максимально растянутых состояниях.

Шаг 4. Добавляем волокнам вязкоупругие свойства. Это означает, что в выражение плотности свободной энергии нужно дописать еще шесть слагаемых:

$$w = w_2 + w_3 + (w_8 + w_{13} + w_{18} + w_{23} + w_{28} + w_{33}) + (w_6 + w_{11} + w_{16} + w_{21} + w_{26} + w_{31}),$$

где

$$w_n = \begin{cases} c_{visco} \xi_n & \text{при } \xi_j > 0 \\ 0 & \text{при } \xi_n \leq 0 \end{cases}$$

$$\xi_n = ((\lambda_1^{(n)})^2 - 1)((\lambda_2^{(n)})^2 - 1)((\lambda_3^{(n)})^2 - 1)$$

Индекс n в формулах принимает значение 6, 11, 16, 21, 26 и 31. Коэффициент сдвиговой вязкости вычисляли по формуле

$$\mu_m = \mu_{visco} \exp(-\gamma_{visco} (\max \text{inv}(\mathbf{T}_k) - \text{inv}(\mathbf{T}_k)))$$

(\mathbf{T}_k – тензор напряжений в соответствующем пластическом элементе, с которым соединяется рассматриваемый вязкий элемент). Индекс m в формуле принимает значение 7, 12, 17, 22, 27 и 32.

Рассмотрим теоретическую кривую однократного растяжения образца. Поскольку при первом растяжении материала выполняется равенство (3), значение параметра γ_{visco} никак не повлияет на результат. Нужно определить на этом шаге толь-

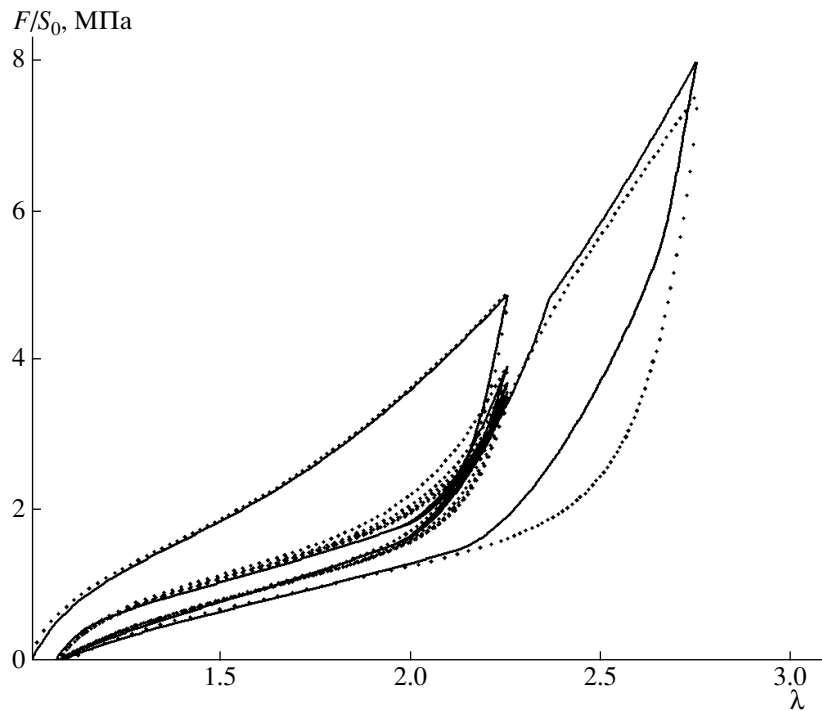


Рис. 7. Сравнение теоретических и экспериментальных данных испытания третьего образца.

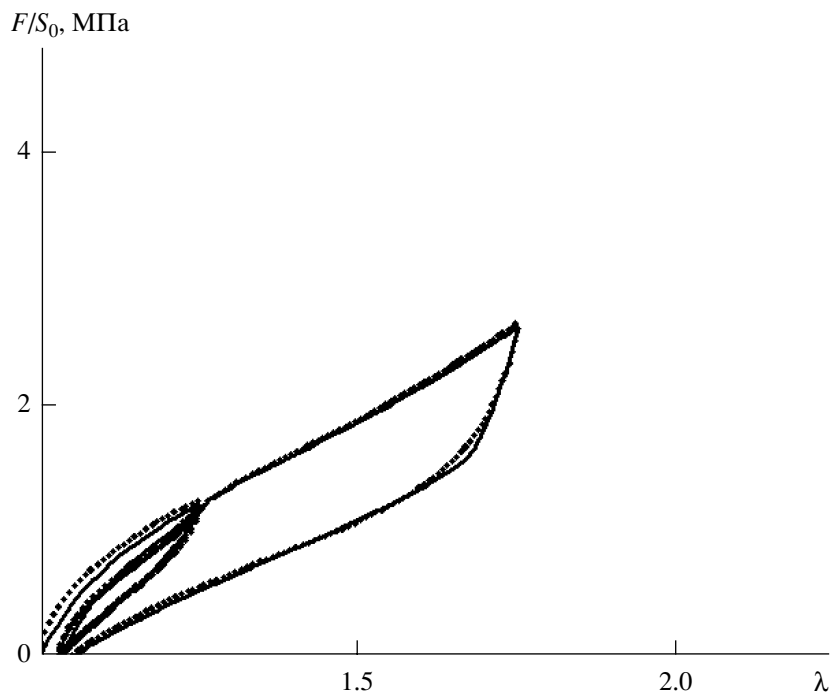


Рис. 8. Сравнение теоретических и экспериментальных данных испытания первого образца.

ко две константы – c_{visco} и μ_{visco} . Естественно, что включение новых элементов приведет к повышению напряжений в условиях первого нагружения. В модели появятся дополнительные вязкоупругие

потери, возникающие при деформировании волокон и прилегающих к ним частей связующего. Свойства волокон необходимо задать такими образом, чтобы точно описать поведение среды ре-

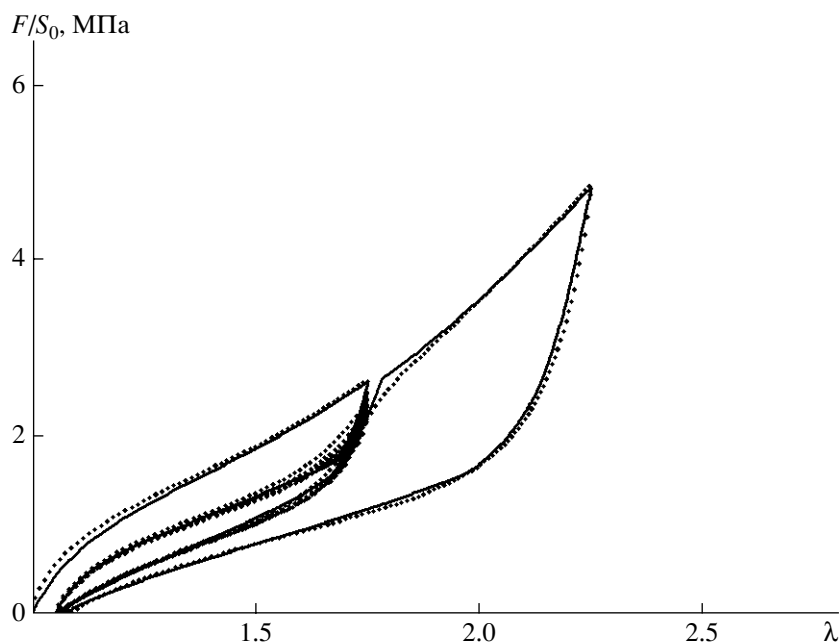


Рис. 9. Сравнение теоретических и экспериментальных данных испытания второго образца.

зины в условиях первого растяжения на первом цикле деформирования каждого образца. Результаты выбора констант c_{visco} и μ_{visco} представлены на рис. 6. Точки на графике – первые циклы деформирования рассматриваемых образцов, сплошная линия – теоретическая кривая растяжения образца до кратности удлинения $\lambda = 2.7$.

Шаг 5. Выбираем значение константы γ_{visco} так, чтобы наиболее точно описать изменение максимальных значений напряжений в пяти циклах деформирования материала для третьего образца. Результаты сравнения полученных теоретических и экспериментальных данных показаны на рис. 7. Видно, что модель учитывает и эффект размягчения Маллинза, и особенности вязкоупругого поведения резины. Используя полученные значения констант, можно определить теоретические кривые поведения материала для первого и второго образцов (рис. 8, 9). Они тоже демонстрируют удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных данных.

ВЫВОДЫ

Предложенная в работе структурно-феноменологическая модель позволяет с хорошей точностью воспроизводить в расчетах эффект размягчения Маллинза и вязкоупругое поведение резины. Математические выражения, входящие в

систему определяющих уравнений, учитывают процессы на структурном уровне материала. В работе высказана гипотеза о формировании высокопрочных волокон между агрегатами частиц технического углерода при деформировании резины. Структурно-феноменологическое моделирование поведения материала в условиях циклического деформирования с большой амплитудой свидетельствует о том, что эта гипотеза не противоречит возможному теоретическому описанию. Показано, что нахождение констант модели разбивается на независимые шаги, в каждом из которых определяется малое число констант.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kraus G. // Adv. Polym. Sci. 1971. V. 8. P. 155.
2. Vaia R.A., Wagner H.D. // Mater. Today. 2004. V. 11. P. 32.
3. Le Cam J.-B., Huneau B., Verron E., Gornet L. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 5011.
4. Trabelsi S., Albouy P.-A., Rault J. // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 9093.
5. Toki S., Sics I., Ran S., Liu L., Hsiao B.S. // Polymer. 2003. V. 44. P. 6003.
6. Toki S., Sics I., Ran S., Liu L., Hsiao B.S., Murakami S., Tosaka M., Kohjiya S., Poompradub S., Ikeda Y.,

- Tsou A.H.* // Rubber Chem. Technol. 2004. V. 77. P. 317. 8. *Fukahori Y.* // Rubber Chem. Technol. 2003. V. 76. P. 548.
7. *Kawabata S., Yamashita Y., Ooyama H., Yoshida S.* // Rubber Chem. Technol. 1995. V. 68. P. 311. 9. *Morozov I.A., Svistkov A.L., Lauke B., Heinrich G.* // Kautsch. Gummi, Kunstst. 2006. V. 59. P. 642.

Structural–Phenomenological Simulation of the Mechanical Behavior of Rubbers

A. L. Svistkov^a and B. Lauke^b

^a *Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia*

^b *Leibniz-Institut für Polymerforschung
Dresden e.V., Hohe strasse 6, 01069 Dresden, Germany
e-mail: svistkov@icmm.ru*

Abstract—It is hypothesized that, during deformation of rubbers, polymer chains slip off the layers at filler particles into voids between inclusions and high-strength polymer fibers in the uniaxially oriented state are formed in the voids. As a result, the macroscopic strength of elastomers increases by an order of magnitude and the elongation at break simultaneously increases relative to the unfilled elastomer. Aggregates of carbon black particles that occur close to one another in the initial sample depart to very large distances upon stretching the material. The fibers that tie the aggregates must extend their length by a factor of a few tens in this case. A mathematical model that takes into account these processes is proposed. It was shown that the set of constitutive equations makes it possible to simulate with good accuracy both the viscoelastic behavior of rubbers and the Mullins softening effect under finite strain conditions.

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА ОКОЛО ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ¹

© 2008 г. А. Л. Свистков*, Л. А. Комар*, G. Heinrich**, V. Lauke**

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Germany

Предложена теория появления ориентированных слоев около поверхностей наполнителя в полимерных нанокompозитах. В основу ее положено предположение о том, что малые ориентированные области полимера влияют на состояние соседних областей и стремятся ориентировать в них цепи полимера. В результате происходит передача этого влияния от точки к точке, что вызывает распространение ориентированного слоя в полимерном нанокompозите на значительное расстояние от поверхности наполнителя. При этом около частиц наполнителя возможно появление полимера в ду-осно ориентированном состоянии, которое передается соседним областям и приводит к появлению слоя около наполнителя с особыми механическими свойствами.

Важную роль в формировании механических свойств полимерных нанокompозитов играют слои, образующиеся около поверхности частиц наполнителя и имеющие толщину в несколько нанометров [1–3]. Интерес к исследованию их влияния на механическое поведение полимерных систем усиливается [4–8], несмотря на то, что гипотеза об их существенной роли обсуждается в литературе не одно десятилетие.

Неоднократно предпринимались попытки выяснить причину формирования слоев около наночастиц наполнителя в эластомерных композитах и понять механизм их влияния на механические свойства материала. Однако проблема остается все еще далекой от своего решения. Нет точного ответа на вопрос: почему сформировавшиеся слои имеют достаточно большую толщину на уровне нескольких нанометров. Не удается объяснить их происхождение только действием сил Ван-дер-Ваальса, которые быстро затухают при удалении от поверхности частицы наполнителя и не могут оказать существенного влияния на состоянии, большем одного нанометра. Почему та-

кая важная роль принадлежит выбору вида наполнителя и способу модификации его поверхности? В данной работе предпринята попытка построить математическую модель, позволяющую ответить на эти вопросы.

В основу модели положено предположение о том, что ориентированные области полимера влияют на соседние области материала и стремятся ориентировать их. Те в свою очередь передают ориентирующее влияние следующим областям. В результате от точки к точке ориентирующее действие поверхности наполнителя может распространяться в полимерный материал на значительное расстояние.

ОРИЕНТАЦИЯ ЗВЕНЬЕВ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И ЭНЕРГИЯ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В первую очередь, при построении математической модели необходимо определить, с какими математическими характеристиками материала следует работать. Нам нужно иметь информацию о преимущественной ориентации звеньев полимерных цепей. Для этого необходимо использовать понятие тензора ориентации. Но прежде чем перейти к описанию ориентированного состояния всей среды, необходимо ввести характеристику

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского департамента промышленности и природопользования (код проекта 07-08-96017) и гранта DFG-FOR 597.

E-mail: komar@icmm.ru (Комар Людмила Андреевна).

ориентированного состояния одного звена одной из полимерных цепей. Пусть все звенья всех полимерных цепей имеют сквозную нумерацию, а именно: первое звено первой цепи мы обозначим номером один, последнее звено последней цепи – номером N . Индекс j , пробегая значения от единицы до N , принимает номера всех звеньев всех полимерных цепей.

В качестве характеристики ориентации звена полимерной цепи с номером j разумно использовать тензор $\tau_j \otimes \tau_j$, в котором символом τ_j обозначен единичный вектор, определяющий направление ориентации в пространстве j -го звена. Естественно, что смена направления вектора τ_j на противоположное никак не скажется на значении тензора $\tau_j \otimes \tau_j$. Он удобен тем, что можно найти его осредненное значение для всех звеньев полимерных цепей в рассматриваемом объеме и результат этого осреднения не будет равен нулевому тензору. Данный тензор дает представление об ориентированном состоянии полимера. Собственные векторы и собственные числа его имеют понятный физический смысл. Собственные векторы осредненного тензора $\tau_j \otimes \tau_j$ определяют направления в пространстве, вдоль которых в основном ориентированы звенья цепей, и направления, вдоль которых звенья ориентируются редко. В свою очередь собственные числа этого тензора дают количественную информацию о степени ориентации звеньев полимерных цепей в соответствующих направлениях.

Будем полагать, что энергия взаимодействия i -го и j -го звеньев полимерных цепей записывается в виде потенциала

$$u_{ij} = \frac{c_u}{r_{ij}^6} \left(\frac{1}{3} - (\tau_i \cdot \tau_j)^2 \right) = \frac{c_u}{r_{ij}^6} \left(\frac{1}{3} - \tau_i \otimes \tau_i \cdot \tau_j \otimes \tau_j \right), \quad (1)$$

где u_{ij} – энергия взаимодействия i - и j -го звеньев, c_u – константа материала, r_{ij} – расстояние между центрами масс i - и j -го звеньев. Его физический смысл заключается в следующем. Энергия взаимодействия зависит от расстояния между центрами масс взаимодействующих звеньев полимерных цепей и от угла между их направлениями.

При моделировании процесса формирования ориентированных областей полимера можно использовать континуальные, дискретные и вероятностные модели. Рассмотрим их.

КОНТИНУАЛЬНОЕ, ДИСКРЕТНОЕ И ВЕРОЯТНОСТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Вероятностные модели

Для анализа механического поведения среды в них выбирается только одна или несколько цепей, а влияние остальных заменяется их эффективным действием и формулируется с помощью методов самосогласования, теории вероятностей или теории случайных процессов. Нам потребуется использовать в работе распределение Гиббса плотности вероятности ψ состояния i -го звена в равновесных условиях, которое в рассматриваемой системе имеет вид

$$\psi = C \exp \left(-\frac{1}{c_B \theta} \sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} \right),$$

где C – нормировочная константа, c_B – постоянная Больцмана, θ – температура. При этом энергия взаимодействия i -го звена со всеми остальными звеньями в соответствии с формулой (1) определяется выражением

$$\sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} = \frac{c_u}{3} \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^6} \right) - c_u \tau_i \otimes \tau_i \cdot \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\tau_j \otimes \tau_j}{r_{ij}^6} \right)$$

С помощью распределения Гиббса можно рассчитать математическое ожидание тензора $\tau_i \otimes \tau_i$

$$\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_{\Gamma} = \int_{\Gamma} \tau_i \otimes \tau_i C \exp \left(-\frac{1}{c_B \theta} \sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} \right) d\Gamma$$

Здесь Γ – фазовое пространство возможных состояний рассматриваемой системы. В результате получается тензор, определяющий ориентированное состояние среды. Индекс Γ в левой части равенства означает, что осреднение осуществляется по множеству возможных состояний системы.

Дискретные модели

К дискретным моделям относится метод молекулярной динамики, с помощью которого анализируется движение всех звеньев полимерных цепей с учетом их взаимодействия. Такие расчеты требуют выполнения огромного числа операций, огромной памяти компьютера и занимают много времени. Поэтому дискретную модель имеет

смысл использовать не для расчетов физических процессов, а для обоснования правильности более простых моделей и для вычисления нужных для них констант. А сами исследования лучше проводить с помощью более простых континуальных моделей.

Важным для дальнейшего построения модели является использование понятия осреднения по объему материала тензорной функции. Когда речь идет о вероятностных и континуальных моделях, то для вычисления энергии взаимодействия рассматриваемого i -го звена полимерной цепи с остальными звеньями материала используется пространственное осреднение $\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V$, которое определяется выражением

$$\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V = C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\tau_j \otimes \tau_j}{r_{ij}^6}$$

и условием нормирования

$$C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^6} = 1, \quad (2)$$

где C_N – нормировочная константа. Именно с его помощью записывается энергия взаимодействия i -го звена полимерной цепи с остальными звеньями

$$\sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} = \frac{c_u}{C_N} \left(\frac{1}{3} - \tau_i \otimes \tau_i \cdot \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V \right)$$

Осреднение по объему ведется с весовым коэффициентом r_{ij}^{-6} , который учитывает вклад j -го звена, отстоящего на расстоянии r_{ij} от рассматриваемого i -го звена, в общую энергию взаимодействия i -го звена со всем полимерным материалом. Близкие по физическому смыслу математические выражения мы будем использовать при формулировке уравнений в континуальной модели.

Континуальные модели

Континуальные модели наиболее просты и позволяют быстро получать решения задач и проводить анализ физических процессов. Особый интерес представляют модели, в которых плотность вероятности состояния системы и гамилтониан могут быть представлены в виде зависи-

мости от непрерывных параметров состояния среды и их производных по пространственным координатам. Они являются мощным инструментом исследования процессов. Достаточно упомянуть подход Гинзбурга–Ландау к моделированию критических явлений [9]. Он сочетает в себе возможности статистической механики для определения математических ожиданий величин и их корреляционных зависимостей, удобство работы с непрерывными дифференцируемыми функциями, возможность исследования особенностей формирования пространственных неоднородностей [10]. Именно этот путь использован для построения математической модели в данной работе.

В континуальных моделях не рассматриваются движения в пространстве отдельных звеньев полимерных цепей. В них вместо тензора $\tau_i \otimes \tau_i$, определенного в точках расположения центров масс звеньев полимерных цепей, необходимо использовать гладкую тензорную функцию, рассчитанную для всех точек пространства, занятого полимерным материалом. Используем для этого первую посылку, позволяющую построить феноменологические уравнения континуальной модели и связать их с молекулярными взаимодействиями в материале.

Первая посылка. Полагаем, что существует непрерывная дважды дифференцируемая тензорная функция $\mathbf{O}(t, \mathbf{x})$, с помощью которой можно вычислять энергию взаимодействия i -го полимерного звена с остальным материалом точно так же, как в вероятностных и дискретных моделях

$$\sum_{j=1, j \neq i}^N u_{ij} = \frac{c_u}{C_V} \left(\frac{1}{3} - \tau_i \otimes \tau_i \cdot \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V \right), \quad (3)$$

где пространственное осреднение в континуальной модели определяется выражением

$$\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V = C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(t, \mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})}{r^6} dV \quad (4)$$

и условием нормирования

$$C_V \int_V \frac{1}{r^6} dV = 1 \quad (5)$$

Здесь $dV = d\Delta x_1 d\Delta x_2 d\Delta x_3$, C_V – нормировочная константа, t – текущий момент времени, \mathbf{x} – вектор, определяющий положение центра масс рассматриваемого i -го звена в пространстве. Текущими переменными в подынтегральной функции являются компоненты $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3$ вектора $\Delta \mathbf{x} = \Delta x_1 \mathbf{i}_1 + \Delta x_2 \mathbf{i}_2 + \Delta x_3 \mathbf{i}_3$, начало которого расположено в рассматриваемой точке пространства, а конец пробегает все точки объема V . Символами $\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2$ и \mathbf{i}_3 обозначены единичные базисные векторы прямоугольной декартовой системы координат.

Уточним, что понимается под объемом V , по которому осуществляется интегрирование. Это весь объем полимера, за исключением малой сферической окрестности рассматриваемой точки пространства. Обозначим радиус этой малой окрестности символом r_* . Исключение из интегрирования малой сферической окрестности связано с тем, что в ней не могут располагаться одновременно два звена полимерных цепей и поэтому взаимодействие между звеньями, расположенными на меньшем расстоянии, невозможно. Поэтому учитывать при осреднении можно влияние только тех областей материала, которые могут взаимодействовать с рассматриваемой точкой. Способ определения размера радиуса будет изложен в разделе, посвященном обсуждению требования эквивалентности континуального и детерминированного осреднений.

*Условие эквивалентности
континуального и дискретного осреднений*

Мы хотим, чтобы операторы континуального и дискретного осреднения работали одинаково при использовании их для произвольной ограниченной дважды дифференцируемой функции $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x})$ от вектора \mathbf{x} . Пусть в окрестности рассматриваемой точки пространства функцию $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x})$ можно с хорошей степенью точностью аппроксимировать квадратичной зависимостью

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}) &= \\ &= \mathbf{A} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \end{aligned} \quad (6)$$

Речь идет об окрестности, в которой весовой коэффициент r^{-6} в операторе континуального

осреднения нельзя считать малой величиной. Подставим аппроксимацию (6) в оператор континуального осреднения. Получим выражение

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A}(\mathbf{x}) \rangle_V &= C_V \int_V \frac{1}{r^6} \left(\mathbf{A} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x_i} \Delta x_i + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \right) dV \end{aligned}$$

Аналогичным образом дискретное осреднение функции $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x})$ по точкам пространства, в которых расположены центры масс звеньев полимерных цепей, даст нам соотношение

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{A}(\mathbf{x}) \rangle_V &= C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^6} \left(\mathbf{A} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x_k} (x_k^j - x_k) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \sum_{n=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial x_k \partial x_n} (x_k^j - x_k)(x_n^j - x_n) \right), \end{aligned}$$

где $\mathbf{x}_j = x_1^j \mathbf{i}_1 + x_2^j \mathbf{i}_2 + x_3^j \mathbf{i}_3$ – вектор, определяющий положение в пространстве центра масс j -го звена. Как уже отмечалось выше, нас интересует случай, когда центр масс i -го звена находится в рассматриваемой нами точке пространства, положение которой определяет вектор \mathbf{x} . Легко убедиться, что требование эквивалентности континуального и дискретного осреднений для тензорной функции $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{x})$ возможно только при выполнении условий

$$\begin{aligned} C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}^6} &= C_V \int_V \frac{1}{r^6} dV \\ C_N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{(x_k^j - x_k)^2}{r_{ij}^6} &= C_V \int_V \frac{\Delta x_k^2}{r^6} dV \quad (k = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (7)$$

Первое равенство выполняется автоматически как следствие условий нормирования. Что касается второго равенства (7), то для его выполнения необходимо правильно определить размер малой сферической окрестности рассматриваемой точки пространства, исключенной из объема полимера при вычислении интеграла. Речь идет о корректном выборе радиуса r_* (о нем говорилось выше при введении понятия операции осреднения в континуальных моделях). При определении ради-

уса r_* используем упрощающее предположение, что центры масс звеньев полимерных цепей расположены в узлах правильной решетки. Естественно, что для нахождения радиуса r_* можно использовать любое из равенств формулы (7). Выбор числа k на результате вычисления никак не отразится.

Основные причины изменения тензора ориентации во времени

Для построения модели, описывающей формирование во времени слоев около частиц наполнителя в эластомерном нанокompозите, используем следующее предположение.

Вторая посылка. Считаем, что есть две причины изменения во времени тензора ориентации в рассматриваемой точке пространства: а) ориентирующее влияние соседних точек среды на рассматриваемую точку; б) влияние теплового движения полимерных цепей, которое стремится привести материал в неориентированное состояние

$$\frac{D\mathbf{O}}{Dt} = a_1 \left[C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})}{r^6} dV - \mathbf{O} \right] + a_2 \left[\frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} \right], \quad (8)$$

где $D\mathbf{O}/Dt$ – объективная производная по времени, a_1 и a_2 – неотрицательные функции параметров состояния среды, \mathbf{I} – единичный тензор.

Первое слагаемое в правой части равенства (8) свидетельствует о том, что чем сильнее различаются тензоры $\langle \boldsymbol{\tau}_i \otimes \boldsymbol{\tau}_i \rangle_V$ и \mathbf{O} , тем быстрее материал стремится изменить данное неравновесное состояние. Второе слагаемое говорит о том, что чем сильнее отличие ориентированного состояния полимера в данной точке от состояния полного хаоса (состояния без ориентации), тем сильнее тепловое движение стремится вывести материал из этого состояния, разрушить имеющуюся ориентацию звеньев полимерных цепей. Действие этих двух причин определяет скорость изменения ориентированного состояния полимера.

Преобразуем уравнение (8). Для этого нужно записать в более удобном виде первое слагаемое в квадратных скобках в его правой части. Разложим для этого тензорную функцию $\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})$ в ряд Тейлора и отбросим в ней члены третьего и

более высоких порядков малости. Это возможно потому, что подынтегральная функция содержит множитель r^{-6} , практически исключаяющий влияние на результат интегрирования всех значений функции $\mathbf{O}(t, \mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})$, кроме малой окрестности точки пространства, положение которой задает вектор \mathbf{x} . Вынесем за знак интеграла независимые выражения. В итоге получится формула

$$C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})}{r^6} dV = C_V \int_V \frac{1}{r^6} \left[\mathbf{O} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathbf{O}}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i \partial x_j} \Delta x_i \Delta x_j \right] dV,$$

т.е.

$$C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})}{r^6} dV = \mathbf{O} \left(C_V \int_V \frac{1}{r^6} dV \right) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \mathbf{O}}{\partial x_i} \left(C_V \int_V \frac{\Delta x_i}{r^6} dV \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i \partial x_j} \left(C_V \int_V \frac{\Delta x_i \Delta x_j}{r^6} dV \right)$$

Учитывая условие нормирования (5) и равенство нулю интегралов с нечетными подынтегральными функциями, получаем зависимость

$$C_V \int_V \frac{\mathbf{O}(\mathbf{x} + \Delta\mathbf{x})}{r^6} dV = \mathbf{O} + C_\Delta \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2}, \quad (9)$$

где

$$C_\Delta = \frac{1}{2} C_V \int_V \frac{\Delta x_i^2}{r^6} dV > 0$$

В итоге уравнение (8) принимает вид

$$\frac{D\mathbf{O}}{Dt} = a a_2 C_\Delta \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2} + a_2 \left(\frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} \right) \quad (10)$$

Здесь $a = a_1/a_2$.

Для решения задач формирования ориентированных слоев около частиц наполнителя в поли-

мерных нанокompозитах необходимо задать конкретный вид функциям a и a_2 .

Конкретизация вида функций a и a_2

Покажем, как можно определить функцию a , применяя для этой цели математический аппарат равновесной статистической физики. Используем для этой цели следующее предположение.

Третья посылка. Полагаем, что в положении равновесия осредненное по объему значение тензора $\tau_i \otimes \tau_i$ совпадает с математическим ожиданием этого тензора, вычисленного по множеству возможных состояний с использованием распределения Гиббса

$$\langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V = \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_\Gamma \quad (11)$$

Это уравнение с учетом равенств (3), (4) и (9) можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V = \\ & = \int_\Gamma \tau_i \otimes \tau_i C \exp \left\{ -\frac{c_u}{c_B \theta C_V} \left(\frac{1}{3} - \tau_i \otimes \tau_i \cdot \langle \tau_i \otimes \tau_i \rangle_V \right) \right\} d\Gamma, \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\langle \tau_j \otimes \tau_j \rangle_V = \mathbf{O} + C_\Delta \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2}$$

Мы пришли к уравнению самосогласования. Нетрудно убедиться, что

$$\mathbf{O} + C_\Delta \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2} = \mathbf{A}_k \quad (13)$$

(\mathbf{A}_k – тензоры, зависящие только от температуры среды и не зависящие от координат). Они определяются как решение интегрального уравнения

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_k = & \int_\Gamma \tau_i \otimes \tau_i C \times \\ & \times \exp \left(-\frac{1}{c_B \theta C_N} \left(\frac{1}{3} - \tau_j \otimes \tau_j \cdot \mathbf{A}_k \right) \right) d\Gamma \end{aligned} \quad (14)$$

Таким образом, высказанные предположения привели сразу к двум уравнениям распределения тензора ориентации по объему материала в поло-

жении равновесия. Первое – имеет вид (13). Но есть еще и уравнение эволюции тензора ориентации (10), которое в условиях равновесия представляет собой равенство

$$a C_\Delta \sum_i \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_i^2} + \frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} = 0 \quad (15)$$

Естественно, что уравнения (13) и (15) должны быть эквивалентными. Никаких противоречий в модели быть не должно. Это возможно только в том случае, когда функция a задана специальным образом. Найдем ее. С этой целью исключим слагаемые со вторыми производными по координатам из равенства (15) с помощью уравнения (13). В результате получим зависимость

$$a(\mathbf{A}_k - \mathbf{O}) + \frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} = 0 \quad (16)$$

После скалярного умножения равенства слева на тензор \mathbf{O} получаем

$$a(\mathbf{O} \cdot \mathbf{A}_k - \mathbf{O} \cdot \mathbf{O}) + \frac{1}{3} \mathbf{O} \cdot \mathbf{I} - \mathbf{O} \cdot \mathbf{O} = 0 \quad (17)$$

Следовательно,

$$a = \frac{\frac{1}{3} \mathbf{O} \cdot \mathbf{I} - \mathbf{O} \cdot \mathbf{O}}{\mathbf{O} \cdot \mathbf{A}_k - \mathbf{O} \cdot \mathbf{O}} \quad (18)$$

При этом нужно из множества возможных значений тензоров \mathbf{A}_k выбирать только те, которые дают неотрицательное значение для функции a . Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. Вид функции a , определенный уравнением (18), является необходимым, но не достаточным для удовлетворения равенства (16). Дело в том, что уравнение (16) связывает тензорные величины, а равенство (17) – скалярные. Поэтому выполнение условия (16) следует контролировать при получении решений.

Важно отметить, что уравнение (14) может иметь три решения. Они соответствуют разным видам возможного ориентированного состояния среды. Одно решение моделирует неориентированное состояние среды, второе – переход от одноосного ориентированного состояния к неориентированному, третье – переход от двуосного

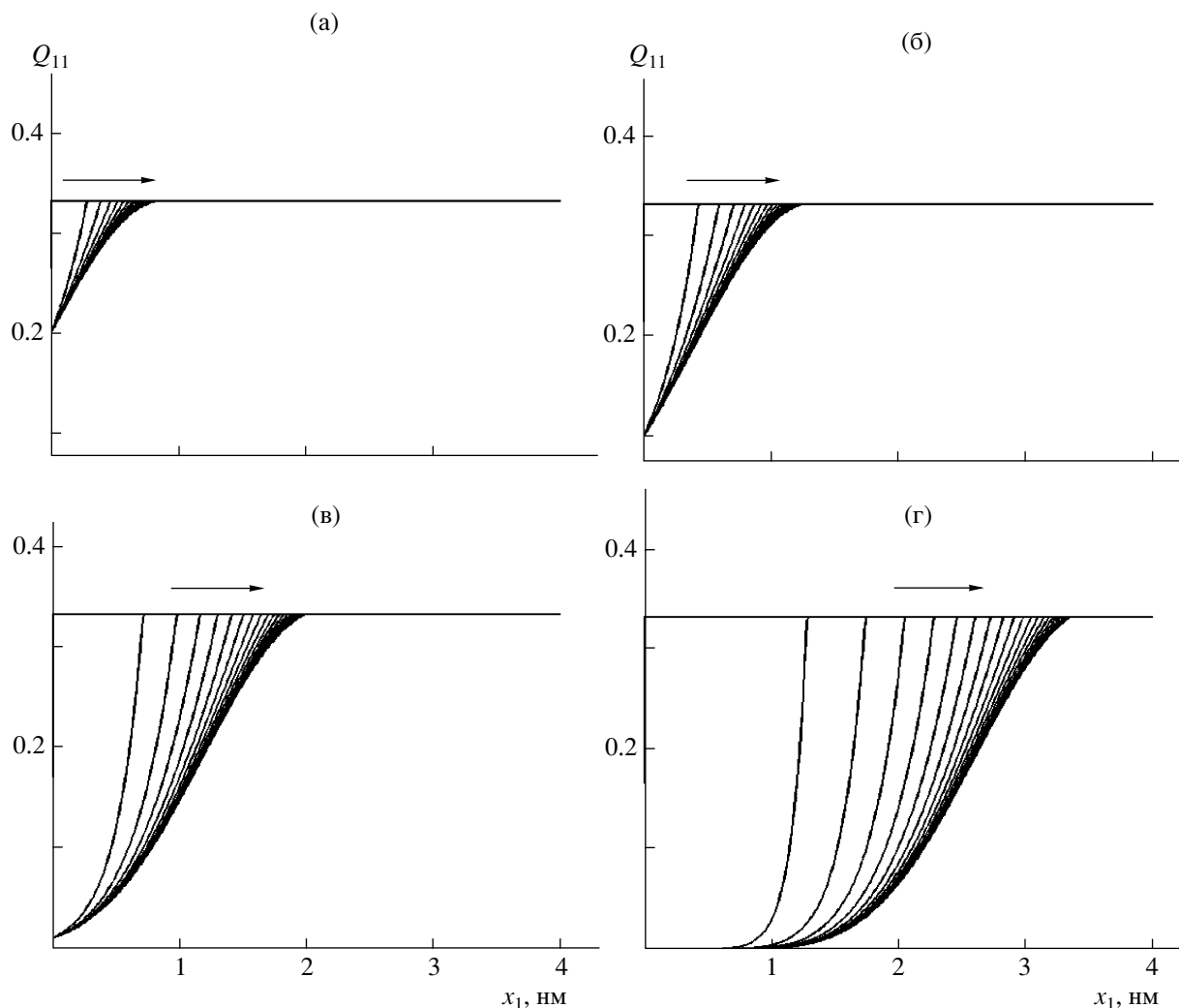


Рис. 1. Зависимость компоненты тензора ориентации O_{11} от расстояния до поверхности наполнителя x_1 при значениях компоненты O_{11} на границе 0.2 (а), 0.1 (б), 0.01 (в) и 10^{-6} (г). Стрелка указывает направление смещения профилей ориентированного состояния полимера во времени.

ориентированного состояния к неориентированному.

Для завершения формулировки уравнения (10) необходимо указать, какой вид имеет функция a_2 . Вспомним, что в выражении (8) второе слагаемое учитывает рост хаоса в результате теплового движения. Стоящий перед ним множитель a_2 определяет характерное время этого процесса. Для него целесообразно использовать обычное термofлуктуационное выражение

$$a_2 = \exp\left(-\frac{U_0}{c_B \theta} + c_\theta\right),$$

где коэффициенты U_0 и c_θ зависят от природы и структуры полимерного материала.

Изменение компонент тензора ориентации при удалении от поверхности частицы наполнителя

Рассмотрим изменение компонент тензора ориентации при удалении от поверхности частицы наполнителя. Покажем, как он формируется во времени и как зависит от константы взаимодействия в потенциале c_u/C_N . Будем считать, что температура окружающей среды постоянна и равна $\theta = 293$ К. Для простоты представления результатов расчетов рассмотрим изменение компонент тензора ориентации в одномерной постановке при удалении от поверхности частицы наполнителя на расстояние x_1 . В этом случае уравнение эволюции (8) примет вид

$$\frac{D\mathbf{O}}{Dt} = a_2 \left[a C_{\Delta} \frac{\partial^2 \mathbf{O}}{\partial x_1^2} + \left(\frac{\mathbf{I}}{3} - \mathbf{O} \right) \right] \quad (19)$$

Следует отметить, что компоненты тензора ориентации должны удовлетворять требованию $\text{tr}\mathbf{O} = 1$, если они удовлетворяли этому условию в начальный момент и на всем временном интервале на границе материала. Это следствие уравнения эволюции тензора \mathbf{O} . В равновесии условие $\text{tr}\mathbf{O} = 1$ должно выполняться как результат использования в модели равенства (12).

Нас интересует решение одномерной задачи. В этом случае для компонент O_{ij} тензора \mathbf{O} выполняются условия $O_{22} = O_{33}$ и $O_{ij} = 0$ при $i \neq j$. Это означает, что при решении уравнения (19), достаточно изучить изменение только одной компоненты O_{11} . Пример использования предложенной теории приведен на рис. 1. Кривые распределения значения величины O_{11} в пространстве показаны с шагом по времени равным 1. Рассматриваемый интервал времени равен 15 минутам. Расчет формирования слоя определялся для полимерной цепи с длиной звена 0.8 нм. Существенное значение играет условие на границе контакта. От активности наполнителя (активный или пассивный) и от способа модификации его поверхности зависит толщина формирующегося слоя.

В приведенных расчетах были использованы следующие начальные и граничные условия. В начальный момент времени значение компоненты тензора ориентации O_{11} задавалось равным 1/3, что соответствует состоянию полимера без

ориентации. На правой границе материала компонента O_{11} имеет такое же значение для всех моментов времени. На границе фаз между поверхностью наполнителя и полимерной матрицей задавали постоянное значение компоненте O_{11} из области возможных значений для всех моментов времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamed G.R., Hatfield S. // Rubber Chem. Technol. 1989. V. 62. P. 143.
2. Meissner B. // Rubber Chem. Technol. 1995. V. 68. P. 297.
3. Wolf S.F., Wang M.J., Tan E.H. // Rubber Chem. Technol. 1993. V. 66. P. 163.
4. Montes H., Lequeux F., Berriot J. // Macromolecules. 2003. V. 365. P. 8107.
5. Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sotta P. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9756.
6. Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sotta P. // Europhys. Lett. 2003. V. 64. P. 50.
7. Long D., Lequeux F. // Europhys. Lett. 2001. V. 4. P. 371.
8. Berriot J., Lequeux F., Monnerie L., Montes H., Long D., Sotta P. // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 307–310. P. 719.
9. Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1950. Т. 20. С. 1064.
10. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.

Modeling of the Formation of Oriented-Polymer Layers at Filler Particles in Polymer Nanocomposites

A. L. Svistkov^a, L. A. Komar^a, G. Heinrich^b, and B. Lauke^b

^a Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences, ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia

^b Leibniz-Institut für Polymerforschung
Dresden e.V., Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Germany
e-mail: komar@icmm.ru

Abstract—A theory to explain the appearance of oriented layers at the filler surface in polymer nanocomposites is proposed. The theory is based on the assumption that small oriented polymer regions have an effect on the state of neighboring regions and tend to orient polymer chains in these regions. As a result, the point-to-point transfer of this effect takes place, thereby causing the propagation of the oriented layer in the polymer nanocomposite over a considerable distance from the filler surface. The appearance of the polymer in the biaxially oriented state, which is transferred to the neighboring regions and leads to the formation of a layer with specific mechanical properties, is possible near the filler particles in this case.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 5, с. 911–917

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ЧАСТИЦ РЕЗИНЫ

© 2008 г. О. А. Серенко*, И. В. Тюнькин**, Г. П. Гончарук*, Е. С. Оболонкова*,
А. В. Ефимов**, С. Л. Баженов*

**Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы
Поступила в редакцию 29.03.2007 г.
Принята в печать 24.08.2007 г.*

Исследовано разрушение композитов на основе ПЭВП, разрушающегося при распространении шейки, и частиц измельченной резины. Показано, что при повышении температуры в материалах, содержащих не более 8 об. % наполнителя, осуществляется переход от хрупкого к пластичному деформированию. Высказано предположение, что сохранение при повышенных температурах пластичности композитов на основе полимера с неустойчивым ростом шейки обусловлено совокупностью двух факторов – уменьшением высоты зуба текучести матричного полимера и увеличением степени вытяжки в шейке. Перечисленные обстоятельства резко снижают чувствительность материалов к дефектам, способствуют образованию и распространению шейки, а также изменяют вид образующихся дефектов от трещины к щелевидной поре.

Деформационное поведение дисперсно-наполненных композиционных материалов зависит от свойств матричного полимера, концентрации и размера частиц наполнителя. Последний фактор определяет вид дефектов, образующихся при отслоении или разрушении частиц наполнителя в ходе деформирования композита [1]. Так, вблизи мелких частиц формируются овальные поры, вблизи крупных – ромбовидные (микротрещины). Размер “крупных частиц” индивидуален для каждого полимера и определяется его вязкостью разрушения [1]. Овальные поры не являются опасными и не препятствуют дальнейшему растяжению наполненного полимера. Ромбовидные поры инициируют разрыв композита. При формировании ромбовидных пор материал разруша-

ется хрупко при низких значениях деформации. Уменьшение размера частиц наполнителя приводит к изменению формы дефектов и, как следствие, к переходу от хрупкого поведения композита к квазихрупкому и, наконец, к пластичному.

В работах [2, 3] было показано, что форма дефектов, образующихся вблизи частиц, зависит от температуры испытаний. Например, в материале ПП–СКЭПТ при постоянных значениях концентрации и размере частиц резины по мере повышения температуры наблюдалось видоизменение дефектов от крейзов к ромбовидным порам и затем к овальным или щелевидным порам [3]. Менялся и характер разрушения этого композита от хрупкого к разрыву при формировании шейки и, наконец, к пластичному растяжению, при котором шейка прорастала на всю рабочую часть об-

E-mail: oserenko@yandex.ru (Серенко Ольга Анатольевна).

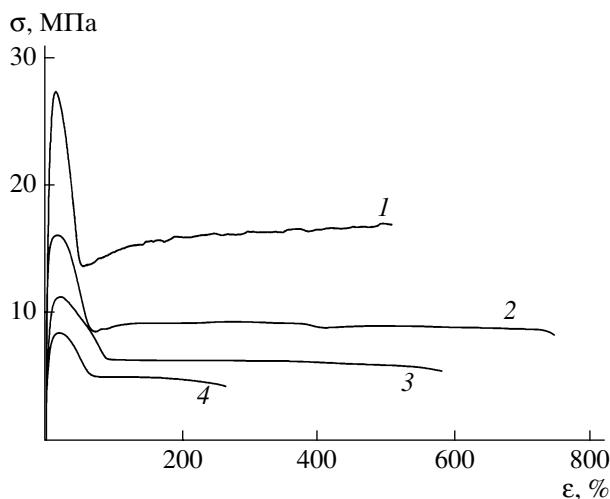


Рис. 1. Кривые растяжения ПЭВП при 20 (1), 50 (2), 70 (3) и 90°C (4).

разца. Можно сделать вывод, что увеличение температуры влияет на форму дефектов и характер разрыва композита аналогично уменьшению размера частиц.

При исследовании материала на основе ПЭВП, разрушающегося при распространении шейки, было установлено, что для инициации его хрупкого разрушения достаточно одной крупной частицы резины [4]. Вблизи нее формируется трещина, быстро перерастающая в магистральную. Причиной хрупкого разрушения этого композита является отсутствие деформационного упрочнения в матричном полимере. Заметим, что деформационное упрочнение полимера характеризуют отношением его прочности при разрыве к напряжению вытяжки шейки, которое называют коэффициентом упрочнения R [5]. Величина R влияет на концентрацию наполнителя V_f^* при переходе от пластичного к хрупкому разрушению [5, 6]. Если полимер разрушается при распространении шейки, то $R = 1$, а величина $V_f^* \rightarrow 0$. В действительности для перехода от пластичного к хрупкому разрушению достаточно крайне незначительного количества частиц наполнителя. При введении наноразмерных частиц в подобные полимеры получаемые материалы разрушаются при формировании шейки квазихрупко [7]. Возникает вопрос, будет ли оказывать влияние температура на вид дефекта (трещины, ромбовидные, овальные или щелевидной поры) и на деформационное по-

ведение материалов, матричный полимер которых разрушается при распространении шейки.

Цель настоящей работы – исследование влияния температуры на характер разрушения и свойства композитов на основе ПЭВП, коэффициент деформационного упрочнения R которого равен единице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционного материала использовали ПЭВП марки 277-73. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку, полученную при упруго-деформационном измельчении автомобильных уплотнителей, изготовленных на основе СКЭПТ. Размер частиц резины 10–800 мкм.

Условия смешения ПЭВП и эластичного наполнителя, а также условия прессования пластин из полученных композиций даны в работе [4]. Концентрацию наполнителя V_f изменяли от 2 до 26 об. %, что соответствует 2.5–30 мас. %.

Механические испытания композитов проводили на динамометрической установке 203P-005, снабженной термокамерой. Температуру испытаний изменяли от 20 до 90°C. Точность измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 5×35 мм. Перед растяжением образец предварительно выдерживали при заданной температуре ~5 мин. Скорость растяжения 20 мм/мин.

Степень вытяжки в шейке полимера определяли как отношение исходной площади поперечного сечения к площади сечения шейки образца, растянутого до определенной деформации.

Поверхность деформированных композитов изучали с помощью растрового электронного микроскопа “Hitachi S-520” и оптического микроскопа МБС-9, снабженного видеокамерой.

В работе использовали величины напряжений, рассчитанные на исходное сечение образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые растяжения ПЭВП при разной температуре. При повышении температуры характер деформирования полимера не изменяется. Как при 20, так и при 90°C в нем

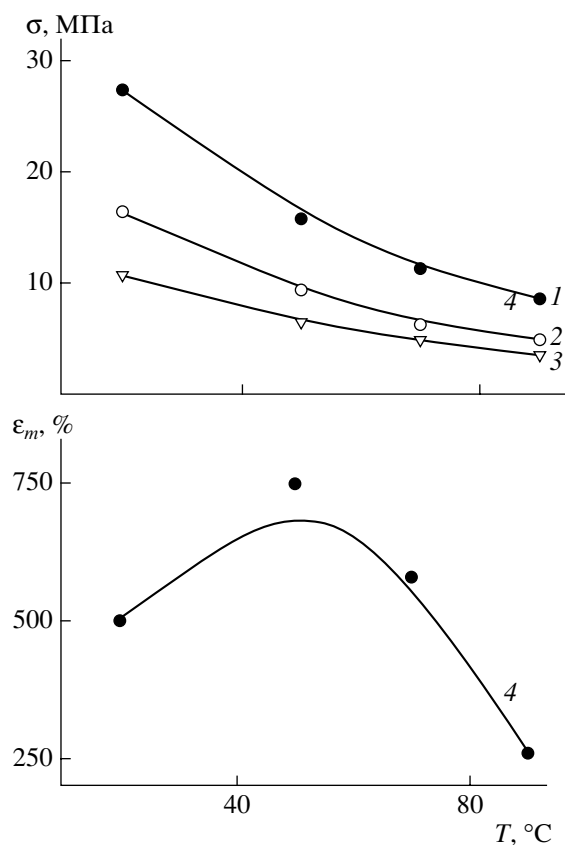


Рис. 2. Влияние температуры на деформационно-прочностные свойства ПЭВП: 1 – верхний предел текучести, 2 – прочность при разрыве, 3 – высота зуба текучести, 4 – относительное удлинение при разрыве.

образуется шейка, и разрушение происходит в процессе ее распространения через рабочую часть образца. Подобное поведение материалов называют неустойчивым ростом шейки. Его особенностью является сильная чувствительность к наличию случайных дефектов. Неустойчивое распространение шейки соответствует переходу от пластичного к хрупкому поведению материала.

Температурные зависимости деформационно-прочностных характеристик ПЭВП представлены на рис. 2. Величины верхнего предела текучести σ_y (кривая 1) и прочности σ_m ПЭВП (кривая 2) монотонно уменьшаются с повышением температуры. Заметим, что для исследуемого полимера прочность при разрыве равна напряжению вытяжки шейки, поскольку он разрушается на стадии ее распространения. Высота зуба текучести ПЭВП, определяемая как разность верхнего предела текучести и прочности ($\sigma_y - \sigma_m$), также пони-

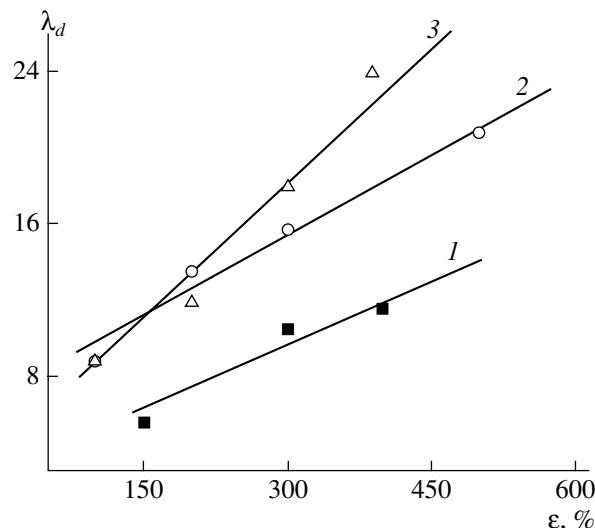


Рис. 3. Зависимость степени вытяжки шейки ПЭВП от деформации образца при 20 (1), 50 (2) и 70 $^{\circ}\text{C}$ (3).

жается с ростом температуры (кривая 3). Снижение высоты зуба текучести свидетельствует об увеличении размера зоны, в которой неориентированный полимер переходит в шейку, и о снижении уровня перенапряжений в этой зоне.

Относительное удлинение при разрыве ПЭВП ϵ_m проходит через максимум при 50°C (кривая 4). Снижение деформации при разрыве при дальнейшем повышении температуры обусловлено склонностью полимера к высокотемпературному охрупчиванию [8].

На рис. 3 приведена степень вытяжки в шейке ПЭВП λ_d в зависимости от деформации образца при разной температуре. Отметим нетипичные для полимеров очень высокие значения λ_d , достигающие 24. Величина степени вытяжки в шейке ПЭВП не является константой и увеличивается с ростом деформации образца. Подобное поведение нехарактерно для полимеров. Оно свидетельствует об одновременном прохождении двух процессов – распространения шейки и ее течения. При повышении температуры рост степени удлинения в шейке при растяжении образца становится более выраженным. Так при 70°C степень вытяжки ПЭВП в шейке в момент ее формирования (макродеформация образца $\epsilon = 100\%$) составляет 8.5, а при дальнейшем растяжении она достигает 20 при $\epsilon = 450\%$.

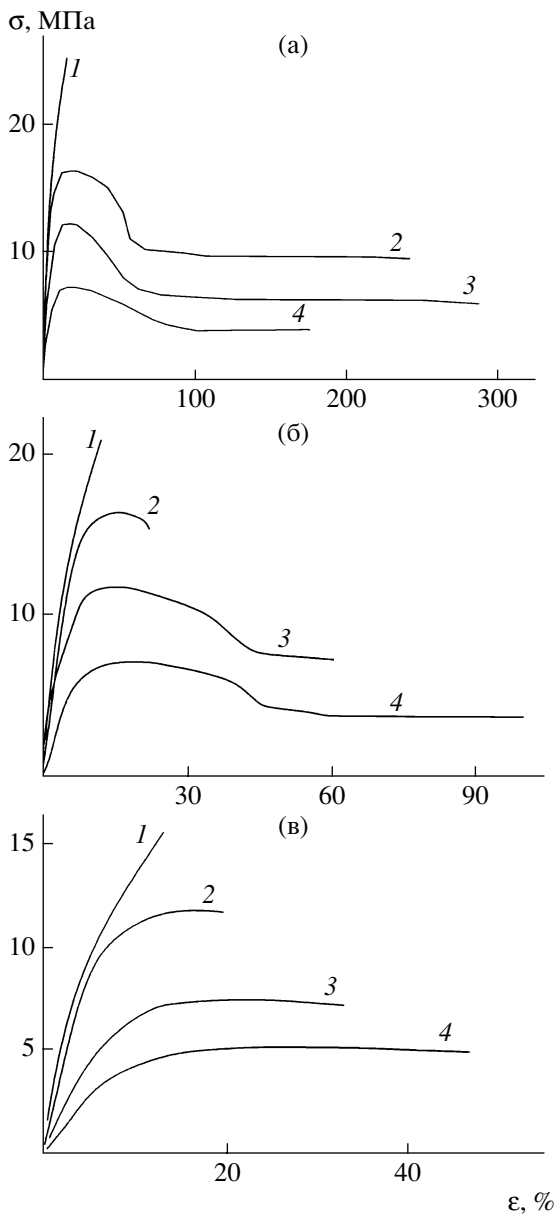


Рис. 4. Кривые растяжения ПЭВП, содержащего 2 (а), 8 (б) и 26 об. % СКЭПТ (в), при 20 (1), 50 (2), 70 (3) и 90°C (4).

Таким образом, при увеличении температуры характер растяжения матричного полимера не изменяется. Он разрушается при распространении шейки, и его коэффициент деформационного упрочнения остается равным единице. Можно ожидать, что композиты на основе этого полимера, содержащие небольшое количество частиц резины, будут разрушаться хрупко как при комнатной, так и при повышенной температуре. С учетом снижения высоты зуба текучести матричного полимера и уменьшения уровня перенапря-

жений в зоне перехода в шейку возможен квазихрупкий разрыв материалов, т.е. разрыв при формировании шейки.

Анализ влияния температуры на деформационное поведение системы ПЭВП–СКЭПТ проведем на примере композитов, содержащих 2, 8 и 26 об. % частиц резины. На рис. 4а приведены кривые растяжения композита ПЭВП–2 об. % СКЭПТ. При 20°C материал разрушается хрупко (кривая 1). Повышение температуры до 50° сопровождается резким ростом пластичности композита (кривая 2). Его разрыв происходит при распространении шейки. Такой характер разрушения системы сохраняется и при более высоких температурах (кривые 3, 4). Следовательно, при 50°C в ПЭВП с 2 об. % частиц резины происходит хрупко-пластичный переход.

Изменение характера разрыва наблюдается и в ПЭВП с концентрацией наполнителя 8 об. %, но температура при хрупко-пластичном переходе возрастает до 70°C. Как видно из рисунка 4б, при 20°C этот материал разрушается хрупко (кривая 1). При 50°C его разрыв происходит на начальной стадии развития пластической деформации (кривая 2), а при 70 и 90°C на диаграммах растяжения композита наблюдается зуб текучести (кривые 3, 4). Материал разрушается при распространении шейки, но его относительное удлинение при разрыве невелико и не превышает 90%.

Отметим, что деформационное поведение при повышении температуры меняется также в композите ПЭВП–СКЭПТ с концентрацией СКЭПТ выше 8, но не более 26 об. %. При 70°C композиты разрушаются при формировании шейки, т.е. осуществляется переход от хрупкого, до достижения верхнего предела текучести материала, к квазихрупкому разрыву.

Диаграммы деформирования ПЭВП, содержащего 26 об. % частиц резины, представлены на рис. 4в. С повышением температуры их вид несколько изменяется. Плато на кривых растяжения свидетельствует о появлении пластичности в этом материале. Однако при анализе формы разрушенных образцов в плоскости разрыва не было обнаружено локального сужения, свойственного начальной стадии образования шейки.

На рис. 5 приведены зависимости деформации композитов при разрыве ϵ_c от температуры. Для

ПЭВП с $V_f = 2$ об. % (кривая 1) зависимость $\epsilon_c - T$ имеет вид ступени. В температурном интервале хрупкого поведения композита деформации при разрыве малы. При изменении механизма разрушения при 50°C (переход от хрупкого к пластичному деформированию) величина ϵ_c резко возрастает. При дальнейшем повышении температуры некоторое снижение ϵ_c композита возможно связано с уменьшением разрывных удлинений матричного полимера (рис. 2, кривая 4).

Для ПЭВП с $V_f = 8$ об. % удлинение при разрыве увеличивается при $T \geq 70^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривая 2). Как и для менее наполненного материала, рост относительного удлинения связан с переходом от хрупкого поведения к разрушению при распространении шейки. Прирост ϵ_c при $T \geq 70^\circ\text{C}$ наблюдается и для ПЭВП с 17 об. % наполнителя (кривая 3), хотя он меньше, чем в материале с $V_f = 8$ об. % частиц. В этом случае возрастание деформации при разрыве вызвано переходом от хрупкого разрыва к разрушению при формировании шейки. Удлинение при разрыве композита с 26 об. % резины, деформационное поведение которого не изменяется, практически не увеличивается с повышением температуры.

Таким образом, с ростом температуры деформационное поведение ПЭВП, содержащего не более 8 об. % частиц резины, меняется от хрупкого к пластичному растяжению. Температура хрупко-пластичного перехода зависит от концентрации частиц резины и повышается с увеличением степени наполнения.

Сохранение шейки в материалах на основе полимера с ее неустойчивым ростом – довольно необычное явление, и оно противоречит сделанному выше предположению о возможном характере разрыва низконаполненных композитов – хрупком или квазихрупком. Появление пластичности при повышенных температурах в ПЭВП с $V_f \leq 8$ об. % свидетельствует о том, что матричный полимер, не изменяя своего характера растяжения, перестает быть крайне чувствительным к дефектам. На рис. 6 приведены снимки разрушенного при 70°C образца ПЭВП с 8 об. % наполнителя. При этой температуре частицы резины не препятствуют образованию шейки в материале. Он разрушается при ее распространении. В шейке частицы разрушены, а образовавшиеся поры сильно вытянуты вдоль оси растяжения (рис. 6а,

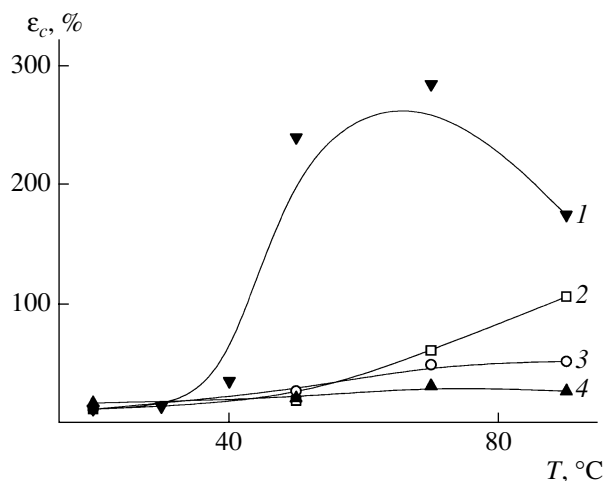


Рис. 5. Температурная зависимость относительного удлинения при разрыве композитов, содержащих 2 (1), 8 (2), 17 (3) и 26 об. % наполнителя (4).

бб). Сформировавшиеся дефекты напоминают продольные трещины (или щелевидные поры), способные прорасти из области шейки даже в упругую часть образца (рис. 6в). При растяжении увеличивается длина дефектов, но не наблюдается их поперечного роста. На приведенных снимках хорошо просматривается сильно ориентированная, фибриллизованная структура матричного полимера, напоминающая волокнистый композит (рис. 6б). Очевидно, это обстоятельство предотвращает поперечный рост пор. Так, в работе [9] было показано, что в пластической зоне, образующейся в вершине трещины ПЭВП, высокоориентированный полимер препятствует поперечному развитию трещины и изменяет направление ее увеличения. Можно заключить, что с повышением температуры трансформируется вид формирующихся в материале дефектов от трещины к щелевидной поре. В отличие от композита на основе ПП [2] в материале ПЭВП–СКЭПТ разрыв, инициируемый образованием и ростом ромбовидных пор, отсутствует.

Возможно, сохранение шейки в наполненном полимере, который в исходном состоянии разрушается при ее распространении, обусловлено совокупностью двух факторов. Во-первых, уменьшение высоты зуба текучести матричного полимера (рис. 2, кривая 3). Оно должно приводить к снижению уровня перенапряжений в переходной зоне от упругодеформированной области к шейке. Это обстоятельство уменьшает вероятность

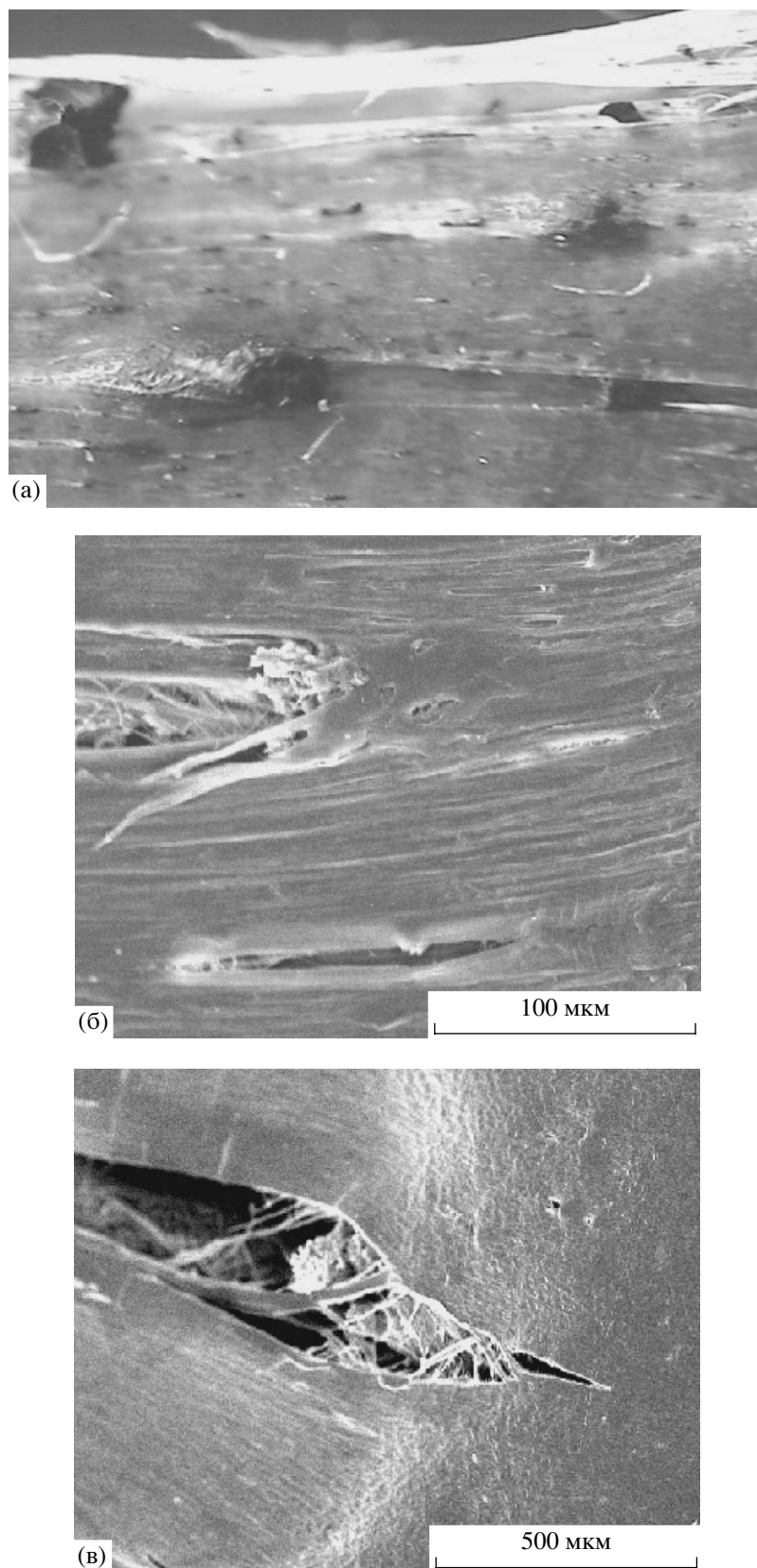


Рис. 6. Поверхность образца ПЭВП – 8 об. % наполнителя, разрушенного при 70°C: а, б – область шейки, в – переходная зона от упругодеформированной области к шейке. Увеличение 15 (а).

зарождения магистральной трещины вблизи крупных частиц резины и разрыва композита до начала пластического течения матрицы. Во-вторых, увеличение степени вытяжки в шейке при повышении температуры (рис. 3) и формирование фибриллизованной структуры матричного полимера в шейке, что препятствует поперечному росту образующихся пор и быстрому разрушению материала. Перечисленные обстоятельства резко снижают чувствительность композита к дефектам, способствуют образованию и распространению шейки.

Обобщая изложенные результаты, можно заключить, что повышение температуры оказывает влияние на форму образующихся дефектов в композите на основе ПЭВП, подавляя появление как поперечных трещин, так и ромбовидных пор и вызывая продольное расщепление матрицы (формирование щелевидных пор). Последние увеличивают свой размер только вдоль оси растяжения и не являются опасными. Видоизменение дефекта предопределяет смену механизма разрушения при постоянной концентрации частиц наполнителя от хрупкого до достижения верхнего предела текучести к разрыву при формировании или распространении шейки. В отличие от ромбовидных пор, инициирующих раннее разрушение композита, щелевидные дефекты в материале способствуют сохранению его пластичности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин Ал.Ал. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 64.
2. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Насруллаев И.Н., Магомедов Г.М., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1900.
3. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Ракитянский А.Л., Караева А.А., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 71.
4. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнунянц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637.
5. Bazhenov S.L., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243.
6. Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 457.
7. Mallick P.K., Zhou Y. // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. P. 3183.
8. Акоюн Е.Л., Нечай Т.В., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 3. С. 496.
9. Серенко О.А., Тюнькин И. В., Ефимов А.В., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1035.

The Effect of Temperature on the Stress–Strain Behavior of Composites Based on High-Density Polyethylene and Rubber Particles

O. A. Serenko^a, I. V. Tyun'kin^b, G. P. Goncharuk^a,
E. S. Obolonkova^a, A. V. Efimov^b, S. L. Bazhenov^a

^a *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

^b *Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: oserenko@yandex.ru

Abstract—The failure behavior of composites based on HDPE, which breaks down at the necking stage, and dispersed rubber particles is studied. It was shown that the materials containing at most 8 vol % filler experience the brittle-to-ductile transition with increasing temperature. It was assumed that the ductility retained at elevated temperatures by the composites based on a polymer with unstable neck propagation is due to the interplay of two factors, the decrease the upper yield point of the matrix polymer and the increase in the polymer draw ratio in the neck. These factors markedly reduce the sensitivity of the materials to the presence of defects and facilitate neck formation and propagation, as well as change the form of the defects from cracks to slitlike pores.

УДК 541.64:542.952

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Пониженной ГОРЮЧЕСТИ

© 2008 г. И. Н. Мешкова, А. И. Петросян, В. М. Лалаян, И. Л. Дубникова

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Принята в печать 26.06.2007 г.

В присутствии наполнителей – гидроксида алюминия и комплексных антипиренов на основе гидроксида алюминия и декабромдифенилоксида в сочетании с Sb_2O_3 , с использованием ванадиевых катализаторов Циглера–Натта синтезированы полиэтиленовые композиции пониженной горючести и самозатухающие композиции с высокими деформационно-прочностными показателями. Установлена зависимость величины кислородного индекса композиций от состава и содержания наполнителя. Предложены эмпирические соотношения, связывающие значения кислородного индекса композиций с составом и содержанием антипирена, позволяющие прогнозировать горючесть наполненного ПЭ без проведения огневых испытаний.

ПЭ, как и другие полиолефины, относится к наиболее горючим полимерам из-за повышенной склонности его к самостоятельному горению и распространению пламени. Горение ПЭ сопровождается выделением большого количества тепла (теплота сгорания ПЭ 46 кДж/г) и протекает без карбонизации, конденсированная фаза разлагается с образованием только газообразных продуктов [1, 2]. Для понижения горючести ПЭ, как и других полиолефинов, к ним добавляют антипирены. Наиболее распространенные антипирены: гидратированные наполнители, $Al(OH)_3$ и $Mg(OH)_2$, соединения бора, фосфора, смеси солей неорганических кислот, карбонаты и сульфаты аммония, минеральные наполнители [2–5]. Использование в качестве антипиренов гидроксидов металлов и их смесей с минеральными наполнителями позволяет получить не содержащие галоген экологически чистые полиолефиновые композиции. Интерес к этим наполнителям-антипиренам сохраняется и сейчас [4].

Известно, что введение в ПЭ гидроксида алюминия хотя и приводит к снижению теплотворной способности композиции, но заметное изменение предельных характеристик горючести (кислородного индекса – **КИ**) происходит лишь при высо-

ких степенях наполнения полимерной матрицы [6, 7].

Традиционным методом получения ПЭ-композиций является метод механического смешения в расплаве полимера с использованием промышленного ПЭНД с относительно низкой ММ, равной $(1–2) \times 10^5$. При высоком содержании наполнителя такие композиции, как правило, имеют низкие деформационно-прочностные показатели. В связи с этим при создании ПЭ-композиций пониженной горючести с минеральными антипиренами наряду с проблемой повышения их огнестойкости возникает не менее сложная проблема сохранения пластических свойств наполненного ПЭ.

Результаты наших ранних исследований свойств смесевых и полимеризационно наполненных композиций ПЭ с гидроксидом алюминия [8, 9] показали перспективность использования сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M > 1 \times 10^6$ для получения ПЭ-композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций, сохраняющих хорошие физико-механические свойства при больших степенях наполнения. Из-за высокой вязкости расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ композиции на его основе не могут быть получены методом смешения полимера и наполнителя в экстру-

E-mail: lnov@chph.ras.ru (Мешкова Ирина Николаевна).

дере, а только синтетическим путем. В связи с этим цель настоящей работы – создание ПЭ-композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций с высокими деформационно-прочностными свойствами в процессе синтеза сверхвысокомолекулярного ПЭ, наполненного антипиренами. Композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ получали полимеризацией этилена в присутствии гидроксида алюминия с использованием ванадиевых катализаторов Циглера–Натта. Для снижения горючести ПЭ также применяли и комплексные антипирены на основе гидроксида алюминия в сочетании с декабромдифенилоксидом и Sb_2O_3 , минеральные наполнители с высоким содержанием структурной воды (каолин, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и воды, заключенной внутри частиц наполнителя (природные цеолиты, вспученный перлит).

Была изучена горючесть наполненного ПЭ в зависимости от природы и дисперсности наполнителя, способа получения композиции, степени наполнения и ММ полимерной матрицы. Определены деформационно-прочностные характеристики композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций сверхвысокомолекулярного ПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Наполнители-антипирены. Гидроксид алюминия (**ГА**) – промежуточный продукт при производстве алюминия по методу Байера, средний размер частиц $d = 5$ мкм, удельная поверхность $S = 1$ м²/г, содержание структурной воды 34.6 мас. %, массовая доля поверхностной влаги 0.005.

Образцы тонкодисперсного ГА разного фракционного состава фирмы “Simitomo Aluminium Smelting Co Ltd” с $d = 1, 3, 8$ и 55 мкм.

Комплексные антипирены на основе ГА, содержащие декабромдифенилоксид (**ДБДФО**) в сочетании с Sb_2O_3 и добавки в виде CaCO_3 , ZnO , H_3BO_3 .

Каолин: $d = 4\text{--}12$ мкм, $S = 12$ м²/г, содержание связанной воды 13.8 мас. %. Природный цеолит Шивыртуйского месторождения России: $d = 50\text{--}60$ мкм, содержание воды 14.6 мас. %. Перлит: $d = 29$ мкм, плотность 80 кг/м³.

Компоненты катализатора. VOCl_3 с $T_{\text{кип}} = 18.5^\circ\text{C}$ (0.5 мм рт. ст.) и AlEt_2Cl , содержащий $[\text{Al}] = 22.3$ мас. %, $[\text{Et}] = 47.9$ мас. %, $[\text{Cl}] = 29.2$ мас. %. Этилен и растворители (*n*-гептан, *изо*-гексан) были полимеризационной степени чистоты [10].

Синтез полимеризационно наполненного ПЭ

Активацию поверхности наполнителя осуществляли двумя способами.

Способ 1 (технологически наиболее простой) [11]. Дегидратацию поверхности наполнителя осуществляли с помощью алюминийорганического соединения (**АОС**) без предварительной термической обработки. Затем в систему вводили ванадиевый компонент катализатора. После подачи этилена в заданных условиях проводили полимеризацию.

Способ 2. Наполнитель прокаливали при 170°C , на поверхности наполнителя закрепляли соединение ванадия и вводили в систему растворитель, АОС и мономер [12]. Синтез наполненного ПЭ проводили при давлении этилена ниже атмосферного на стеклянной установке в реакторе объемом 400 мл и при 8.5–15 атм этилена на металлической установке в реакторе объемом 250 мл. В отдельных опытах для регулирования ММ полимерной матрицы вместе с этиленом подавали водород. Концентрация водорода в газовой смеси составляла 1.7 и 2.6 об. %. Температура полимеризации 70°C . Скорость перемешивания реакционной массы в стеклянном реакторе 600 об/мин, в металлическом реакторе – 2500 об/мин.

Методы исследования состава и свойств полимеризационно наполненного ПЭ

Состав полученных композиционных материалов, степень наполнения ПЭ ϕ , контролировали по расходу этилена в полимеризации и путем выжигания полимера из композиции (дериватограф Q-1500 Д). $\phi = B/Q(1 - A)$, где Q – масса образца композиции, B – остаток наполнителя после выжигания, A – потеря массы наполнителя после удаления содержащейся в нем воды и разложения других компонентов в случае комплексного антипирена. ММ полиэтиленовой матрицы определяли вискозиметрическим методом (декалин, 135°C) после обработки композиций плавиковой кислотой, отмывки полимера водой, этиловым

Таблица 1. Расход компонентов катализатора и условия синтеза ПЭ-композиций

Наполнитель	Расход катализатора, мас. % от наполнителя		Mольное отношение Al : V	$P_{C_2H_4}$, атм	[H ₂], об. %	$T_{пол}$, °C	Степень наполнения, мас. %	$t_{пол}$, мин		
	состав	способ активации							количество, г	VOCl ₃
ГА	1	1	0.4	2.4	8	0.5	2.6	70	20	110
	2	4.6	0.4	3	10.5	8.5	–	70	30	40
ГА(65%)–ДБДФО(33%)–Sb ₂ O ₃ (2%)	1	1	0.4	2.4	8	0.5	2.6	70	20	110
ГА(79.5%)–ДБДФО(19%)–Sb ₂ O ₃ (1.5%)	1	4	0.27	2	9	15	1.7	70	53	1.5
ГА(43%)–H ₃ BO ₃ (5%)–CaCO ₃ (43%)–ZnO(4%)–Sb ₂ O ₃ (5%)	1	3.5	0.3	9	30	15	1.7	70	42	4

спиртом и сушки под вакуумом при 80°C. M_n полиэтилена рассчитывали по формуле [13]

$$[\eta] = 4.6 \times 10^{-4} M_n^{0.73}$$

Деформационно-прочностные характеристики композиционных материалов получали при испытании образцов на растяжение на универсальной машине “Instron 1122” по ГОСТ 11262 (ASTM D 638) при комнатной температуре и скорости деформации 0.67 мин⁻¹ и 1 мин⁻¹. Образцы толщиной 500 мкм готовили горячим прессованием при температуре 190°C и давлении 10 МПа. Ударную вязкость наполненного ПЭ определяли по методу Шарпи на маятниковом копре “Cheast” по ГОСТ 4647.

Испытания композиций и ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ на износостойкость проводили по ГОСТ 11012. Коэффициент изнашивания материала “по шкурке” I (мм³/м) рассчитывали по формуле $I = \Delta m \alpha / \rho \times 0.4 \times 3$, где Δm – изменение массы образца при изнашивании; α – коэффициент при “шкурке”, равный единице; ρ – плотность материала; путь 0.4 м, число оборотов 3.

Для оценки горючести наполненного ПЭ использовали метод КИ (минимальной концентрации кислорода в азот-кислородной смеси, необходимой для самостоятельного горения полимерного материала), ГОСТ 21793 (ASTM D 2863). Испытания проводили на образцах ПЭ и наполненного ПЭ размером 50 × 5 × 1 мм. Чтобы избежать ошибок, связанных с уносом тепла из зоны горения расплавом полимера, значения КИ ком-

позиций определяли в условиях, предотвращающих стекание капель ПЭ [7]. Точность определения КИ составляла ±0.5%. Огнестойкость ПЭ-композиций устанавливали по международному стандарту UL-94 (метод ASTM D 635) [14], дымообразование композиционных материалов (плотность дыма по светопоглощению при горении полимера) – согласно ГОСТ 121044 (ASTM D 2843).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по синтезу ПЭ-композиций с наполнителями-антипиренами и нанесенными катализаторами VOCl₃ + AlEt₂Cl/антипирен, полученными по способу 1, и VOCl₃/антипирен + AlEt₂Cl – по способу 2, представлены в табл. 1. Согласно таблице, расход ванадиевого компонента катализатора как при полимеризации этилена в присутствии ГА, так и с комплексными антипиренами на основе ГА составляет 0.3–0.4 мас. % от наполнителя. Комплексные антипирены, в состав которых помимо ГА входили борная кислота и ДБДФО с Sb₂O₃, не были инертными по отношению к алюминийорганическому компоненту катализатора. Поэтому для получения полимеризационно наполненного ПЭ с указанными антипиренами требовалось больше алюминийалкила, чем в случае использования ГА.

Время, необходимое для получения ПЭ, наполненного ГА и комплексными антипиренами, зависит от состава антипирена, концентрации мономера и регулятора ММ полимерной матрицы H₂, степени наполнения композиционного материала.

При использовании наполнителей-антипиренов синтезированы ПЭ-композиции со степенью наполнения 20–76 мас. % и ММ полимерной матрицы $(1.2 \times 10^4) - (1.4 \times 10^6)$.

Самым эффективным антипиреном среди использованных наполнителей является система ДБДФО–Sb₂O₃ (рис. 1, кривая 1). Она оказывает более сильное ингибирующее действие на процесс горения по сравнению с ДБДФО без Sb₂O₃. В отсутствие Sb₂O₃ значение КИ, равное 27, имеют композиции, содержащие 50 мас. % ДБДФО. Заметное снижение горючести полимерных композиций под действием неорганических наполнителей (ГА, каолин, природный цеолит, вспученный перлит) проявляется при еще более высоких, чем в случае ДБДФО, степенях наполнения ПЭ (табл. 2). Это обусловлено различием в механизме действия ДБДФО и использованных в качестве антипиренов неорганических наполнителей. В случае неорганических наполнителей роль процессов их дегидратации при горении композиций, выделении связанной воды и воды, заключенной в каналах и полостях частиц наполнителя, зависит от температуры разложения неорганической составляющей. Если у ГА основная масса связанной воды теряется при 220°C, то у каолина только выше 600°C. Вода природного цеолита и вспученного перлита, заключенная в каналах и полостях частиц, практически полностью удаляется химической дегидратацией наполнителя с помощью алюминийалкила при комнатной температуре на стадии, предшествующей закреплению ванадиевого компонента катализатора.

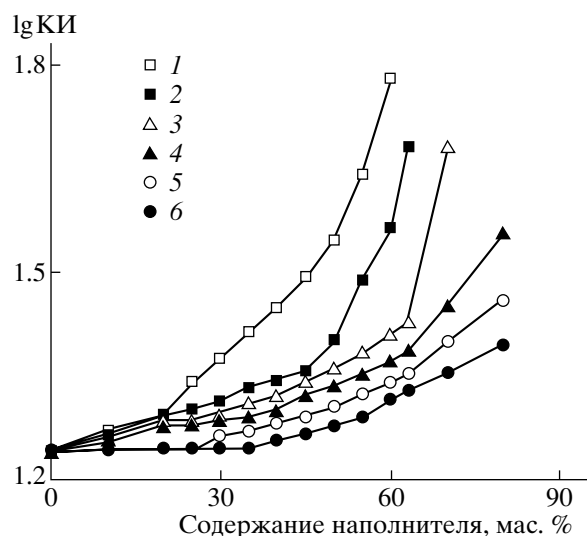


Рис. 1. КИ полиэтиленовых композиций в зависимости от вида и содержания наполнителя-антипирена. Наполнители: 1 – ДБДФО + Sb₂O₃, 2 – ДБДФО + Sb₂O₃ + Al₂O₃ · 3H₂O, 3 – Al₂O₃ · 3H₂O, 4 – природный цеолит, 5 – вспученный перлит, 6 – каолин.

Исследование горючести этих композиций показало, что значения КИ не зависят от дисперсности наполнителя, ММ полимерной матрицы, способа получения композиционного материала (полимеризационное наполнение или механическое смешение) (табл. 2).

Возможность прогнозирования горючести композиционных материалов без проведения огневых испытаний имеет важное значение для выбора оптимального состава композиционного материала. При выводе эмпирического уравнения,

Таблица 2. Кислородный индекс ПЭ-композиций с ГА и комплексным антипиреном ГА + ДБДФО + Sb₂O₃ (ДБДФО : Sb₂O₃ = 5)

Наполнитель-антипирен	Средний размер частиц, мкм	$M \times 10^{-6}$ ПЭ-матрицы	Способ получения композиции	Содержание наполнителя, мас. %	КИ, %
ГА	8.0	1.60	1	35	20.8
	8.0	0.16	1	30	19.8
	8.0	1.60	1	30	19.8
	2.5	1.60	1	28	19.5
	1.0	1.60	1	30	20.0
	8.0	1.40	2	62	25
	2.5	1.40	2	60	25
	1.0	1.40	2	61	25
ГА : ДБДФО (2 : 1)	5.0	0.55	1	52	27.7
ГА : ДБДФО (2 : 1)	5.0	0.12	Механическое смешение	55	28

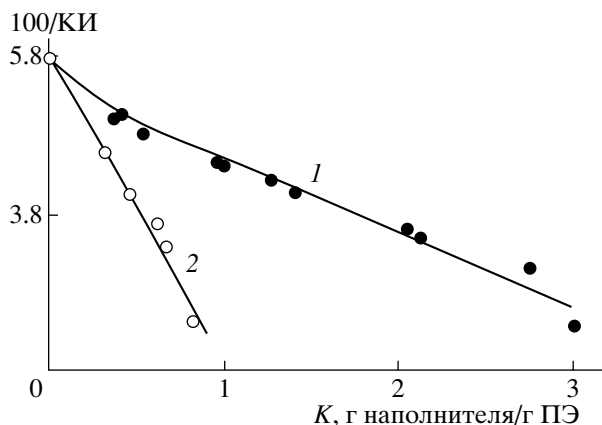


Рис. 2. Изменение $100/КИ$ полиэтиленовых композиций с увеличением массового отношения наполнитель : ПЭ. Наполнитель: 1 – $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, 2 – ДБДФО.

связывающего величину КИ наполненного ПЭ с составом комплексного антипирена, использовали результаты по горючести композиционного материала отдельно с каждым компонентом комплексного антипирена. Изучение композиций с ГА в широком диапазоне изменения степени наполнения ПЭ показало, что обратная величина предельной концентрации кислорода ($100/КИ$) линейно зависит от массового отношения наполнителя к ПЭ (K) (рис. 2, прямая 1). Экспериментальные результаты хорошо описываются соотношением

$$100/КИ = 5.70 - 0.95K \quad (1)$$

Множитель перед K в уравнении (1) пропорционален количеству тепла, поглощаемому наполнителем в условиях горения.

Подобным же образом была проведена обработка данных по КИ ПЭ-композиций с ДБДФО

Таблица 3. Кислородный индекс ПЭ-композиций с ДБДФО– Sb_2O_3

Мольное отношение Br : Sb	Степень наполнения ПЭ, %	K	КИ*, %
2 : 1	33	0.37	22.5/22.6
	50	1.00	27.4/32.6
5 : 1	32	0.47	24.0/24.8
	40	0.66	30.0/29.8

* В числителе – измеренный, в знаменателе – рассчитанный по уравнению (3).

(рис. 2, прямая 2). Для оценки КИ этих композиций можно использовать уравнение

$$100/КИ = 5.70 - 1.90K \quad (2)$$

Поскольку известно, что введение в полиэтиленовые композиционные материалы наряду с бромсодержащими соединениями оксида сурьмы и изменение в них соотношения Br : Sb от 3 : 1 до 8 : 1 в ряде случаев может приводить к возрастанию эффективности наполнителя как ингибитора горения [3], для установления количественных показателей этого влияния, выбора оптимального соотношения компонентов в комплексном антипирене исследована горючесть ПЭ, содержащего смесь ДБДФО– Sb_2O_3 различного состава. Было показано, что независимо от степени наполнения ПЭ оптимальное соотношение Br:Sb в композиционном материале должно быть близко к пяти (табл. 3). При дальнейшем увеличении концентрации оксида сурьмы в композиционном материале горючесть наполненного ПЭ не изменяется. При мольном отношении Br : Sb = 5 уравнение для КИ имеет вид

$$100/КИ = 5.70 - 3.56K \quad (3)$$

Различная эффективность ГА и бромсодержащих соединений позволяет в широких пределах менять состав и количество комбинированного наполнителя, вводимого в полимерную матрицу для достижения заданного показателя горючести. При аддитивном влиянии компонентов наполнителя на горючесть композиционных материалов вклад каждой составляющей комплексного антипирена в изменение $100/КИ$ должен определяться его эффективностью и степенью наполнения полимера. Для ПЭ, содержащего ГА, ДБДФО и оптимальное количество Sb_2O_3 , выражение для КИ композиции можно записать в следующем виде:

$$100/КИ = 5.70 - K(0.95a + 3.56)/(1 + a), \quad (4)$$

где K – отношение комплексного антипирена (без Sb_2O_3) и ПЭ (по массе); a – отношение ГА к ДБДФО (по массе). С целью проверки применимости уравнения (4) для оценки горючести композиционных материалов на основе ПЭ и комплексного антипирена были проведены измерения КИ композиций различного состава. Сопоставление экспериментальных результатов с расчетом (табл. 4) показывает их удовлетворительное соответствие и свидетельствует о пра-

Таблица 4. Влияние состава комбинированного наполнителя ГА–ДБДФО на величину КИ композиций

a^*	K^{**}	КИ, %
0.5	0.50	22.5/22.5
2	0.65	22.9/22.2
2	0.82	24.0/23.7
2	1.07	27.7/26.6
2	1.25	28.5/29.1
2	1.95	42.0/46.3
4	1.09	25.0/24.5
4	1.34	27.2/26.9
6	1.70	29.8/26.0

Примечание. В числителе – экспериментальные значения, в знаменателе – расчетные.

* Отношение ГА : ДБДФО (по массе).

** Отношение наполнитель : ПЭ (по массе).

Таблица 5. Состав самозатухающих ПЭ-композиций с комплексными антипиренами (КИ 27%)

Содержание компонентов комплексного антипирена, мас. %			Степень наполнения ПЭ, мас. %
ГА	ДБДФО	Sb ₂ O ₃	
–	93.0/34.4	7.0/2.6	37
48.2/21.7	48.2/21.7	3.6/1.6	45
65.0/34.4	32.5/17.2	2.5/1.4	53
78.6/46.6	19.6/11.6	1.7/1.0	59

Примечание. В числителе – в наполнителе, в знаменателе – в ПЭ-композиции.

вильности сделанного предположения об аддитивном влиянии полимера и компонентов антипирена на процесс горения композиционных материалов. Некоторое различие в экспериментальных и расчетных значениях КИ, наблюдаемое только при высоких степенях наполнения ($K > 1.70$), по-видимому, связано с недостаточно равномерным распределением наполнителя в полимерной

матрице. Подход к оценке горючести наполненного ПЭ, рассмотренный для композиционных материалов с ГА, ДБДФО и окисью сурьмы, может быть использован и в случае применения других наполнителей. Таким образом, различная эффективность антипиренов ГА и ДБДФО в сочетании с Sb₂O₃ позволяет варьировать состав и количество комбинированного наполнителя в композиции для достижения заданного показателя горючести. Из рис. 1 следует, что введение в ПЭ вместо ГА комплексного антипирена привело к снижению содержания ДБДФО в композициях пониженной горючести с КИ, равным 23% и выше. В композиционном материале оптимального состава вводимое количество ДБДФО было снижено в 2 раза. Применение комплексного антипирена вместо чистого ГА повысило эффективность ингибирующего действия наполнителя на горение ПЭ и позволило получить самозатухающие ПЭ-композиции (КИ не ниже 27%) при меньших степенях наполнения (табл. 5). В то же время при частичной замене основных компонентов ингибирующей системы менее эффективными наполнителями, например каолином, их влияние на горючесть ПЭ в основном сводится к увеличению в композиции неорганической составляющей.

С ГА и комплексными антипиренами синтезированы самозатухающие композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ, которые обладают способностью к пластической деформации. В табл. 6 представлены деформационно-прочностные характеристики (σ_T – предел текучести при растяжении, σ_p – разрушающее напряжение при растяжении, ϵ_p – относительное удлинение при разрыве и E – модуль упругости при растяжении) для композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с ГА, комплексным антипиреном

Таблица 6. Деформационно-прочностные характеристики композиций пониженной горючести и самозатухающих композиций на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ с ГА и комплексным антипиреном ГА–ДБДФО–Sb₂O₃

Материал	Содержание наполнителя, мас. %	КИ, %	σ_T , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , МПа
ПЭ–ГА ($d_{cp} = 8$ мкм)	62	25	19	22.5	250	1800
	68	28	17	20.0	200	2000
	76	32	16	17.5	90	2700
ПЭ–ГА(65%)–ДБДФО(32.5%)–Sb ₂ O ₃ (2.5%) ($d_{cp} = 5$ мкм)	46	24	22.5	24.5	380	1500
	53	28	21	23.0	280	1800
ПЭ	0	17	28	40	400	900

ГА–ДБДФО–Sb₂O₃ и ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ. Как видно из табл. 6, полученные высоконаполненные композиционные материалы характеризуются высокими деформационно-прочностными показателями: имеют высокую жесткость (модуль упругости при растяжении в 2–3 выше, чем у ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ) и высокую ударную прочность (не разрушаются при 22°C, 4–5 кДж/м²). Износостойкость сверхвысокомолекулярного ПЭ при наполнении ГА повышается. Согласно результатам испытания в одинаковых условиях износостойкости ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ и сверхвысокомолекулярного ПЭ, содержащего 60 мас. % ГА, коэффициент изнашивания ПЭ при введении в него ГА снижается от 2.1 до 1.4 мм³/м.

Самозатухающие композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ с содержанием тригидрата алюминия более 65 мас. %, согласно стандарту UL-94, по огнестойкости относятся к классу V–O и характеризуются малой дымообразующей способностью (плотность дыма $D_{\text{макс}}$ при горении 47–50, при пиролизе – 163–166). Огнестойкий композиционный материал сверхвысокомолекулярный ПЭ–ГА отличается высокой химической стойкостью, не токсичен, перерабатывается термопресованием и плунжерной экструзией и может эксплуатироваться в широком диапазоне температур (от очень низких до 100°C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Асеева Р.М., Заиков Г.Е.* Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
2. *Волков В.П., Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д., Рудакова Т.А., Зеленецкий С.Н., Шевченко В.Г., Оболонкова Е.С., Кечекьян А.С., Егорова Н.А.* // Пласт. массы. 2006. № 7. С. 13.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. С. 274.
4. *Isarov A., Baker B., Tong Chen* // International Polyolefins Conference. Houston, Texas, 2007. SPE-19.
5. *Халтуринский Н.А., Попова Т.В., Берлин Ал.Ал.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 326.
6. *Howard E.G., Lipscomb R.D., MacDonald R.N., Glarar B.L., Tullo K.C.W., Collete J.W.* // Ind. Eng. Chem. Prod. Dev. 1981. V. 20. № 3. P. 429.
7. *Туманов В.В., Лалаян В.М., Широкова И.Р., Точин В.А., Миронов Н.А., Телешов В.А.* // Пласт. массы. 1986. № 3. С. 50.
8. *Дубникова И.Л., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Товмасын Ю.М., Дьячковский Ф.С.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 629.
9. *Тополкараев В.А., Товмасын Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин А.А., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1418.
10. *Гульцева Н.М., Ушакова Т.М., Аладьшев А.М., Распов Л.Н., Мешкова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1074.
11. А.с. 1066193. СССР // Б.И. 1985. № 11. С. 1074.
12. *Ушакова Т.М., Гульцева Н.М., Ларичев М.Н., Мешкова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 1987.
13. *Henry P.M.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 36. № 130. P. 3.
14. Tests for Flammability of Plastic Materials for Part in Devices and Appliances. Underwriters Laboratories, Northbrook, ANSI/ASTM D635-77, Philadelphia, 1977.

A Comparative Analysis of Polymerization Filled Polyethylene Composites with Reduced Flammability

I. N. Meshkova, A. I. Petrosyan, V. M. Lalayan, I. L. Dubnikova

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: lnov@chph.ras.ru

Abstract—Fire-resistant polyethylene-based composites and self-extinguishing composites with high stress-strain characteristics have been synthesized with vanadium-based Ziegler–Natta catalysts in the presence of fillers, such as aluminum hydroxide and complex flame retardants based on aluminum hydroxide and decabromodiphenyl oxide in combination with Sb₂O₃. The correlation between oxygen index and filler content in the composites has been established. Empirical relationships relating oxygen index to the formulation and content of flame-retardant agents in the composites are proposed; these relationships allow one to predict flammability of the filled PE without any fire tests.

УДК 541(64+15)

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В γ -ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

© 2008 г. Ю. Э. Сахно, В. Г. Клименко, Д. И. Селиверстов, Т. В. Сахно, С. А. Хатипов

Государственный научный центр Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 08.05.2007 г.

Принята в печать 09.11.2007 г.

Проведено квантово-химическое исследование предполагаемых продуктов радиационно-химических превращений в ПТФЭ при воздействии γ -излучения выше температуры плавления кристаллической фазы. С использованием полуэмпирического метода РМЗ проведены расчеты возбужденных электронных состояний фторированных алкилполиенов общей формулы $F_3C-(CF=CF)_n-CF_3$ ($n = 1-7$), этих же соединений с концевыми группами CFO, а также димеров мономерных фрагментов, содержащих две и более сопряженные двойные связи. Также проведен расчет возбужденных состояний фрагментов полимерной цепи ПТФЭ разной длины. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что окраска облученного ПТФЭ может быть обусловлена образованием полисопряженных структур в цепи полимера с числом двойных связей $n = 2-6$.

В последние годы повышенное внимание уделяется исследованиям радиационно-химических процессов в ПТФЭ в области выше точки плавления кристаллической фазы (327°C) [1–4]. Было установлено, что радиационное облучение полимера в расплаве приводит к улучшению некоторых практически важных свойств (модуля упругости, предела текучести, радиационной стойкости). Методы ИК-спектроскопии и ЯМР позволили установить характер химических превращений в полимерной матрице при облучении. Получены доказательства образования в облученном ПТФЭ разветвлений цепи $-CF<$, боковых ответвлений $>CF-CF_3$ и $>CF-CF_2-$ концевых групп $-CFO$ и $-CF_3$, двойных связей $-FC=CF-$, $-CF=CF_2$ [1–4].

В предыдущей работе [5] с использованием флуоресцентных методов были исследованы химические превращения облученного расплава ПТФЭ. Показано, что пленки ПТФЭ, подвергнутые γ -облучению вблизи температуры плавления в условиях вакуума или в атмосфере аргона, приобретают флуоресцентные свойства и окраску. Наиболее ярко флуоресцирующими оказались образ-

цы, облученные в атмосфере аргона (дозой 0.2 МГр) с незначительным содержанием атмосферного кислорода ($\sim 10^{-1}$ мм рт. ст.). Установлено, что за флуоресцентные свойства и окраску ответственны образующиеся в полимере оптические центры разного типа, соотношение концентраций которых зависит от условий облучения. Высказана гипотеза, что возникшие при радиационном модифицировании ПТФЭ в расплаве флуоресцирующие центры представляют собой полиеновые структуры с разным числом сопряженных двойных связей. Подходящими модельными соединениями для этих сопряженных структур могут служить алкилполиены с общей формулой $H_3C-(CH=CH)_n-CH_3$. Сопоставляя спектры поглощения рассматриваемых моделей и положение наблюдаемых максимумов полос в спектрах возбуждения флуоресценции облученного ПТФЭ, в работе [5] был сделан вывод, что в исследуемых образцах образуются полисопряженные фрагменты, содержащие от 4 до 11 двойных связей.

Цель настоящей работы – квантово-химическое исследование предполагаемых продуктов радиационно-химического превращения ПТФЭ.

E-mail: khatipov@cc.nifhi.ac.ru (Хатипов Сергей Амерзянович).

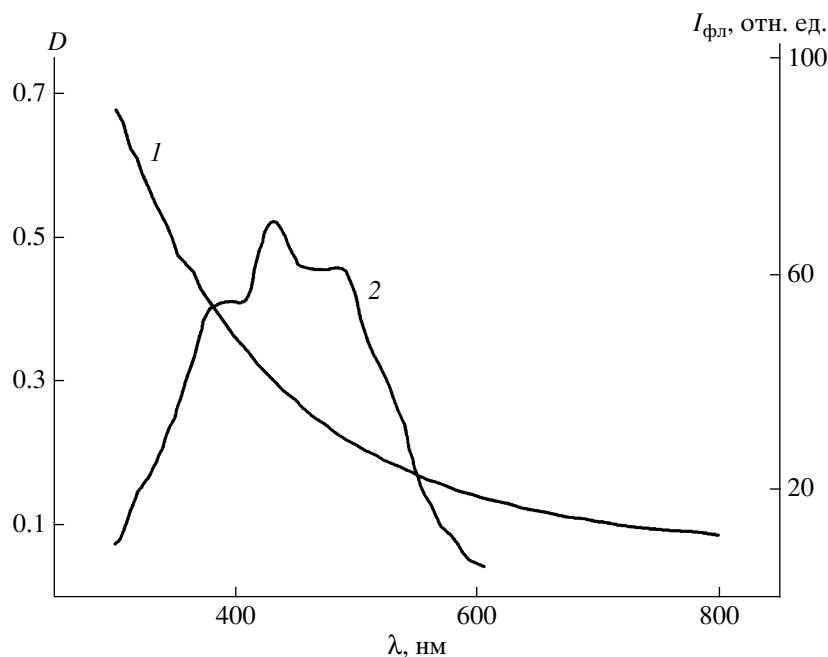


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и синхронного сканирования флуоресценции (2) пленки ПТФЭ, подвергнутой радиационному модифицированию при 330°C дозой 0.2 МГр; остаточное давление атмосферного воздуха 1 мм рт. ст. Спектр синхронного сканирования флуоресценции получен в режиме сканирования $\lambda_{\text{рег}} = \lambda_{\text{возб}} + 20$ нм, длина волн указана по шкале возбуждения. Спектры взяты из работы [5].

ТЕОРИЯ

Геометрическая модель

Точная геометрия исследуемых соединений неизвестна, в связи с чем первоначально проводили расчеты по оптимизации равновесного строения молекул в основном электронном состоянии методами молекулярной механики. Во всех вариантах геометрии минимальная энергия в основном электронном состоянии соответствует структурам, где фрагмент с сопряженными связями имеет практически плоское строение. Алкильный фрагмент отклоняется от этой плоскости, оптимальное строение фрагмента $F_3C(-CF_2)_nCF_3$ представляет собой зигзагообразную цепь с длиной связей $R(C-C) = 1.53-1.54 \text{ \AA}$ и $R(C-F) = 1.36-1.34 \text{ \AA}$ [6], сворачивающуюся в спираль с угловым шагом 166.15° , что согласуется с результатами работы [7]. Данную геометрическую модель использовали при расчете возбужденных состояний исследованных соединений. Равновесная ядерная конфигурация каждого из этих соединений не имеет элементов симметрии, в то же время фрагмент, содержащий двойные связи $C=C$, как отмечено выше, практически плоский, и ему можно приписать локальную симметрию C_{2h} . Молекула

ПТФЭ в основном состоянии имеет вид трехмерной спирали с символом $13/6$ [8].

Расчет возбужденных электронных состояний

Энергия возбужденных электронных состояний предельных фторированных алкильных соединений превышает $45 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$, и увеличение числа звеньев $F_3C(-CF_2)_nCF_3$ приводит к незначительному смещению длинноволновой полосы поглощения. При изменении n от 8 до 15 энергия длинноволнового перехода меняется незначительно на $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, а сила осциллятора увеличивается с 0.5 до 1.0. Уровни энергии состояния S_2 расположены на 3200 см^{-1} выше состояния S_1 для $n = 8$ и разница между энергиями состояний S_1 и S_2 уменьшается до 1800 см^{-1} для соединений с $n = 15$. При этом сила осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_2$ остается крайне малой ($10^{-2}-10^{-3}$).

Введение в молекулу $C_{17}F_{36}$ двойной связи (таблица) закономерно понижает энергию первого синглетного перехода на $3100-5100 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от места возникновения двойной связи. Значительный вклад в орбитальную природу состояний S_1 и S_2 вносят атомные π -орбитали фрагмента $C=C$, т.е. эти состояния можно определить

Рассчитанные значения энергий низших синглетных переходов E_{S1} , E_{S2} и силы осцилляторов f исследуемых соединений

Соединение	E_{S1} , см ⁻¹	f_1	E_{S2} , см ⁻¹	f_2
F ₃ C-(CF ₂) ₁₅ CF ₃	45064	1.0183	46759	0.0669
F ₃ C-(CF ₂) ₁₄ CF=CF ₂	41042	0.6747	41909	0.0436
F ₃ C-(CF ₂) ₁₂ CF=CF-CF=CF ₂	32654	0.9697	39245	0.0093
F ₃ C-(CF ₂) ₁₀ (CF=CF) ₂ -CF=CF ₂	27160	0.7329	37949	0.0006
F ₃ C-(CF ₂) ₈ (CF=CF) ₃ -CF=CF ₂	22365	0.8416	34036	0.0037
F ₃ C-(CF ₂) ₆ (CF=CF) ₄ -CF=CF ₂	20135	1.0541	31128	0.0379
F ₃ C-(CF ₂) ₄ (CF=CF) ₅ -CF=CF ₂	18578	1.3093	28987	0.4910
F ₃ C-(CF ₂) ₂ (CF=CF) ₆ -CF=CF ₂	17298	1.6226	26651	0.5473
F ₃ C-(CF=CF) ₇ -CF=CF ₂	17080	1.6416	25981	0.5817
F ₃ C-(CF ₂) ₁₁ (CF=CF) ₂ -CFO	33641	0.9192	39252	0.0020
F ₃ C-(CF ₂) ₉ (CF=CF) ₃ -CFO	27236	1.3758	37232	0.0004
F ₃ C-(CF ₂) ₇ (CF=CF) ₄ -CFO	23730	1.6684	33882	0.0006
F ₃ C-(CF ₂) ₅ (CF=CF) ₅ -CFO	21016	1.9529	30609	0.0001
F ₃ C-(CF ₂) ₃ (CF=CF) ₆ -CFO	19185	2.1465	28623	0.0044
F ₃ C-CF ₂ -(CF=CF) ₇ -CFO	17824	2.3984	26916	0.0129
F ₂ C=CF-CF=CF ₂	39823	0.0004	39913	0.8679
(F ₂ C=CF-CF=CF ₂) ₂ *	36398	0.0002	39106	0.5766
(F ₂ C=CF-CF=CF ₂) ₂ **	30844	0.0009	32500	0.8703

* Физический димер с оптимизированной геометрией (межмолекулярное расстояние 4.06 Å).

** Физический димер с межмолекулярным расстоянием 3.34 Å.

как состояния $\pi\pi^*$ -типа. При расположении двойной связи в конце цепи низшее электронное состояние имеет локальную симметрию B_u , а второе синглетное состояние – симметрию A_g . При этом сила осциллятора длинноволнового перехода уменьшается в 2 раза по сравнению с предельным соединением. Однако при перемещении связи по цепи происходит инверсия уровней, и низшим становится переход в состояние $A_g(\pi\pi^*)$ с малой силой осциллятора (0.009). В отличие от предельных соединений второй переход расположен вблизи первого с разницей в энергии 1500–700 см⁻¹. Поглощение таких соединений находится в УФ-области спектра и на окраску ПТФЭ практически не влияет.

При введении двух и более сопряженных связей в молекулу C₁₇F₃₆ во всех случаях низшим является состояние $B_u(\pi\pi^*)$ с большой силой осциллятора. Энергия низшего перехода молекулы с двумя двойными связями (таблица) составляет 32.6×10^3 см⁻¹ и снижается вплоть до 18×10^3 см⁻¹ для фторполиена с шестью двойными связями. Именно в этой области поглощают обнаруженные в работе [5] оптические центры (область дли-

ны волн 300–550 нм) (рис. 1). Таким образом, выполненные расчеты указывают на образование в облученном ПТФЭ структур, содержащих не более шести сопряженных двойных связей. Структуры с семью и более сопряженными связями образуются в крайне незначительном количестве. Необходимо, однако, заметить, что энергия длинноволнового перехода исследованных молекул в сильной степени зависит от структуры молекулы. Выше рассмотрен идеальный случай – фрагмент с сопряженными связями имеет плоское строение. В указанных молекулах длина цепи сопряжения наибольшая, и им соответствует минимальная энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$. При неплоских искажениях данного фрагмента эффективная длина цепи сопряжения уменьшается, что приводит к увеличению энергии длинноволнового перехода. При этом в спектральную область 300–550 нм попадут длинноволновые переходы фторированных полиенов, содержащих семь и более двойных связей.

Эксперименты по радиационному модифицированию ПТФЭ, выполненные в работе [5], проводили в среде, содержащей примесь молекуляр-

ного кислорода. Можно ожидать, что окрашивание облученного ПТФЭ связано не только с образованием сопряженных структур, но и соединений типа альдегидов и кетонов. Исходя из имеющихся в литературе данных [9], серединные карбонильные группы в облученном ПТФЭ не образуются. В то же время надежно установлено существование концевых групп CFO. Согласно результатам проведенной нами оптимизации кислородсодержащих молекул, группа CFO лежит вне плоскости фрагмента с сопряженными связями. Это приводит к тому, что в соединениях с группой CFO энергия длинноволнового перехода не понижается. Более того, наблюдается даже некоторое увеличение энергии длинноволнового перехода. Данный факт можно объяснить тем, что искажается плоская конфигурация фрагмента с сопряженными связями, т.е. эффективная длина сопряжения уменьшается.

Еще одной возможной причиной появления окраски у облученного ПТФЭ является образование агрегатов из мономерных фрагментов, содержащих две и более сопряженных двойных связей. Именно с этим может быть связано длинноволновое поглощение пленки ПТФЭ (рис. 1). Данные таблицы показывают, что образование димеров снижает энергию первого синглетного перехода, и особенно значительно в случае димерных структур с межмолекулярными расстояниями меньше равновесного, т.е. наиболее длинноволновые центры флуоресценции в ПТФЭ можно отнести на счет неоднородной агрегации продуктов деструкции полимера с несколькими двойными сопряженными связями. Такой тип агрегации характерен для систем, содержащих ароматические хромофоры [10].

Таким образом, проведенное квантово-химическое исследование указывает на то, что окраска облученного ПТФЭ может быть связана с образованием полисопряженных структур в цепи полимера с числом двойных связей до шести, а также с агрегацией мономерных фрагментов, содержащих две и более сопряженных двойных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lunkwitz K., Lappan U., Scheler U.* // J. Fluor. Chem. 2004. V. 125. P. 863.
2. *Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K.* // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 59. № 3. P. 317.
3. *Oshima A., Seguchi T., Tabata Y.* // Radiat. Phys. Chem. 1999. V. 55. № 1. P. 61.
4. *Tabata Y., Ikeda S., Oshima A.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2001. V. 185. № 1–4. P. 169.
5. *Хатипов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 263.
6. *Holt D.B., Farmer B.L.* // Polymer. 1999. V. 40. № 16. P. 4667.
7. *Игнатьева Л.Н., Белоллицев А.Ю., Козлова С.Г., Бузник В.М.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 632.
8. *Савин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1370.
9. *Orth H.* // Angew. Makromol. Chem. 1986. B. 141. № 2289. S. 69.
10. *Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Нурмухаметов Р.Н., Хакель О.А.* // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 4. С. 131.

The Nature of Color Centers in γ -Irradiated Poly(tetrafluoroethylene)

Yu. E. Sakhno, V. G. Klimenko, D. I. Seliverstov, T. V. Sakhno, and S. A. Khatipov

State Research Center, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia
e-mail: khatipov@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The quantum-chemical investigation of tentative products of radiation-chemical transformations in PTFE under the action of γ radiation at a temperature higher than the melting point of the crystalline phase has been carried out. The excited electronic states of fluorinated alkylpolyenes of the general formula $F_3C-(CF=CF)_n-CF_3$ ($n = 1-7$), the same compounds with CFO terminal groups, and the dimers of monomer fragments containing two and more conjugated double bonds have been calculated by means of the semiempirical PM3 method. In addition, the excited states for PTFE chain fragments of different lengths have been calculated. On the basis of calculations, it has been concluded that the coloration of the irradiated PTFE may be caused by formation of polyconjugated structures in the polymer chain with the number of double bonds $n = 2-6$.

УДК 541.64:543.422.4

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ОБЛАСТИ ПОЛОСЫ 1410 см^{-1} В ИК-СПЕКТРЕ

© 2008 г. Н. И. Стаськов, И. В. Ивашкевич

Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова
212022 Могилев, ул. Космонавтов, 1

Поступила в редакцию 14.06.2007 г.

Принята в печать 20.12.2007 г.

Получены оптические постоянные: показатель преломления n и показатель поглощения k промышленных пленок ПЭТФ разного типа в области 1410 см^{-1} (полоса внутреннего стандарта) в ИК-спектре. Высказано предположение, что полученные спектры можно считать характеристическими для ПЭТФ.

Характерная особенность промышленных пленок аморфно-кристаллических полимеров – анизотропия физических свойств, приводящая к различию соответствующих характеристик относительно ортогональных (xuz) направлений [1], и наличие особых приповерхностных слоев, отличающихся от глубинных состоянием молекулярной и надмолекулярной структуры [2]. В настоящее время продолжается поиск оптических постоянных n и k (показателей преломления и поглощения соответственно) [3], которые бы являлись справочными для таких пленок и могли использоваться при различных расчетах. В работах [4, 5] было показано, что при одноосной и двуосной вытяжках промышленных пленок ПЭТФ до эксплуатационной толщины 2–20 мкм средний эффективный показатель поглощения $\langle k \rangle = \frac{\kappa_x + \kappa_y + \kappa_z}{3}$, определенный в области максимума, для дихроичных ($\kappa_x \neq \kappa_y \neq \kappa_z$) конформационно нечувствительных полос при 730 и 1020 см^{-1} не изменяется с вытяжкой, для *транс*-полосы при 1340 см^{-1} увеличивается, а для *гош*-полосы при 1370 см^{-1} уменьшается. Это свидетельствует о том, что функции $\langle n \rangle(\nu)$ и $\langle k \rangle(\nu)$ могут быть характеристическими для всех пленок из аморфно-кристаллического полимера (например, ПЭТФ), которые желательнее измерять в области конформационно (фазово) нечувствительных полос. В то же время по эффективным показателям преломления и поглощения, определенным в области максимума полосы 1410 см^{-1} [5], оптическая ани-

зотропия (дихроизм и двойное лучепреломление) промышленных пленок ПЭТФ не обнаруживается. Указанная полоса в работах [6, 7] используется в качестве внутреннего стандарта в ИК-спектрах ПЭТФ. Знание параметров таких полос особенно важно при количественном анализе трудно спектрофотометрируемых объектов – волокон, толстых пленок с шероховатыми поверхностями и т.д. [7].

В настоящей работе делается попытка определения характеристических для ПЭТФ оптических функций $n(\nu)$ и $k(\nu)$ в области полосы внутреннего стандарта при 1410 см^{-1} .

Спектральные измерения в ИК-области $1384\text{--}1426 \text{ см}^{-1}$ проводили на образцах четырех типов промышленных пленок ПЭТФ. Первые – экструдированные аморфные пленки толщиной 340 мкм; вторые были вытянуты в одном направлении (вдоль оси z) на 250, 300, 400 и 420% (одноосные пленки); третьи вытянуты в двух взаимно перпендикулярных направлениях z и y на 300×300 и $400 \times 330\%$ (двуосные пленки); четвертые – дополнительно ориентированные пленки, используемые в производстве кинофотоматериалов, толщиной $x = 5\text{--}8$ мкм. Методика получения y - и z -компонент спектров НПВО R_{yx}^s и R_{zx}^s пленок ПЭТФ на спектрофотометре UR-20 описана в работе [4]. Оптический элемент НПВО из KRS-5 с показателем преломления $n_0 = 2.38$ устанавливали на приставку, которая обеспечивала угол падения ϕ s -поляризованного излучения на образец $34^\circ\text{--}48^\circ$ с шагом 0.5° .

E-mail: iivashkevich@yandex.ru (Ивашкевич Инна Викторовна).

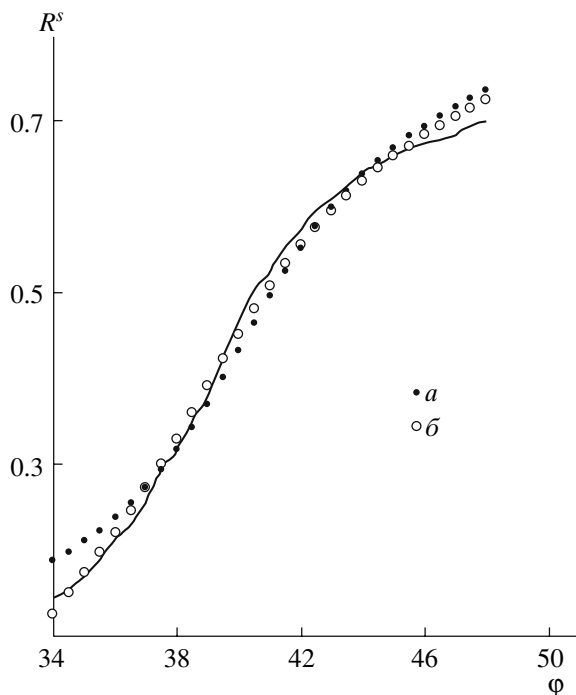
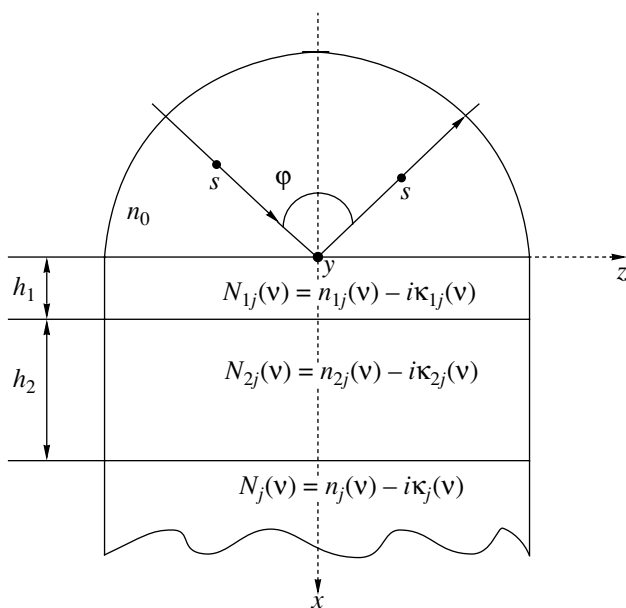


Рис. 1. Экспериментальная (сплошная кривая) и рассчитанные (точки) зависимости $R_{yx}^s(\varphi)$ для $\nu = 1410 \text{ см}^{-1}$. Пояснения в тексте.

Сначала рассчитывали функции $n_y(\nu)$, $\kappa_y(\nu)$, $n_z(\nu)$, $\kappa_z(\nu)$, определяющие комплексный показатель преломления $N_j(\nu) = n_j(\nu) - i\kappa_j(\nu)$ ($j = y, z$), наиболее вытянутой пленки ПЭТФ второго типа. Для этого использовали двухслойную оптическую модель:



Параметры N_{1j} , h_1 первого слоя учитывали состояние физического контакта пленки с элемен-

том НПВО, параметры N_{2j} , h_2 второго слоя моделировали предполагаемую оптическую анизотропию и неоднородность структуры приповерхностного слоя пленки ПЭТФ с комплексным показателем преломления N_j . Обобщенный коэффициент отражения R_{jx}^s этой модели является функцией шести переменных n_{1j} , κ_{1j} , n_{2j} , κ_{2j} , n_j и κ_j с двумя общими постоянными h_1 и h_2 для всего интервала ν [8].

При решении обратной задачи спектроскопии НПВО (определение неизвестных параметров по измеренным R_{jxe}^s) учитывали, что приведенная выше двухслойная модель при $h_2 \rightarrow 0$ или $h_2 \rightarrow \infty$ легко трансформируется в однослойную соответственно с параметрами N_{1j} , h_1 , N_j или N_{1j} , h_1 , N_{2j} . При $h_1 \rightarrow \infty$ или $h_1 \rightarrow 0$ и $h_2 \rightarrow \infty$ или $h_1 \rightarrow 0$ и $h_2 \rightarrow 0$ двухслойная модель заменяется одной подложкой с параметром N_{1j} , N_{2j} или N_{3j} . Переход к однослойной модели реализуется также при равенстве соответствующих показателей $n_{2j} = n_j$, $\kappa_{2j} = \kappa_j$ и любом h_2 либо при $n_{1j} = n_{2j}$, $\kappa_{1j} = \kappa_{2j}$ и толщине слоя $h_1 + h_2$. При равенствах $n_{1j} = n_{2j} = n_j$, $\kappa_{1j} = \kappa_{2j} = \kappa_j$ и любых h_1 и h_2 двухслойная модель по оптическим свойствам эквивалентна однородной подложке. Для выбора оптической модели, адекватной исследуемым пленкам ПЭТФ, численными методами, подобными методом, используемым в эллипсометрии [9], минимизировали функционал невязки

$$\sigma^2 = \frac{1}{m} \sum_i (R_{jx}^s(\varphi_i) - R_{jxe}^s(\varphi_i))^2$$

в области углов падения $\varphi = 34^\circ - 48^\circ$ ($m = 29$) для волнового числа ν в интервале $1384 - 1426 \text{ см}^{-1}$. Чтобы установить параметры соответствующей модели, подбирали такие пары зависимостей $n(\nu)$ и $\kappa(\nu)$ подложки или слоя и подложки или двух слоев и подложки, которые удовлетворяли бы дисперсионным соотношениям Крамерса–Кронига. Эта методика решения обратной задачи спектроскопии НПВО обеспечивает однозначность определения численными методами интегрально связанных функций $n(\nu)$ и $\kappa(\nu)$ [10].

Установлено, что из трех оптических моделей пленки ПЭТФ наиболее реальна однослойная модель (величина σ принимает минимальное значение). На рис. 1 приведены зависимости измерен-

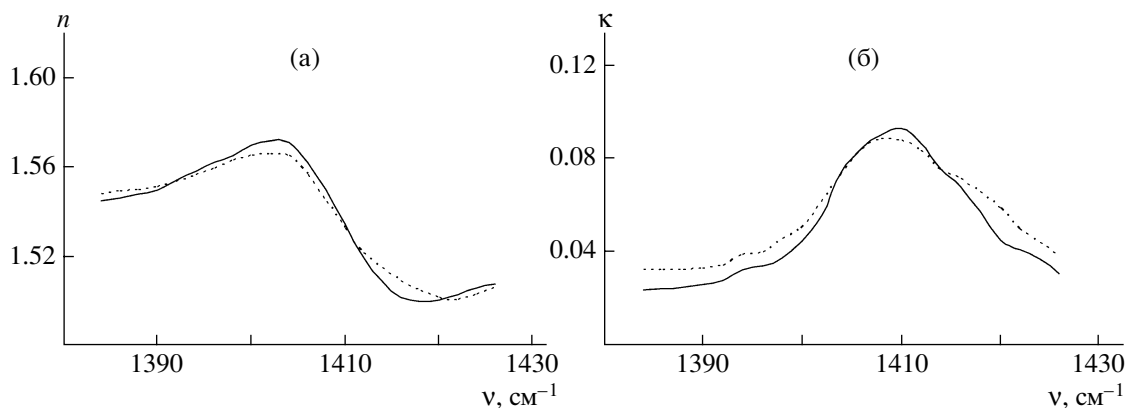


Рис. 2. Показатели преломления (а) и поглощения (б) пленки ПЭТФ в направлении вытяжки z (сплошная кривая) и ортогональном направлении y (штриховая).

ных (сплошная кривая) и рассчитанных (точки) коэффициентов R_{yx}^s от ϕ для $\nu = 1410 \text{ см}^{-1}$. Рассчитанные коэффициенты R_{yx}^s получены для двух моделей: однородная подложка с $n_y = 1.540$, $\kappa_y = 0.092$ (точки *a*) и слой ($n_{1y} = 1.30$, $\kappa_{1y} = 0.01$, $h_1 = 0.3 \text{ мкм}$) на подложке (точки *б*), параметры $n_y(\nu)$, $\kappa_y(\nu)$ которой показаны на рис. 2. Для получения z -компоненты спектров НПВО R_{zx}^s пленка была повернута на 90° , и ось z оказалась перпендикулярной плоскости падения. Показатели преломления $n_z(\nu)$ и поглощения $\kappa_z(\nu)$ пленки ПЭТФ, рассчитанные в рамках однослойной модели, как и для y -компоненты, также приведены на рис. 2.

Средние показатели преломления и поглощения промышленных пленок ПЭТФ в области полосы поглощения 1410 см^{-1}

$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\langle n \rangle$	$\langle \kappa \rangle$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\langle n \rangle$	$\langle \kappa \rangle$
1384	1.547	0.028	1406	1.560	0.084
1386	1.548	0.028	1408	1.548	0.090
1388	1.549	0.029	1410	1.534	0.091
1390	1.551	0.030	1412	1.521	0.085
1392	1.554	0.031	1414	1.512	0.076
1394	1.557	0.036	1416	1.506	0.070
1396	1.561	0.037	1418	1.503	0.062
1398	1.564	0.042	1420	1.502	0.052
1400	1.568	0.047	1422	1.502	0.046
1402	1.569	0.059	1424	1.505	0.040
1404	1.568	0.074	1426	1.507	0.035

Как видно, расхождение между соответствующими кривыми на рис. 2 выражено в основном на крыльях полосы при 1410 см^{-1} . Это может быть следствием влияния неоднородностей физического контакта при получении спектров НПВО пленок ПЭТФ [6] и слабой π -поляризации полосы при 1410 см^{-1} [11]. Тем не менее, величины $\Delta n/\langle n \rangle$ и $\Delta \kappa/\langle \kappa \rangle$ в данном случае не превышают относительную погрешность воспроизведения оптических функций $n(\nu)$, $\kappa(\nu)$ четырех типов пленок ПЭТФ.

В таблице представлены средние значения оптических параметров $\langle n \rangle$ и $\langle \kappa \rangle$ всех исследованных промышленных пленок ПЭТФ.

Таким образом, оптические характеристики ПЭТФ в области ИК-спектра $1384\text{--}1426 \text{ см}^{-1}$ слабо чувствительны к состоянию анизотропии и структурной неоднородности пленок ПЭТФ. Это подтверждает тот факт, что полоса поглощения 1410 см^{-1} является внутренним стандартом для ПЭТФ. Полученные значения показателей преломления $\langle n \rangle$ и поглощения $\langle \kappa \rangle$ можно считать характеристическими для промышленных пленок из ПЭТФ. Их можно использовать для определения интегральных интенсивностей, эффективной толщины и других целей в количественном ИК-анализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984.

2. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977.
3. Золотарев В.М., Волчек Б.З., Власова Е.Н. // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101. № 5. С. 763.
4. Головачев В.И., Гусев С.С., Стаськов Н.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. № 3. С. 465.
5. Гусев С.С., Головачев В.И., Стаськов Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 199.
6. Золотарев В.М. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 3. С. 522.
7. Сушков В.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский химико-технол. ин-т, 1984.
8. Ивашкевич И.В., Стаськов Н.И. // Вестник МДУ имени А.А. Куляшова. 2004. Т. 19. С. 151.
9. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
10. Ивашкевич И.В., Стаськов Н.И. // Весці НАНБ. Сер. фіз-мат. навук. 2007. № 1. С. 88.
11. Дехант Н., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Л.: Химия, 1976.

Optical Constants of Poly(ethylene terephthalate) in the Range of 1410-cm⁻¹ IR Absorption Band

N. I. Stas'kov and I. V. Ivashkevich

*Kuleshov Mogilev State University,
ul. Kosmonavtov 1, Mogilev, 212022 Belarus
e-mail: iivashkevich@yandex.ru*

Abstract—The optical constants, namely, the refractive index n and the absorption coefficient κ have been determined for the commercial poly(ethylene terephthalate) films of different types in the range of IR absorption band at 1410 cm⁻¹ (the band of the internal standard). It has been proposed the obtained spectra are characteristic of poly(ethylene terephthalate).

УДК 541.64:536.4

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОНОМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ТИТАНОКСИДА¹

© 2008 г. А. В. Маркин, Н. О. Якимович, Л. А. Смирнова, Н. Н. Смирнова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 25.07.2007 г.

Принята в печать 17.12.2007 г.

Методами ДСК и ТГА исследованы гибридные сополимеры на основе монометакрилата этиленгликоля и титаноксида с различным соотношением органического и неорганического компонентов. Показано, что введение неорганического компонента позволяет повысить термическую стабильность композитов по сравнению с полимонометакрилатом этиленгликоля. Установлено, что температура начала термической деструкции сополимеров возрастает с увеличением содержания в них титаноксида.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из актуальных направлений полимерной химии – создание полимерных органо-неорганических материалов, сочетающих свойства обоих компонентов. Подобные материалы отличаются повышенной механической прочностью, термической стабильностью и оптимальными параметрами теплопереноса. В качестве неорганических прекурсоров при получении гибридных материалов используются оксиды кремния и алюминия, ванадия и молибдена, слоистые силикаты и цеолиты, фосфаты и халькогениды металлов и т.д. [1, 2]. Особый интерес представляют различные модификации полтитаноксида в связи с их уникальными электрическими, оптическими и химическими свойствами. В частности, предполагается их использование для создания твердотельных солнечных батарей [3], нелинейных оптических элементов [4], а также для микроструктурирования поверхности путем фотоиндуцированной полимеризации [5]. В основном работы ведутся по изучению свойств коллоидных растворов и наноструктурированных гибридных сред, созданных на основе наноразмерных частиц полтитанокси-

да. Для гелей на основе $(-\text{TiO}_2-)_n$, полученных по золь-гель-технологии в результате гидролиза изопророксида титана, выявлены уникальные свойства, связанные с обратимым электронным переходом $\text{Ti}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$, индуцированным световым воздействием [6, 7]. Практическое применение гелей $(-\text{TiO}_2-)_n$, в частности, в фотонике, сдерживается нестабильностью их свойств и отсутствием формоустойчивости, что обуславливает необходимость получения материалов, в которых полтитаноксид был бы заключен внутри твердой органической полимерной матрицы. В качестве полимерного связующего могут использоваться дендримеры, амфифильные блок-сополимеры и т.д. [2]. Проблема стабилизации гелей может быть решена также путем синтеза гибридных материалов по золь-гель-технологии, а также созданием слоистых структур типа “гость-хозяин” [1].

В работе [8] сообщается о синтезе гибридных сополимеров на основе изопророксида титана и неперделного спирта – монометакрилата этиленгликоля (МЭГ). Материалы получены сочетанием золь-гель-технологии, приводящей к полтитаноксиду, с последующей полимеризацией. Методом КР-спектроскопии было доказано, что сополимер имеет штиную трехмерную структуру. Формирование подобной структуры происходит в результате протекания обменной реакции между изопрорильными группами изопророксида тита-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Образование” инновационной образовательной программы Нижегородского государственного университета и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-02-17381-а).

E-mail: smirnova_la@mail.ru (Смирнова Лариса Александровна).

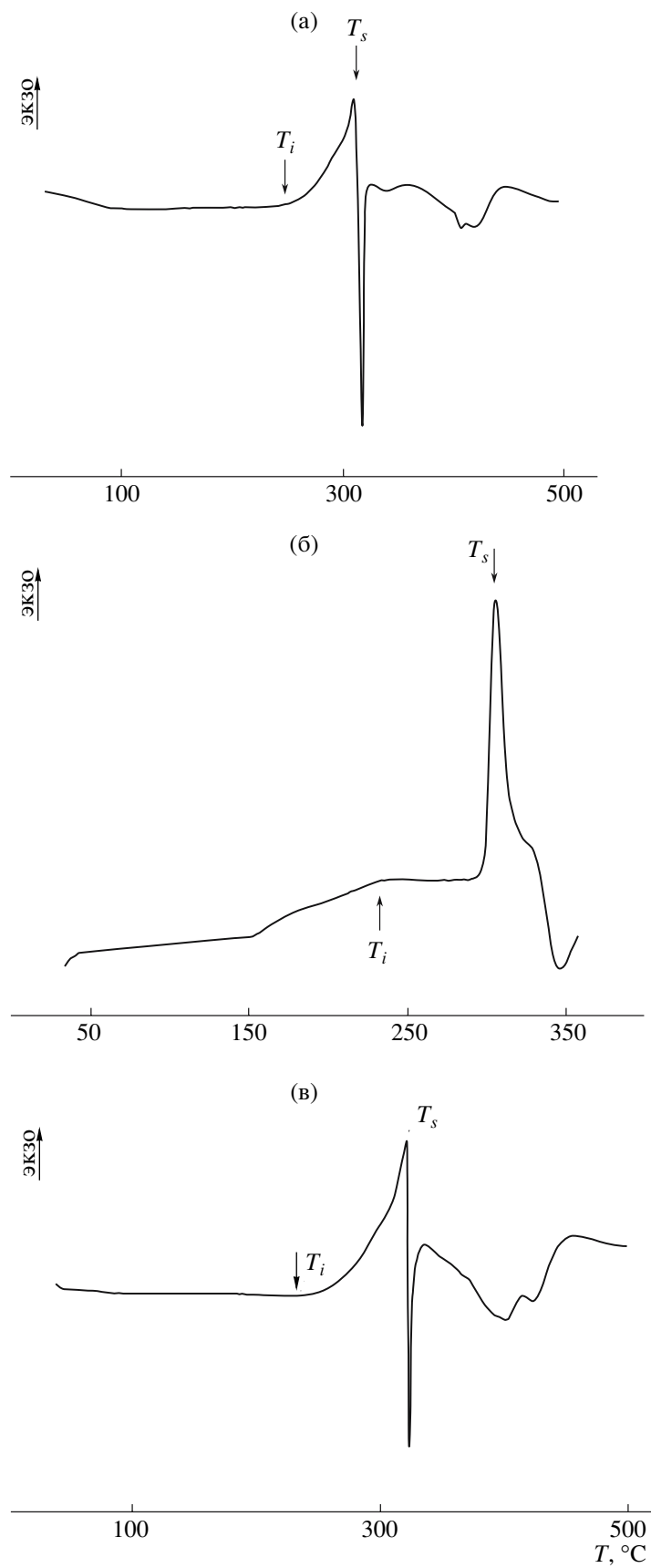


Рис. 1. Кривые ДСК для образцов I (а), II (б) и III (в).

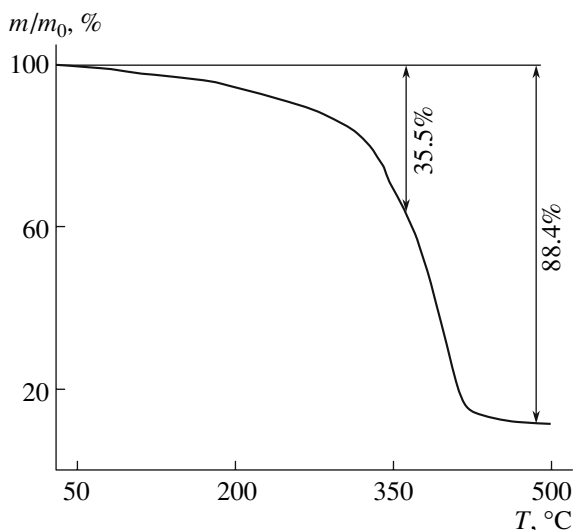


Рис. 2. Кривая ТГА для образца III.

с 3.10 до 1.75, что свидетельствует о повышении плотности сшивки сополимеров с ростом содержания полититаноксида. Степень набухания определяли как количество поглощенного полимером растворителя (хлороформ), отнесенное к исходной массе полимера.

Эксперименты по изучению термического поведения образцов сополимеров и ПМЭГ в области 25–500°C проводили при средней скорости нагревания ампулы с веществом 5 град/мин в атмосфере аргона. В калориметрическую ампулу помещали 12–22 мг исследуемого вещества.

На рис. 1 приведены кривые ДСК для образцов I–III. Видно, что эти кривые практически идентичны, а зависимость сигнала ДСК от температуры имеет один и тот же характер. От температуры начала измерений (~25°C) и до ~220°C сигнал ДСК постоянен, что свидетельствует о термической устойчивости образцов в указанном диапазоне температур. Начиная с некоторой температуры T_i (таблица), наблюдается экзо-эф-

Характерные температуры термической деструкции гибридных органо-неорганических сополимеров МЭГ и титаноксида

[Ti(OPr- <i>i</i>) ₄] : [МЭГ]	T_i , °C	T_s , °C
0	225	–
0.09	235	320
0.17	238	305
0.33	244	310

фект, т.е. резкое увеличение сигнала ДСК. Достигнув максимального значения (при температуре T_s), сигнал ДСК резко уменьшается (эндо-эффект). Начиная с 320°C, на кривых ДСК (рис. 1) проявляются размытые эндо-эффекты.

После проведения первой серии измерений образцы были выгружены из калориметра, при этом заметно теряется масса и визуально изменяется цвет образцов. В другой серии опытов регистрацию кривой ДСК завершали по достижении температуры ~500°C, затем образец охлаждали до 75°C, после чего повторно нагревали до 400°C. При этом первичные кривые ДСК не воспроизводились: описанные выше эффекты отсутствовали, что указывает на их необратимость, обусловленную деструкцией образцов.

Для образца III параллельно проводили термогравиметрическое исследование (рис. 2). Данные ДСК и ТГА хорошо согласуются между собой. Действительно, начало деструкции образца как по изменению теплоемкости (рис. 1в), так и по потере массы (рис. 2) наблюдается при 235°C. Сополимер теряет 50% своей массы при 380°C, тогда как ПМЭГ – при 300°C [12]. Практически полное удаление органической составляющей сополимера происходит при температуре, близкой к 500°C, в то время как ПМЭГ разрушается почти полностью уже при 380°C. Таким образом, введение даже незначительного количества неорганического компонента (содержание титаноксида в образце III не превышает 5.5 мас. %) позволяет существенно повысить термостабильность сополимера.

Ключевые значения температур деструкции исследуемых полимерных систем приведены в таблице. Видно, что увеличение содержания неорганической составляющей в гибридных сополимерах повышает их термическую стабильность. Температура T_i соответствует температуре начала деструкции сополимеров, при которой, по-видимому, происходит разрыв связей между $(-TiO_2-)_n$ и органическим полимерным связующим. Кинетическая неустойчивость последнего в этом интервале температур приводит к дальнейшему протеканию процесса деструкции, что выражается в виде нескольких последующих эндо-эффектов на кривых ДСК. За температуру начала разрушения основной цепи органического по-

лимерного связующего после разрыва связей с $(-\text{TiO}_2-)_n$ принимали T_s .

Следует заключить, что наличие даже небольшого количества связанного $(-\text{TiO}_2-)_n$ обуславливает повышенную термическую стабильность гибридных органо-неорганических сополимеров по сравнению с ПМЭГ, что важно с точки зрения практического использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. *Sanchez C., Soler-Illia G.J., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R., Cabuil V.* // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3061.
3. *Ravirajan P., Bradley D.C., Nelson J., Haque S.A., Durrant J.R., Smit J.P., Kroon J.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 143101.
4. *Elim H.I., Ji W., Yuwono A.H., Xue J.M., Wang J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 2691.
5. *Luo X., Zha C., Luther-Davies B.* // *Opt. Mater.* 2005. V. 27. P. 1461.
6. *Bityurin N., Kuznestov A.I., Kanaev A.* // *Appl. Sur. Sci.* 2005. V. 248. P. 86.
7. *Kuznetsov A.I., Kameneva O., Alexandrov A., Bityurin N., Marteau Ph., Chhor C., Sanchez C., Kanaev A.* // *Phys. Rev. E.* 2005. V. 71. P. 021403.
8. *Каменева О.В., Кузнецов А.И., Смирнова Л.А., Розес Л., Санчес К., Канаев А., Александров А.П., Битюрин Н.М.* // Докл. РАН. 2006. Т. 407. № 1. С. 29.
9. *Bradley D.C., Millyer M.J.* // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 60. № 2. P. 2374.
10. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Куц П.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 9. С. 1429.
11. *Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F.* *Differential Scanning Calorimetry.* Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
12. *Kameneva O., Kuznestov A.I., Smirnova L.A., Rozes L., Sanchez C., Alexandrov A., Bityurin N., Chhor K., Kanaev A.* // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 3380.

Calorimetric Study of Organic–Inorganic Copolymers of Ethylene Glycol Methacrylate and Titanium Dioxide

A. V. Markin, N. O. Yakimovich, L. A. Smirnova, and N. N. Smirnova

*Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: smirnova_la@mail.ru*

Abstract—Hybrid copolymers of ethylene glycol monomethacrylate and titanium dioxide with different ratios between the organic and inorganic components were studied using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. It was shown that the introduction of the inorganic component enhances the thermal stability of composites compared to that of poly(ethylene glycol monomethacrylate). It was found that the onset temperature of the thermal degradation of copolymers increases with an increase in the titanium dioxide content.

УДК 541.64:942.952.6:547.257.1

ВЛИЯНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ФЕРРОЦЕН–ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИД–ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА НА ПРОЦЕСС РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2008 г. Р. М. Исламова, Г. Р. Садыкова, Ю. И. Пузин,
Л. В. Спирихин, В. А. Крайкин, Ю. Б. Монаков

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71*

Поступила в редакцию 25.07.2007 г.

Принята в печать 28.11.2007 г.

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная трехкомпонентной системой ферроцен–цирконоцендихлорид–пероксид бензоила. Изучены кинетические закономерности процесса, взаимодействие между компонентами инициирующей системы и молекулярные характеристики полученных полимеров. При использовании трехкомпонентной инициирующей системы возрастает содержание синдиотактических фрагментов и термостойкость полимера по сравнению с продуктами полимеризации на одном пероксидном инициаторе.

Один из путей регулирования процесса радикальной полимеризации – разработка новых высокоэффективных инициирующих систем, способных генерировать радикалы при пониженных температурах [1].

Использование металлоорганических соединений в сочетании с традиционными радикальными инициаторами (например, пероксидами) открыло новые возможности контроля процесса радикальной полимеризации. В работах [2, 3] установлено, что начальной стадией взаимодействия пероксидов с металлоорганическими соединениями является образование комплекса донорно-акцепторного типа, который может распадаться с генерированием свободных радикалов либо обратимо диссоциировать на исходные компоненты. Направление распада и устойчивость комплексов определяются строением реагентов. На примере синтеза ПММА было показано, что ферроцен и цирконоцендихлорид (ЦРЦ) участвуют в реакциях комплексообразования с пероксидным инициатором, повышая скорость полимери-

зации и способствуя получению полимеров с улучшенными свойствами [4–7].

В данной работе исследована радикальная полимеризация ММА, инициированная трехкомпонентной системой ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила, интересной особенностью которой является наличие взаимного влияния металлоценов на кинетические параметры и молекулярные характеристики полученных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА (“Fluka Chemie GmbH”) дважды перегоняли в вакууме. Пероксид бензоила трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Ферроцен получали по методике [8] и очищали возгонкой. Чистоту ЦРЦ (“Fluka Chemie GmbH”) контролировали методом ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C.

Полимеризацию проводили в массе [9]; температуру в интервале 30–60°C поддерживали с точностью ±0.5°C.

Характеристическую вязкость бензольных растворов ПММА измеряли в вискозиметре Уббелюде при 25 ± 0.5°C. Образцы полимеров для этого получали на начальных степенях превра-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00281-а и 07-03-12043-офи), а также Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

Таблица 1. Начальная скорость полимеризации ММА и средняя степень полимеризации ПММА в присутствии различных иницирующих систем ($[\text{ферроцен}] = [\text{ЦРЦ}] = [\text{пероксид бензоила}] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л, конверсия 5%)

$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	Иницирующая система	$w_0 \times 10^3$, моль/(л мин)	$P_{\eta}^* \times 10^{-3}$
60	Пероксид бензоила	3.9	15.6
	ЦРЦ–пероксид бензоила	5.5	5.3
	Ферроцен–пероксид бензоила	39.8	1.2
	Ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила	23.0	0.4
45	Пероксид бензоила	1.1	22.8
	ЦРЦ–пероксид бензоила	3.1	3.7
	Ферроцен–пероксид бензоила	19.3	1.0
	Ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила	7.0	0.5
30	Пероксид бензоила	0.3	25.4
	ЦРЦ–пероксид бензоила	1.2	4.7
	Ферроцен–пероксид бензоила	7.5	2.1
	Ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила	4.4	0.3

* Средневязкостная степень полимеризации.

щения мономера (5%), дважды пересаждали из ацетона в метанол, сушили в вакууме до постоянной массы при 40°C. ММ рассчитывали из соотношения $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 0.94 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.76$ [10].

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре “Shimadzu UV-3100”. О протекании реакции судили по изменению спектров поглощения в интервале длины волн 300–700 нм. Пероксид бензоила в области 300–700 нм и ЦРЦ в области 400–700 нм не поглощают. В УФ-спектре ферроцена присутствуют полосы поглощения с максимумами при 325 нм ($\epsilon = 58.9$) и 440 нм ($\epsilon = 96.9$). Измерения проводили в аргоне при 25°C.

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе АМ-300 фирмы “Bruker”. Химические сдвиги ферроцена составляют 4.2 м.д., ЦРЦ – 6.5 м.д., пероксида бензоила – дублетный сигнал 8.1 м.д., триплетный сигнал 7.7 м.д., триплетный сигнал 7.6 м.д. Содержание синдиотактических последовательностей в ПММА определяли согласно [11]. Растворитель CDCl_3 , рабочая частота спектрометра ЯМР составляет 300 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Динамический ТГА проводили на дериватографе Q-1000 фирмы MOM на воздухе и в среде азота. Скорость нагревания 5 град/мин, навеска образца 100 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении полимеризации ММА в присутствии системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила обнаружено увеличение начальной скорости w_0 и существенное снижение средней степени полимеризации P_{η} во всем исследованном интервале температур (30–60°C) по сравнению с процессом, иницированным только пероксидом бензоила (табл. 1). При этом полимеризация идет медленнее, чем в присутствии двухкомпонентной системы ферроцен–пероксид, но значительно быстрее, чем в случае использования системы ЦРЦ–пероксид. Резкое уменьшение ММ полученных полимеров вызвано, очевидно, наличием передачи цепи на введенные добавки или продукты их реакций.

Исследование полимеризации, иницированной системой ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила, до глубоких степеней превращения показало,

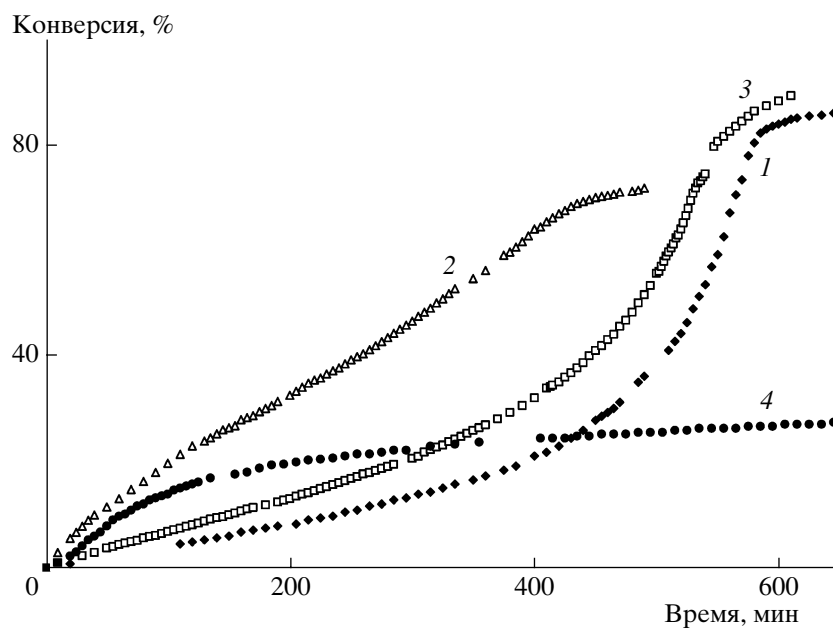


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной пероксидом бензоила (1), системой ферроцен–пероксид бензоила (2), ЦРЦ–пероксид бензоила (3), ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила (4). [Ферроцен] = [ЦРЦ] = [пероксид бензоила] = 1×10^{-3} моль/л. $T = 60^\circ\text{C}$.

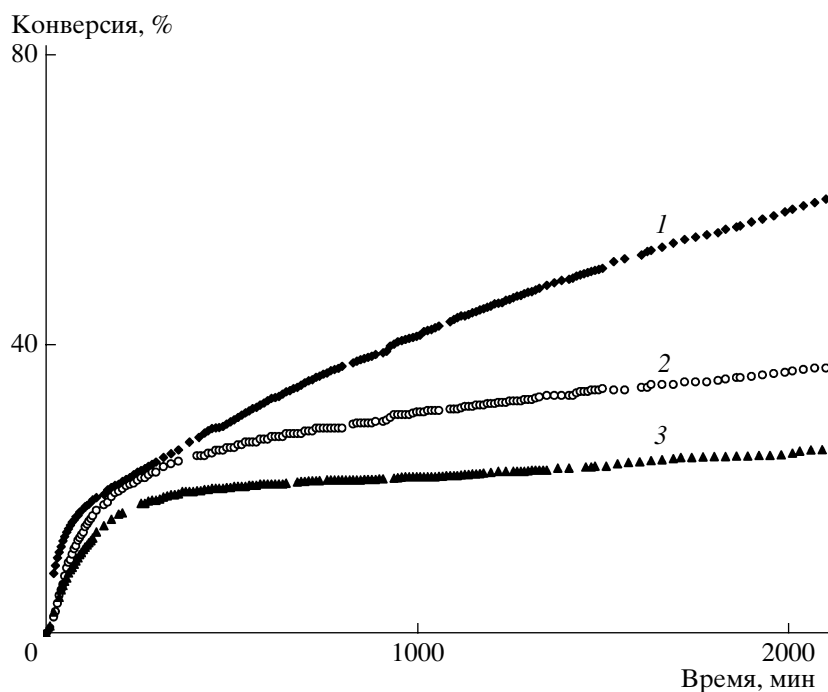


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной системой ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила. Соотношение компонентов [ферроцен] : [ЦРЦ] : [пероксид бензоила] = 3 : 1 : 1 (1), 1 : 1 : 1 (2) и 1 : 3 : 1 (3). $T = 60^\circ\text{C}$.

что максимальная конверсия, которую удается достичь при эквимольном соотношении компонентов, не превышает 30% (рис. 1). Увеличение

концентрации ферроцена позволяет повысить общую скорость полимеризации. При этом конверсия линейно нарастает со временем (рис. 2).

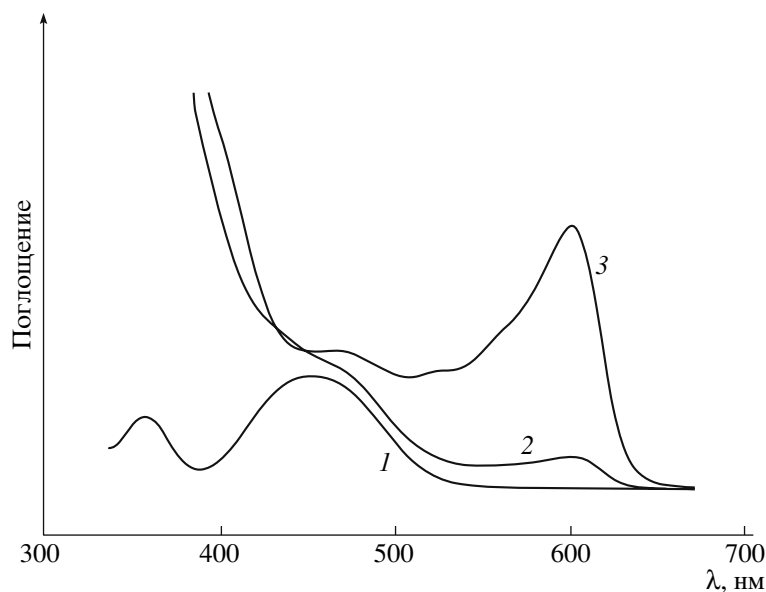


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов ферроцена (1), эквимольной смеси ферроцен–пероксид бензоила (2), эквимольной смеси ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила (3). Растворитель – этанол. [Ферроцен] = [ЦРЦ] = [пероксид бензоила] = 1×10^{-3} моль/л. Измерения проводили при $T = 25^\circ\text{C}$, среда – аргон.

Повышение содержания ЦРЦ в системе, напротив, приводит к замедлению процесса (рис. 2). Следует отметить, что в трехкомпонентной системе ЦРЦ проявляет свойства слабого ингибитора, замедляющего полимеризацию, тогда как в двухкомпонентной системе ЦРЦ–пероксид бензоила он ускоряет процесс, катализируя распад пероксидного инициатора (рис. 1) [6]. Такое поведение ЦРЦ может быть обусловлено различным строением комплексов, образующихся в результате координации добавок в случае двух- и трехкомпонентных иницирующих систем.

Изучение взаимодействия компонентов системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила проводили с помощью спектроскопии УФ- и ЯМР ^1H . Обнаружено, что в УФ-спектре эквимольной смеси ферроцена, ЦРЦ и пероксида бензоила в этаноле, как и в случае системы ферроцен–пероксид (рис. 3), появляется новая полоса поглощения с максимумом при 617 нм. При этом изменяется форма спектра, увеличивается интенсивность полосы комплекса с переносом заряда, которая затем снижается, достигая постоянного значения, в отличие от раствора ферроцен–пероксид, в котором максимум поглощения при 617 нм (как и зеленое окрашивание раствора) исчезает уже через 1.5–2 ч (в среде аргона). Это может указывать на

то, что ЦРЦ оказывает стабилизирующее влияние на образующийся комплекс ферроцен–пероксид. Наряду с появлением полосы переноса заряда в УФ-спектре раствора ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила происходит смещение и изменение интенсивности полос поглощения ферроцена при 440 и 325 нм, что является еще одним подтверждением наличия координации между введенными добавками. При смешении компонентов тройной системы в гептане в спектре также присутствует полоса переноса заряда при 617 нм (меньшей интенсивности, чем в этаноле), тогда как в растворе ферроцен–пероксид ее не наблюдается. Очевидно, координация компонентов исследуемой системы в полярном растворителе происходит легче, что согласуется с известными данными [12].

На основании полученных результатов можно предположить, что на первой стадии в трехкомпонентной иницирующей системе образуется комплекс с переносом заряда между ферроценом и пероксидом бензоила, который вследствие быстро протекающего одноэлектронного переноса может разрушаться до бензоатного радикала PhCOO^\bullet , бензоат-аниона PhCOO^- и катион-радикала ферроцена $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^{*\bullet}$ [13]. Однако за счет присутствия ЦРЦ малоустойчивый ком-

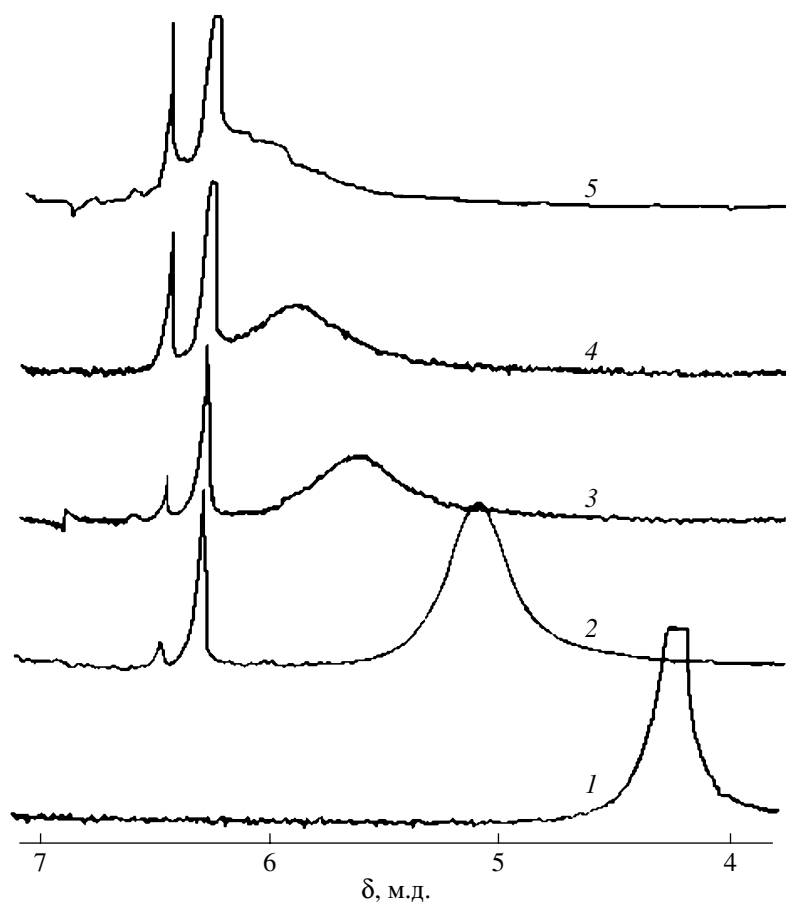


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H смеси ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила. Соотношение компонентов [ферроцен] : [пероксид бензоила] : [ЦРЦ] = 10 : 1 : 0 (1), 10 : 1 : 0.2 (2), 10 : 1 : 0.4 (3), 10 : 1 : 0.8 (4) и 10 : 1 : 1 (5). Растворитель – CDCl_3 , $T = 25^\circ\text{C}$.

плекс ферроцен–пероксид стабилизируется и формируется тройной комплекс [ферроцен…пероксид…ЦРЦ]. Такое предположение в свою очередь подтверждают данные спектроскопии ЯМР ^1H . При смешении ферроцена и ЦРЦ в эквимолярном соотношении в CDCl_3 обнаружено, что величины хим. сдвигов остаются без изменения. Добавление пероксида бензоила в данный раствор приводит к более сильному уширению и смещению сигналов протонов цикlopentadiенильных колец ферроцена (до 2.0 м.д.), чем в случае системы ферроцен–пероксид (0.3 м.д.). При этом сигнал протонов ЦРЦ (6.5 м.д.) не меняется. Кроме того, в спектрах появляется новая линия с хим. сдвигом 6.3 м.д., которая относится, очевидно, к протонам ЦРЦ тройного комплекса [ферроцен…пероксид…ЦРЦ]. При добавлении ЦРЦ в раствор ферроцен–пероксид бензоила наблюдается такое же сильное уширение и смещение сиг-

налов протонов ферроцена (рис. 4). Аналогичные эффекты происходят и при использовании в качестве растворителя C_6D_6 .

Исследование микроструктуры полимеров, полученных в присутствии трехкомпонентной иницирующей системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила, показало, что содержание синдиотактических фрагментов в ПММА увеличивается на ~5–7% по сравнению с образцами, синтезированными на основе только пероксидного инициатора (табл. 2). Повышение стереорегулярности полимеров свидетельствует о том, что введенные добавки влияют на стадию роста цепи, делая присоединение мономера более стереоспецифичным за счет координации с растущим макрорадикалом.

С повышением стереорегулярности полимеров увеличивается и их термостойкость. Так, тем-

Таблица 2. Микроструктура ПММА, полученного в присутствии трехкомпонентной иницирующей системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила при различной температуре синтеза ([пероксид бензоила] = 1.0×10^{-3} моль/л)

$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	[Ферроцен] $\times 10^3$, моль/л	[ЦРЦ] $\times 10^3$, моль/л	Содержание триад, %		
			синдио-	гетеро-	изо-
60	0	0	56	42	2
	1.0	0	65	35	–
	0	1.0	64	36	–
	1.0	1.0	63	33	4
45	0	0	62	36	2
	0.5	1.0	67	31	2
	1.0	1.0	66	31	3
30	0	0	65	33	2
	0.5	1.0	68	30	2
	1.0	1.0	69	29	2

Таблица 3. Температура начала разложения ПММА, полученного в присутствии иницирующей системы ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила при различной температуре синтеза ([пероксид бензоила] = 1×10^{-3} моль/л)

$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	[Ферроцен] $\times 10^3$, моль/л	[ЦРЦ] $\times 10^3$, моль/л	$T_{\text{н.р.}}, ^\circ\text{C}$
60	0	0	224
	1.0	0	257
	0.25	1.0	266
	0.5	1.0	269
	1.0	1.0	262
	1.0	0.25	263
45	1.0	0.5	260
	0	0	227
	1.0	0	235
	0.5	1.0	260
	1.0	1.0	257
	1.0	0.25	263
30	1.0	0.5	261
	0	0	234
	0.25	1.0	270
	0.5	1.0	268
	1.0	0.25	264
	1.0	0.5	266

пература начала разложения $T_{\text{н.р.}}$, синтезированного на тройной системе ПММА, больше в среднем на 10–20 $^\circ\text{C}$ по сравнению с полимерами, полученными в присутствии двухкомпонентной системы ферроцен–пероксид бензоила, и на 30–40 $^\circ\text{C}$ больше, чем в случае использования в качестве инициатора только пероксид бензоила (табл. 3). При этом термостойкость полимеров с увеличением концентрации металлоценов в системе ферроцен–ЦРЦ–пероксид бензоила меняется, однако определенной закономерности установить не удается (табл. 3). По аналогии с системой ферроцен–пероксид бензоила можно предположить, что повышение термостойкости полимера вызвано формированием более стабильных фрагментов ферроцена и ЦРЦ на концах полимерной цепи [7].

Таким образом, добавление ферроцена и ЦРЦ при полимеризации ММА в присутствии пероксида бензоила приводит к формированию относительно устойчивого тройного комплекса [ферроцен...пероксид...ЦРЦ], который влияет на кинетические параметры процесса и свойства получаемых полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матковский П.Е.* Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2003.
2. *Додонов В.А., Морозов О.С., Гришин Д.Ф., Лютин Е.Г., Вышинский Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1123.
3. *Миловская Е.Б.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 5. С. 881.
4. *Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 691.
5. *Прокудина Е.М.* Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т орган. химии Уфимского научного центра РАН, 2004.
6. *Исламова Р.М., Лузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Фатыхов А.А., Парфенова Л.В., Джемилев У.М., Монаков Ю.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1101.

7. Крайкин В.А., Ионова И.А., Лузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 9. С. 1569.
8. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. *Лабораторные работы в органическом практикуме.* М.: Химия, 1974.
9. Гладышев Г.П., Гибов К.М. *Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования.* М.: Наука, 1974.
10. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. *Введение в физико-химию полимеров.* М.: Наука, 1978.
11. Ferguson R.C. // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1985. V. 6. № 1. P. 182.
12. Эндрюс Л., Кифер Р. *Молекулярные комплексы в органической химии.* М.: Мир, 1967.
13. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. *Железо-органические соединения.* Ферроцен. М.: Наука, 1983.

Effect of a Three-Component Initiation System Ferrocene–Zirconocene Dichloride–Benzoyl Peroxide on the Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

**R. M. Islamova, G. R. Sadykova, Yu. I. Puzin,
L. V. Spirikhin, V. A. Kraikin, and Yu. B. Monakov**

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia
e-mail: monakov@anrb.ru*

Abstract—The free-radical polymerization of methyl methacrylate initiated by the three-component system ferrocene–zirconocene dichloride–benzoyl peroxide has been studied. The kinetic features of the process, the interaction between components of the initiation system, and the molecular characteristics of the polymers have been investigated. In the case of the three-component initiation system, the content of syndiotactic fragments grows and the thermal stability of the polymers is improved compared to the products of polymerization carried out in the presence of solely peroxide initiator.

Сдано в набор 10.01.2008 г.

Подписано к печати 24.03.2008 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 5.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Тираж 242 экз.

Зак. 119

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6

ДОРОГИЕ КОЛЛЕГИ!

Мне приятно сообщить вам об открытии Интернет-сайта журнала “Высокомолекулярные соединения”. В январе 2009 года журналу исполняется 50 лет, и все эти годы он информирует отечественных и зарубежных читателей о новых достижениях фундаментальной и прикладной науки о полимерах. Многие результаты, ставшие классическими, впервые увидели свет на страницах нашего журнала.

Сегодня крайне важно не только получить качественные научные результаты, но и оперативно опубликовать их. Чтобы предоставить авторам такую возможность, журнал “Высокомолекулярные соединения” первым из периодических изданий издательства “Наука” объявляет о начале приема рукописей через Интернет в режиме онлайн.

Зайдя на сайт <http://polymsci.ru> вы сможете за считанные минуты представить рукопись своей статьи в редакцию, а затем в любое время узнать, что происходит с ней в данный момент. Так же легко рукопись будет доставлена рецензентам в удобном pdf-формате. Работа с сайтом позволит значительно сократить срок от подачи статьи до отправки ее в Издательство после принятия в печать. Чтобы добиться этого, нам необходимо ваше содействие в части соблюдения сроков, установленных редакцией для авторов и рецензентов.

В журнале “Высокомолекулярные соединения” намечаются и другие изменения. С 2009 года в серии А будут публиковаться работы, посвященные физико-химическим исследованиям структуры и свойств полимеров, а в серии Б – проблемам синтеза, кинетики, катализа и химических превращений макромолекул, супрамолекулярных структур и композитов с полимерной матрицей.

В обе серии будут приниматься обзоры, ранее печатавшиеся в серии С. Сообщения о прошедших конференциях теперь будут дополнены анонсами будущих научных мероприятий на сайте.

Значительной переработке подверглись правила для авторов, опубликованные в конце этого номера. Теперь они отвечают современной ситуации, когда подготовка рукописи будет целиком проводиться на компьютере. Издательством разработан удобный шаблон, встраиваемый в программу Microsoft Word, который существенно упрощает процесс набора текста статьи.

Для поддержки конкурентоспособности журнала необходимо обеспечить высокий научный уровень публикаций. С этой целью каждая поданная статья теперь направляется на отзыв не менее чем двум рецензентам. Напечатать слабую статью в нашем журнале станет еще труднее.

Приглашаю вас активнее представлять в журнал “Высокомолекулярные соединения” свои статьи, содержащие важные и интересные научные результаты. В частности, вы можете воспользоваться системой подачи статей онлайн и сами оценить ее преимущества! Уверен, что в ближайшем будущем новая система естественным образом заменит традиционный путь представления рукописей в бумажном виде.

Редакция внимательно рассмотрит любые предложения по улучшению работы Интернет-сайта.

Главный редактор



Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 6, с. 950

ПЕРСОНАЛИИ

ВЯЧЕСЛАВ ВАСИЛЬЕВИЧ КИРЕЕВ

(К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



4 мая 2008 г. исполнилось 70 лет известному ученому, химику-полимерщику, ответственному секретарю нашего журнала, профессору Вячеславу Васильевичу Кирееву.

В.В. Киреев пришел в журнал “Высокомолекулярные соединения” в 1967 г. в качестве научного редактора. Работая более 40 лет под руководством академиков В.А. Каргина, С.С. Медведева, В.В. Коршака и Н.А. Платэ, а также профессоров П.В. Козлова и Г.С. Колесникова, он стал профессионалом в редактировании научных статей и много сделал и делает для повышения качества журнала, который пользуется широкой известностью среди специалистов у нас в стране и за рубежом.

Будучи воспитанником научно-педагогической школы академика В.В. Коршака, Вячеслав Васильевич успешно развивает важное химическое и материаловедческое направление по химии и технологии элементоорганических полимеров, прежде всего кремний- и фосфорорганических. Отличительной особенностью работ В.В. Киреева и его сотрудников является практическая направленность исследований: внедрены в производство термостойкие и негорючие композиционные материалы на основе кремнийорганических связующих, высоконаполненные полимербетоны, жаростойкие лаки и покрытия, олигомерные фосфазеновые комплексообразователи для тяжелых металлов.

В.В. Киреев уделяет много внимания воспитанию молодых исследователей. В его научной школе подготовлено 5 докторов и 53 кандидата наук. Ученики Вячеслава Васильевича и выпускники руководимой им кафедры химической технологии пластических масс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева успешно работают в России, странах СНГ, а также в США, Канаде, Германии, Китае, Польше и других странах. Он является автором и соавтором более 300 научных работ и 110 изобретений.

Редколлегия и редакция журнала “Высокомолекулярные соединения”, друзья и коллеги Вячеслава Васильевича поздравляют его с юбилеем, желают ему крепкого здоровья, дальнейших успехов в научной и педагогической деятельности, а также творческих успехов в становлении и развитии нашего журнала.

УДК 541.64:547(241+422-31)

ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЭВГЕНОЛЬНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2008 г. В. В. Киреев*, Н. С. Бредов*, Ю. В. Биличенко*,
К. А. Лысенко**, Р. С. Борисов***, В. П. Чуев****

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

****Закрытое акционерное общество "ВладМиВа"
308002 Белгород, ул. Мичурина, 39а

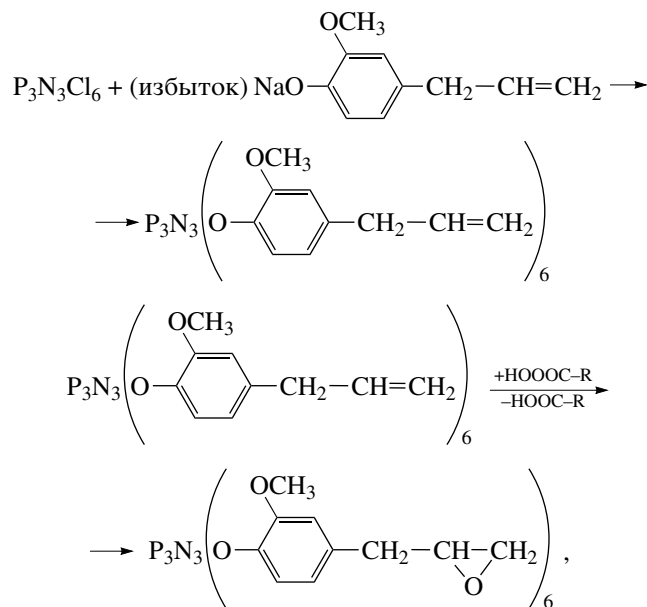
Поступила в редакцию 13.12.2007 г.
Принята в печать 16.01.2008 г.

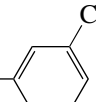
Методом рентгенодифракционного анализа оценена структура молекулы гексакис-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена, установлена непланарность фосфазенового цикла с варьированием длины связи P–N и валентных углов N–P–N в достаточно узких пределах (1.5771–1.5894 Å и 117.80°–118.37° соответственно). При эпексидировании гексакис-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена *m*-хлорнадбензойной или надуксусной кислотами наряду с гексаэпоксидным производным происходит образование соответствующего димера за счет частичного межмолекулярного взаимодействия эпоксидных групп.

Олигомерные и полимерные фосфазены являются предметом постоянного внимания исследователей и представляют все возрастающий интерес для получения полимерных материалов различного назначения [1, 2].

Одним из направлений является использование циклических олигофосфазенов для модификации органических полимеров [3, 4]. Другая перспективная возможность, выявившаяся в последнее время, – применение циклофосфазенов как матриц для синтеза полиаминокислотных звездобразных и колончатых полимерных структур [5–7]. В качестве таких циклофосфазеновых темплатов представляют интерес функциональные арилоксифосфазены и продукты их эпексидирования [8]. Однако в работе [8] указанные соединения охарактеризованы недостаточно полно, поэтому с целью оптимизации метода их синтеза и последующего использования для получения различных полимерных структур в настоящей работе исследованы реакция 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенола) с гексахлорциклотрифосфазеном

(ГХФ) и эпексидирование образующихся эвгенольных производных



где R =  или -CH₃.

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГХФ получали реакцией частичного аммонолиза PCl_5 в среде пиридина [9]; хлорфосфазены выделяли экстракцией кипящим бензолом, осаждали маслообразные олигомеры петролейным эфиром и после отгонки летучих ГХФ очищали перекристаллизацией из гексана, $T_{\text{пл}} = 113^\circ\text{C}$; спектр ЯМР ^{31}P – синглет с $\delta_{\text{p}} = 19.8$ м.д.

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) – продукт фирмы “Acros Organics” применяли в свежеперегнанном виде. Чистоту контролировали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и по температуре кипения, равной 254°C , при атмосферном давлении.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [10].

m-Хлорнадбензойную кислоту с содержанием основного вещества 70–75% (продукт фирмы “Acros Organics”) использовали без очистки.

Надуксусную кислоту получали по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, заливали 15 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и нагревали на масляной бане до 100°C . По достижении этой температуры небольшими порциями через холодильник присыпали 3.29 г борной кислоты (ч.д.а.) до полного ее растворения. Смесь охлаждали до комнатной температуры и выделяли кристаллы образовавшегося боруксусного ангидрида. К полученным кристаллам на ледяной бане прикапывали 4.6 мл 85%-ной перекиси водорода, отфильтровывали смесь надуксусной и уксусной кислот от борной кислоты и использовали указанную смесь для дальнейшего эпоксицирования.

Синтез *гексакис*-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена (ГЭФ) осуществляли следующим образом. К раствору 11.81 г эвгенола в 35 мл ТГФ при перемешивании и комнатной температуре небольшими порциями вводили 1.66 г тонких пластинок металлического Na. После образования суспензии фенолята к ней добавляли раствор 3.13 г ГХФ в 25 мл ТГФ (мольное соотношение ГХФ : фенолят Na = 1 : 8) и нагревали при 50°C в течение 11 ч. Для удаления образовавшегося NaCl и избытка фенолята к реакционной смеси добавляли избыток дистиллированной воды, образовавшийся на стенках колбы вязкий

продукт светло-коричневого цвета растворяли в CH_2Cl_2 , промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили раствор безводным сульфатом натрия. После удаления растворителя продукт многократно перекристаллизовывали из смеси метилхлорида и этанола (1 : 1 по объему) и получали белые моноклинные кристаллы ГЭФ с температурой плавления $82 \pm 1^\circ\text{C}$, $\delta_{\text{p}} = 9.2$ м.д. Спектр ЯМР ^1H этого соединения (рис. 1а) полностью соответствует его строению и содержит сигналы δ_{H} , м.д.: 3.3 (с, CH_2 -арил), 3.6–3.7 (т, CH_3O), 5.1 (д, $\text{CH}_2=$), 5.9 (т, $\text{CH}=\text{}$), 6.5–7.0 (м, ароматические протоны).

Эпоксицирование *гексакис*-(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена проводили в 20%-ном (относительно массы реагентов) растворе метилхлорида избытком *m*-хлорнадбензойной или надуксусной кислот при комнатной температуре и перемешивании в течение 70 ч. Полученный раствор эпоксидных производных в CH_2Cl_2 промывали водным раствором сульфата натрия, соды, затем дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом натрия. После отгонки метилхлорида и сушки при 40°C и остаточном давлении 1.3 кПа получали вязкий слабо окрашенный продукт с характерным для трифосфазенового цикла синглетным сигналом $\delta_{\text{p}} = 9.2$ м.д., что свидетельствует о сохранении при эпоксицировании неизменного фосфазенового цикла. Спектр ЯМР ^1H эпоксидного производного ГЭФ (рис. 1б) полностью соответствовал предполагаемой формуле; δ_{H} , м.д.: 2.5 (с, $\text{CH}-\text{O}$), 2.7 (с, CH_2-O), 3.1 (с, CH_2 -арил), 3.6–3.7 (т, CH_3O), 6.5–7.0 (м, протоны ароматических колец). Отсутствие на спектре сигналов протонов аллильных групп ($\delta_{\text{H}} = 5.1$ и 5.9 м.д.) указывает на полноту реакции эпоксицирования. Однако продукт эпоксицирования ГЭФ не является индивидуальным соединением с приведенной на рис. 1б формулой. Возможные причины обсуждены ниже.

Рентгенодифракционный анализ кристаллов ГЭФ проводили при 100 К на автоматическом трехкружном дифрактометре “Smart APEX2 CCD” (MoK $_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}} \leq 58^\circ$).

Кристаллы при 100 К моноклинные: $a = 11.1918(9)^1$, $b = 11.2271(8)$, $c = 24.812(2)$ Å, $\alpha =$

¹ Здесь, далее по тексту и в табл. 1 и 2 цифры в скобках указывают на точность определения.

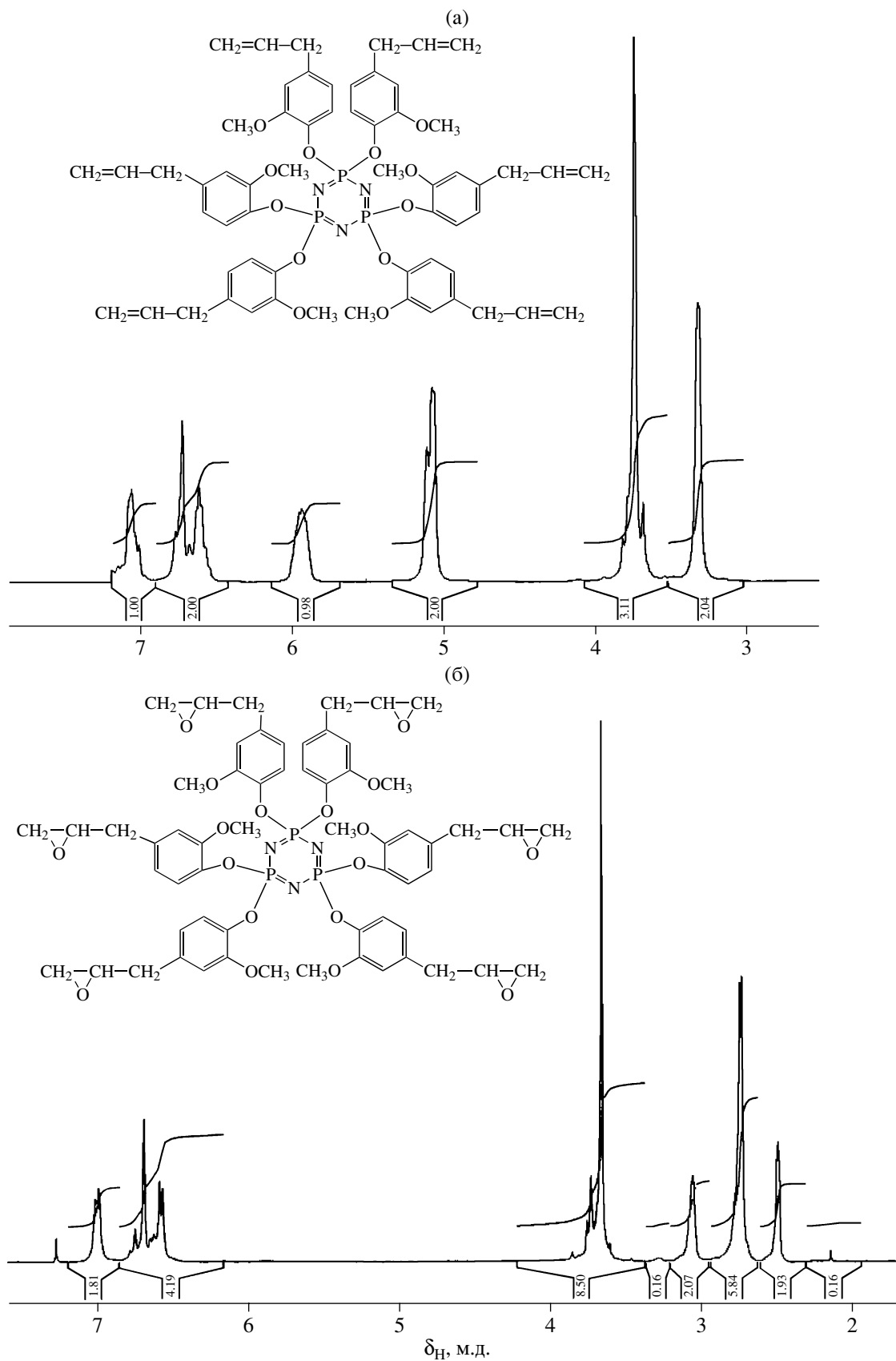


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H ГЭФ (а) и продукта его эпоксидирования (опыт 3 в табл. 3) (б).

Таблица 1. Длина связей в ГЭФ

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
P(1)–N(1)	1.5825(16)	O(4)–C(32)	1.409(2)
P(1)–N(2)	1.5867(16)	O(5)–C(41)	1.409(2)
P(1)–O(2)	1.5880(14)	O(6)–C(51)	1.397(2)
P(1)–O(1)	1.5894(13)	O(7)–C(2)	1.359(2)
P(2)–N(2)	1.5771(15)	O(7)–C(10)	1.432(2)
P(2)–N(3)	1.5849(15)	O(8)–C(12)	1.361(2)
P(2)–O(4)	1.5920(13)	O(8)–C(20)	1.432(3)
P(2)–O(3)	1.5926(14)	O(9)–C(22)	1.360(2)
P(3)–N(1)	1.5814(16)	O(9)–C(30)	1.431(2)
P(3)–N(3)	1.5834(15)	O(10)–C(31)	1.362(2)
P(3)–O(6)	1.5846(13)	O(10)–C(40)	1.436(3)
P(3)–O(5)	1.5911(14)	O(11)–C(42)	1.359(2)
O(1)–C(1)	1.398(2)	O(11)–C(50)	1.434(2)
O(2)–C(11)	1.400(2)	O(12)–C(52)	1.363(2)
O(3)–C(21)	1.387(2)	O(12)–C(60)	1.431(2)

$= 78.902(2)^\circ$, $\beta = 84.846(2)^\circ$, $\gamma = 83.038(2)^\circ$, $V = 3029.8(4) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 1.316 \text{ г/см}^{-3}$, $M = 1201.03$, $F(000) = 1264$, $\mu = 2.50 \text{ см}^{-1}$, $Z = 2$ ($Z' = 1$), пространственная группа P Bruker 1. Из общего числа 39844 измеренных отражений ($R_{\text{int}} = 0.0331$) в дальнейших расчетах и уточнении использовали

17610 независимых отражений. Учет поглощения проводили полуэмпирически по эквивалентным отражениям. Структуру расшифровывали прямым методом и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 . Анализ разностных Фурье-синтезов показал, что атомы углерода одной из аллильных групп разупорядочены по двум положениям с заселенностями, равными 0.3 и 0.7. Атомы водорода для упорядоченной части молекулы локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и включены в уточнение в изотропном приближении. Окончательные факторы расходимости: $R = 0.0511$ по 12891 отражениям с $I > 2\sigma(I)$, $wR2 = 0.1457$ и $\text{GOF} = 0.957$ по всем отражениям.

Все расчеты проводили по комплексу программ SHELXTL PLUS[®]. (G.M. Sheldrick, SHELXTL-97, Version 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA.)

Содержание эпоксидных групп находили меркуриметрическим методом [11].

Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР ^1H снимали на спектрометре "Bruker CXP-200" при частоте 145 и 200 МГц соответственно [12].

Таблица 2. Валентные углы в ГЭФ

Угол	Величина угла, град	Угол	Величина угла, град
N(1)–P(1)–N(2)	117.80(8)	O(6)–P(3)–O(5)	98.92(7)
N(1)–P(1)–O(2)	104.42(8)	P(3)–N(1)–P(1)	120.63(10)
N(2)–P(1)–O(2)	112.71(8)	P(2)–N(2)–P(1)	121.63(10)
N(1)–P(1)–O(1)	113.57(8)	P(3)–N(3)–P(2)	120.76(9)
N(2)–P(1)–O(1)	102.94(8)	C(1)–O(1)–P(1)	126.65(11)
O(2)–P(1)–O(1)	104.91(7)	C(11)–O(2)–P(1)	122.06(12)
N(2)–P(2)–N(3)	117.96(8)	C(21)–O(3)–P(2)	124.72(12)
N(2)–P(2)–O(4)	111.96(8)	C(32)–O(4)–P(2)	118.57(11)
N(3)–P(2)–O(4)	106.33(7)	C(41)–O(5)–P(3)	122.41(11)
N(2)–P(2)–O(3)	110.16(8)	C(51)–O(6)–P(3)	124.91(11)
N(3)–P(2)–O(3)	110.43(8)	C(2)–O(7)–C(10)	117.03(15)
O(4)–P(2)–O(3)	98.16(7)	C(12)–O(8)–C(20)	116.95(17)
N(1)–P(3)–N(3)	118.37(8)	C(22)–O(9)–C(30)	116.19(16)
N(1)–P(3)–O(6)	109.68(8)	C(31)–O(10)–C(40)	116.59(18)
N(3)–P(3)–O(6)	110.25(8)	C(42)–O(11)–C(50)	117.05(15)
N(1)–P(3)–O(5)	112.20(8)	C(52)–O(12)–C(60)	116.89(16)
N(3)–P(3)–O(5)	105.64(8)		

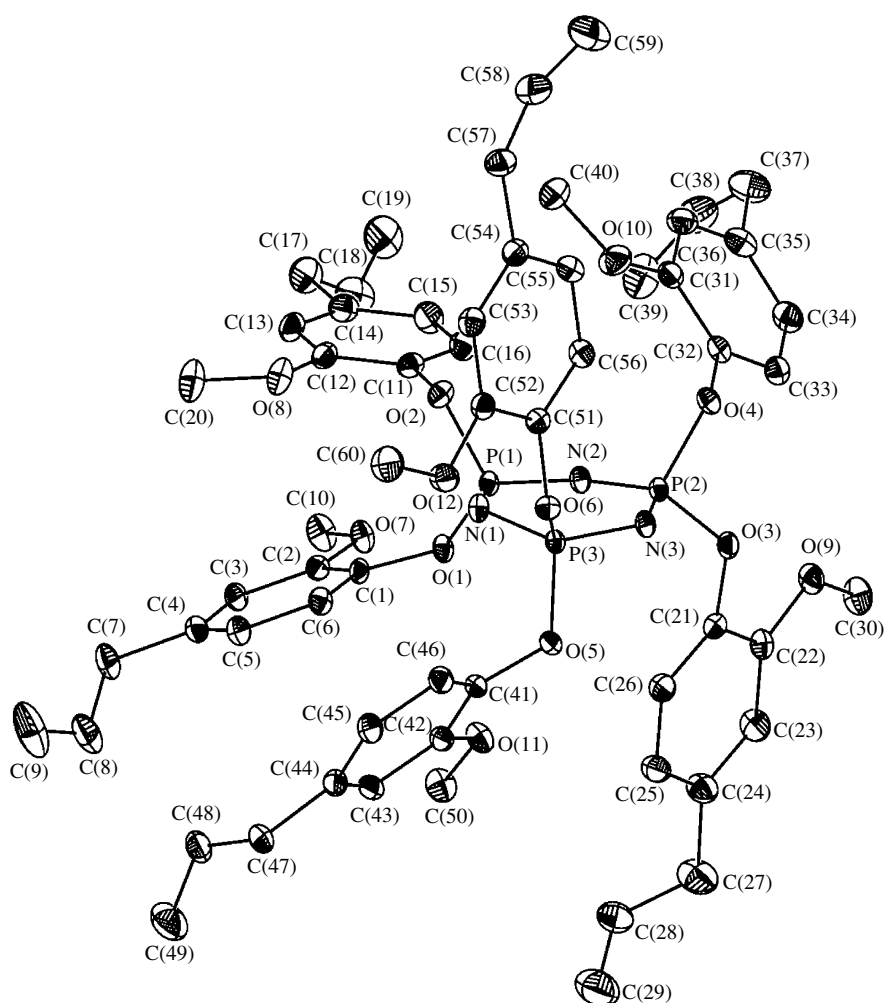
Масс-спектры MALDI-TOF получали на приборе "Bruker Auto Flex II".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гексаэвгенольные производные циклотрифосфазена упоминаются в ряде работ [3, 4, 8]; так, в работе [8] указано, что это – белое твердое вещество со спектральными характеристиками, аналогичными приведенным выше. В результате

подбора смеси растворителей нам удалось получить данное соединение в виде белых моноклинных кристаллов, что сделало возможным оценить строение его молекулы.

Рентгенодифракционное исследование показало, что ГЭФ кристаллизуется в виде сольвата с молекулой хлористого метилена. Общий вид молекулы ГЭФ показан ниже.



Конформация фосфазенового цикла – полукресло с выходом атомов N(1) и P(1) из плоскости остальных атомов цикла (среднеквадратическое отклонение 0.01 Å) на 0.23 и 0.34 Å соответственно. Длина связей P–N, а также валентные углы P–N–P и N–P–N в ГЭФ варьируются в достаточно узком диапазоне (табл. 1 и 2).

Заместители при атомах фосфора P(2) и P(3) расположены практически перпендикулярно плоскости фосфазена, тогда как фенильные циклы при атоме P(1), напротив, параллельны фосфазеновому кольцу и друг другу. С учетом достаточно коротких внутримолекулярных расстояний между атомами углерода бензольного цикла и

Таблица 3. Эпоксидирование ГЭФ

Опыт, №	Эпоксидирующий агент	Катализатор*	Выход, %	Эпоксидное число**, %
1	<i>m</i> -Хлорнадбензойная кислота	Нет	97	16.6
2	<i>m</i> -Хлорнадбензойная кислота	Есть	98	17.6
3	Надуксусная кислота	Нет	85	20.1
4	Надуксусная кислота	Есть	75	13.5

* $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}n\text{H}_2\text{O}$ (0.5% от массы ГЭФ).

** Вычисленное для гексаэпоксипроизводного эпоксидное число равно 21.3%.

атомами кислорода метокси-групп (C(1)...O(8) и C(13)...O(7), равных соответственно 3.309(2) и 3.463(2) Å) для заместителей при атоме P(1) можно предположить наличие внутримолекулярного

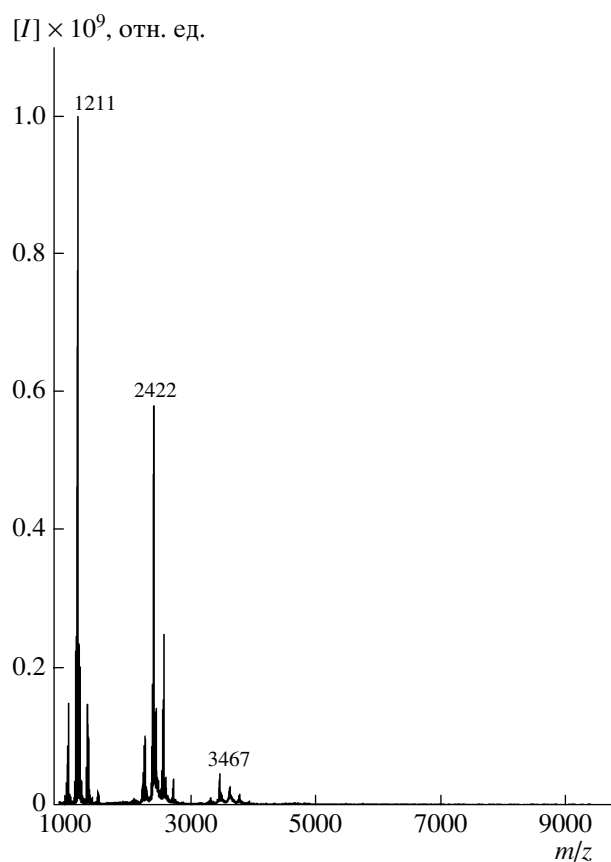


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр продукта эпоксидирования ГЭФ (опыт 3 в табл. 3).

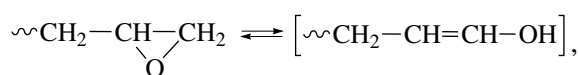
стекинг-взаимодействия. По-видимому, именно данное взаимодействие обуславливает выход атома P(1) из плоскости фосфазенового цикла.

Несмотря на существенно меньшее экранирование атома N(3) ароматическими циклами, атомы азота не участвуют в образовании укороченных контактов.

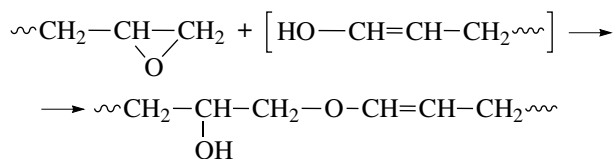
Анализ межмолекулярных взаимодействий в ГЭФ показал, что сольватная молекула хлористого метилена в кристалле образует симметричный укороченный бифуркатный контакт C–H...O типа (H...O 2.36–2.37 Å, C–H...O 130–135°, C...O 3.188(2)–3.226(2) Å).

В работах [3, 4, 8] приведены данные об эпоксидировании эвгенольных производных ГХФ *m*-хлорнадбензойной кислотой. Мы провели эпоксидирование выделенного нами кристаллического ГХФ указанной надкислотой в условиях, приведенных в работе [8]. Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР ^1H полученного вязкого светло-коричневого продукта, как и в работе [8], полностью соответствуют предполагаемой формуле гексаэпоксидного производного (рис. 1б). Однако содержание эпоксидных групп в полученных олигомерах было существенно ниже вычисленного для гексаэпоксидного производного ГЭФ (табл. 3). При этом повысить эпоксидное число не удалось даже при использовании катализатора – паравольфрамата аммония. При эпоксидировании ГЭФ надуксусной кислотой содержание эпоксидных групп возрастает до 20.1, но остается ниже вычисленного (21.3). В данном случае наличие катализатора понижает как выход олигомера, так и содержание в нем эпоксидных групп.

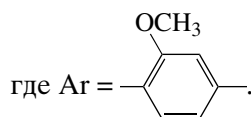
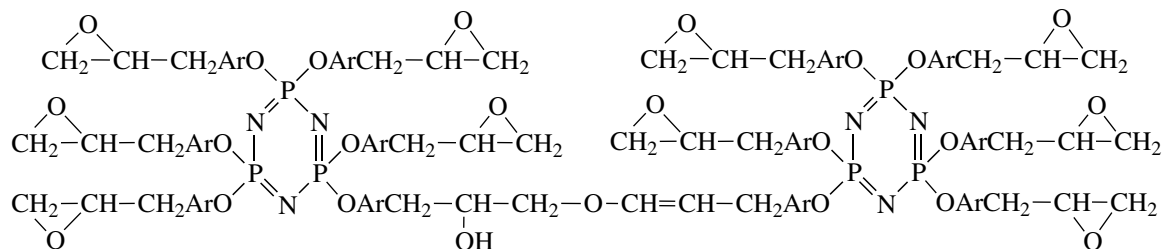
Как показало рассмотрение MALDI-TOF масс-спектра продукта 3 в табл. 3 (рис. 2), в нем содержится два соединения с $m/z = 1211$ и 2422. Первое соответствует искомому гексаэпоксипроизводному ГЭФ, а второе – его димеру. Учитывая способность эпоксидных групп к энолизации



можно допустить взаимодействие энольной формы с эпоксидной группой собственной или другой молекулы [13]:



При внутримолекулярном протекании данной реакции ММ продукта не должна изменяться, будет понижаться только эпоксидное число. Но на масс-спектре продукта эпоксидирования четко проявляется димер с удвоенной ММ. Поэтому с большой долей вероятности ему можно приписать формулу



Отсутствие на спектрах ЯМР ¹H димера сигналов протонов групп $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$ обусловлено их относительно малым содержанием: на 60 атомов водорода в эпокси-группах димера приходится всего один протон в группе $-\text{C}-\text{OH}$ и два – в группе $-\text{CH}=\text{CH}-$. Поскольку по данным масс-спектрологии продукт опыта 3 в табл. 3 содержит только два соединения и имеет эпоксидное число 20.1, легко рассчитать содержание гексаэпоксидного производного (эпоксидное число 21.30) и димера (эпоксидное число 17.75): содержание последнего в смеси составляет около 30 %.

Авторы выражают благодарность В.Г. Заикину за помощь в снятии масс-спектров и А.Г. Гроздову за дискуссию и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gleria M., De Jaeger R. // J. Inorg. Organomet. Polymers. 2001. V. 11. № 1. P. 1.
- Inoue K., Itaya T. // Chem. Soc. Jpn. 2001. V. 74. № 8. P. 1381.
- Gleria M., Po R., Giannotto G., Fiacco L., Bertani R., Fambri L., La Mantia F.P., Scaffaro R. // Macromol. Symp. 2003. V. 196. P. 249.
- Eur. pat 0313863. 1989.
- Popova G., Kireev V., Spysyn A., Ihara H., Shcherbina M., Chvalun S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. V. 390. № 1. P. 91.
- Ванцян М.А., Бобров М.Ф., Попова Г.В., Киреев В.В., Церельсон В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 533.
- Alekperov D., Shirosaki T., Sahurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H. // Polym. J. 2003. V. 35. № 5. P. 417.
- Bertani R., Boscobo-Boscoletto A., Dencheva N., Chedini E., Gleria M., La Mantia F., Pace G., Pannochia P., Sassi A., Scaffaro R., Venzo A. // Designed Monomers and Polymers. 2003. V. 6. № 3. P. 245.
- Живухин С.М., Киреев В.В., Колесников Г.С., Попилин В.П., Филиппов Е.А. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. № 4. С. 1051.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд.-во иностр. лит., 1958.
- Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
- Олок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976.
- Ли Х., Невил К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. М.: Энергия, 1973.

Epoxy Oligomers Based on Eugenol Cyclotriphosphazene Derivatives

V. V. Kireev^a, N. S. Bredov^a, Yu. V. Bilichenko^a, K. A. Lysenko^b,
R. S. Borisov^c, and V. P. Chuev^d

^a *Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

^b *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^c *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

^d *ZAO VladMiVa,
ul. Michurina 39a, Belgorod, 308002, Russia
e-mail: kireev@muctr.edu.ru*

Abstract—The molecular structure of hexakis(4-allyl-2-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene has been studied by the X-ray analysis. The nonplanar character of a phosphazene cycle is established, and the bond lengths P–N and valence angles N–P–N are shown to change in narrow ranges (1.5771–1.5894 Å and 117.80°–118.37°, respectively). During epoxidation of hexakis(4-allyl-2-methoxyphenoxy)cyclophosphazene by *m*-chloroperbenzoic acid or peracetic acid, in addition to hexaepoxy derivatives, a partial intermolecular dimerization of epoxy groups takes place and the corresponding dimer is formed.

УДК 541.64.547.83

ПОЛИАМИНОКИСЛОТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ¹

© 2008 г. М. А. Ванцян*, Д. А. Алекперов*, Н. Ihara**, Г. В. Попова*, В. В. Киреев*

*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

***Kumamoto University*
Kumamoto 850-8555, Japan

Поступила в редакцию 26.09.2007 г.

Принята в печать 24.01.2008 г.

С использованием гексакис-(4-аминофенокси)циклотрифосфазена и 1-пиренбутановой кислоты получены и идентифицированы полиаминокислоты с центральным трифосфазеновым циклом и периферийным пиреновым фрагментом. Введение люминофора привело к образованию высокоупорядоченных структур, содержащих фрагменты по три α -спирали в *транс*-положении относительно фосфазенового цикла. Характер люминесцентных спектров позволяет предположить наличие пиреновых димеров, что может быть связано с межмолекулярной агрегацией пептидных цепей с концевыми хромофорными группами. Методом ДСК для таких соединений выявлено стеклование, обусловленное “размораживанием” подвижности боковых цепей, и установлено изменение типа спирали полиаминокислотных фрагментов.

В последние годы интенсивно развиваются исследования по синтезу и изучению соединений с откликом на действие внешних факторов, в частности, различные типы облучения – УФ, ИК, лазерное и другие. Люминесцентные метки представляют большой интерес при использовании их в устройствах молекулярной электроники, а также медицине как для диагностики, так и для лечения [1, 2]. Актуальной задачей является также разработка светоиспускающих материалов с переменной управляемой люминесценцией на основе мультифункциональных соединений, способных к самоорганизации и функционированию в супрамолекулярной фазе, например, в виде жидкого кристалла, органогеля или мультислоев [3, 4]. Производные циклофосфазенов в силу своей полифункциональности, биodeградируемости, способности к стекинг-взаимодействию представляют собой уникальные объекты для получения новых “строительных блоков”, пригодных в синтезе разнообразных целевых мультифункциональных адаптивных систем [5, 6].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, Программа “Развитие научного потенциала высшей школы” (подпрограмма 2.2.2).

E-mail: galina@muctr.edu.ru (Попова Галина Викторовна).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

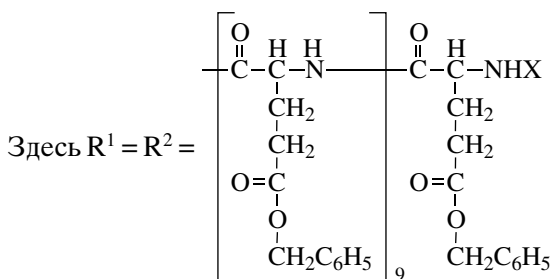
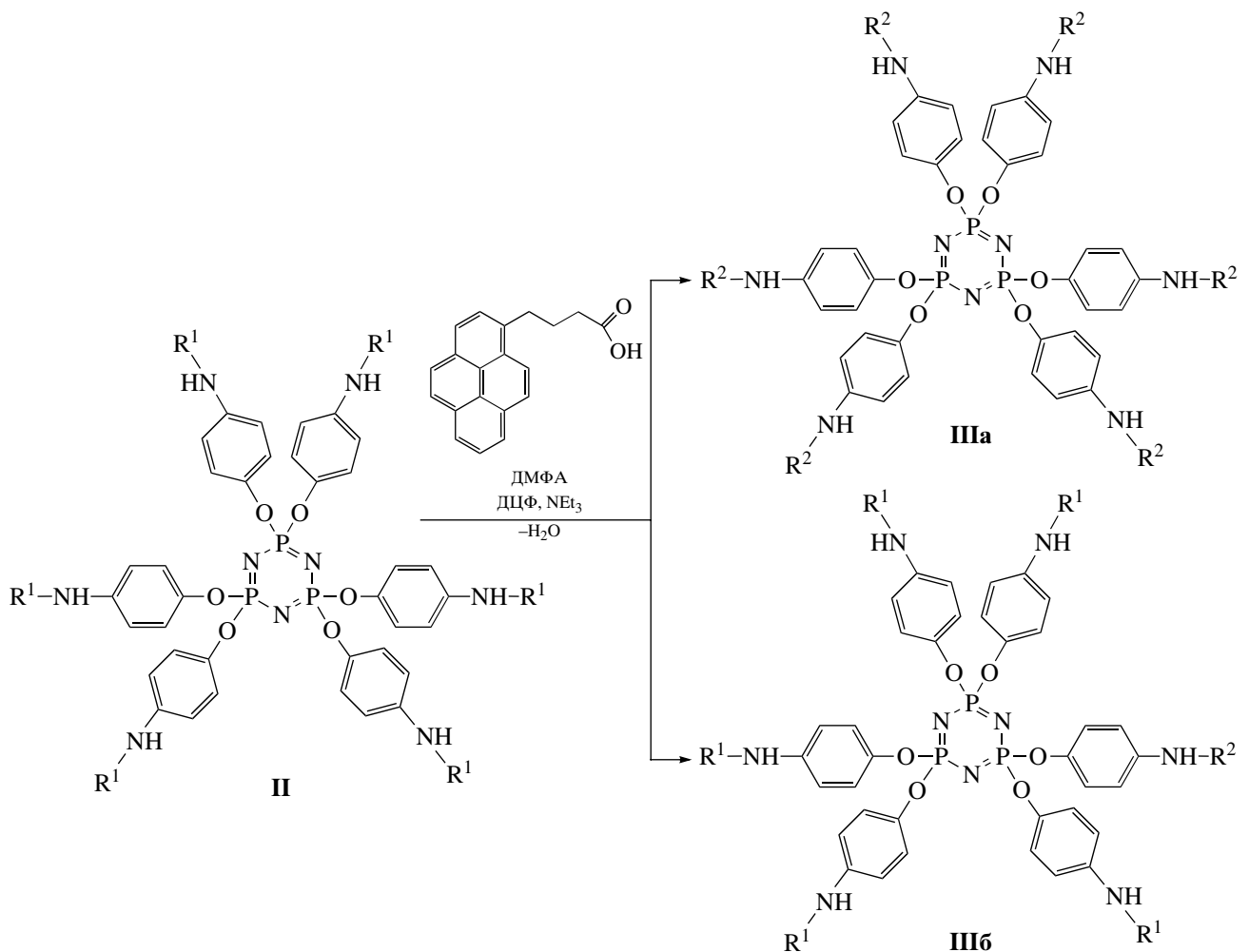
Продолжая ранее начатые исследования по темплатному синтезу (синтезу по шаблону) производных циклофосфазенов [7, 8], мы провели иммобилизацию пиренового хромофора на гексазамещенные циклотрифосфазены (ЦТФ). В качестве исходного соединения был выбран арил-аминозамещенный ЦТФ с функциональными аминогруппами в *пара*-положении бензольного кольца.

Органоциклофосфазен – гексакис-(4-аминофенокси)циклотрифосфазен (I) был использован для введения полиаминокислот, в данном случае полиглутамильных производных, содержащих люминесцентный фрагмент – остаток 1-пиренбутановой кислоты.

Ранее сообщали об иммобилизации полиглутаминовой кислоты на ЦТФ [7], что привело к высокоупорядоченной звездчатой структуре, в которой “лучи” полиглутаминовой кислоты, отходящие от центрального фосфазенового цикла, находятся в α -спиральной конформации [9]. Проведенные квантово-химические и структурные исследования подтвердили высокоупорядоченное состояние макромолекулы ЦТФ–ПАК [10]. Ин-

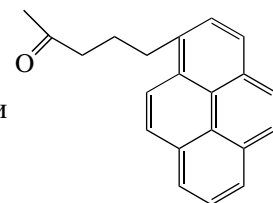
интересно было синтезировать подобные соединения с периферическими хромофорами, в данном случае люминесцентными фрагментами, и рассмотреть структурные особенности полученных гибридов. Известно, что полициклические люминесцентные способы к самоорганизации и стеклинг-взаимодействиям [11, 12], поэтому следовало ожидать образования организованных ансамблей при введении люминесцентных фрагментов в полиаминокислотные производные ЦТФ. Как правило, светочувствительные производные

полипептидов получают полимераналогичными превращениями боковых функциональных групп аминокислот [13, 14]. В настоящей работе, синтез ПАК, содержащей хромофор на конце цепи, можно было реализовать непосредственным раскрытием N-карбоксиянгидрида γ -эфира глутаминовой кислоты первичной аминогруппой циклофосфазенового производного с последующим связыванием амидной связью остатка 1-пиренбутановой кислоты с концевой аминогруппой ПАК по схеме, приведенной ниже.



цианофосфонат.

, где X = H (R^1) или



(R^2); ДЦФ – диэтил-

Полимеризацию N-карбоксиянгидрида γ -бензилглутамата (инициатор – *гексакис*-(4-аминофенокси)циклотрифосфазен) проводили при исходном соотношении мономер : инициатор = 70 : 1, M_w полученного продукта, определенная методом ГПХ, составляла 11600 (соединение II), ММР при этом достаточно узкое (не более 1.3). Введение 1-пиренбутановой кислоты осуществляли алкилфосфонатным методом при значительном избытке люминофора. Полученные ранее данные кругового дихроизма (КД) и ИК-спектроскопии показали, что присоединенные к ЦТФ полипептидные цепи находятся в α -спиральной конформации [9, 10]. В спектре КД наблюдали максимальное поглощение при 190 нм и два минимума при 208 и 220 нм, что указывает на образование правовращающих α -спиральных структур [7]. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения валентных колебаний Амид I (1652 см^{-1}) и Амид II (1548 см^{-1}), свидетельствующих о предпочтительной спиральной конформации. Эта конформация была доминирующей и в целевых соединениях (IIIa, IIIб) – продуктах конденсации 1-пиренбутановой кислоты с концевыми аминогруппами поли- γ -бензилглутаматов. Анализ кривых ГПХ позволяет предположить, что ММ полимеров в результате присоединения хромофора выросли (время выхода на хроматограмме уменьшилась). Кроме того, на хроматограмме наблюдалось уширение пика основного продукта.

Данные ИК-, ЯМР-спектров и спектров люминесценции не противоречат структуре ЦТФ–ПАК как с шестью, так и с одним остатком 1-пиренбутановой кислоты (соединения IIIa и IIIб).

Максимумы испускания при 374, 382 и 396 нм на эмиссионных кривых IIIa и IIIб соответствуют мономерным молекулам пирена. Однако наблюдаемый максимум в области 480 нм обусловлен так называемым эксимерным излучением, что позволяет предположить наличие пиреновых димеров. Поскольку отношение интенсивностей при 396 и 480 нм не менялось с изменением концентрации хромофора в пределах 0.1–2.0 ммоль/л, природа возникновения эксимерного излучения у соединения IIIa скорее связана с внутримолекулярными особенностями структуры, нежели с межмолекулярной агрегацией пептидных цепей с концевыми хромофорными группами, так как для образования эксимера пиреновые кольца должны находиться в параллельных плоскостях и

на расстоянии около 4–8 Å [15]. Полипептидные цепи, “растущие” от фосфазенового центра, могут собираться в своеобразные “пучки”, что приводит к достаточно плотному расположению концевых пиреновых групп. Косвенно на это указывает и наличие α -спиральной конформации, которая стабилизируется внутримолекулярным межцепным взаимодействием бензольных колец стеклинг-взаимодействием [16]. В случае соединения IIIб возникновение эксимерного излучения, возможно, связано с межмолекулярным взаимодействием цепей, содержащих пиреновый фрагмент.

Соединение IIIб дополнительно изучали методами РСА и ДСК. Дифрактограмма IIIб в больших углах ($q = 0.21\text{--}2.8\text{ \AA}^{-1}$, $q = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$) содержит ~18 узких рефлексов (рис. 1). Вместе с тем некоторые рефлексы оказываются как бы наложенными на аморфное гало в области от $q = 1.06\text{ \AA}^{-1}$ до $q = 2.45\text{ \AA}^{-1}$; это свидетельствует о том, что боковые заместители ПБГ-звеньев разупорядочены, в то время как основная пептидная цепь находится в α -спиральной конформации. Данная дифракционная картина не может быть отнесена к какой-либо из известных форм чистого ПБГ. Проведенный расчет структуры IIIб показал, что образуется триклинная элементарная ячейка с параметрами $a = 15.52\text{ \AA}$, $b = 16.32\text{ \AA}$, $c = 9.037\text{ \AA}$, $\alpha = 119.24^\circ$, $\beta = 92.64^\circ$, $\gamma = 89.21^\circ$. Подобное наблюдение соответствует литературным данным, согласно которым присоединение пиренового фрагмента к концевой группе полиаминокислотной цепи может приводить к образованию различных упорядоченных структур [17, 18].

ДСК-кривая соединения IIIб (рис. 2) отмечена двумя пиками. Первый пик (при 50°C), вероятно, отвечает переходу в мезофазу; пик около 100°C может отвечать превращению 7/2-спирали (в которой на два витка приходится семь мономерных звеньев) в спираль 18/5 (на 5 витков 18 звеньев). Около 20°C происходит стеклование, вызванное “размораживанием” подвижности боковых цепей, что характерно и для поли- γ -бензил- L - α -глутамата без фрагментов люминофора [19, 20].

Таким образом, соединения IIIa и IIIб, содержащие остатки 1-пиренбутановой кислоты, являются высокоорганизованными структурами. Вероятно, наибольшей упорядоченностью обладает ЦТФ–ПАК с шестью люминесцентными фраг-

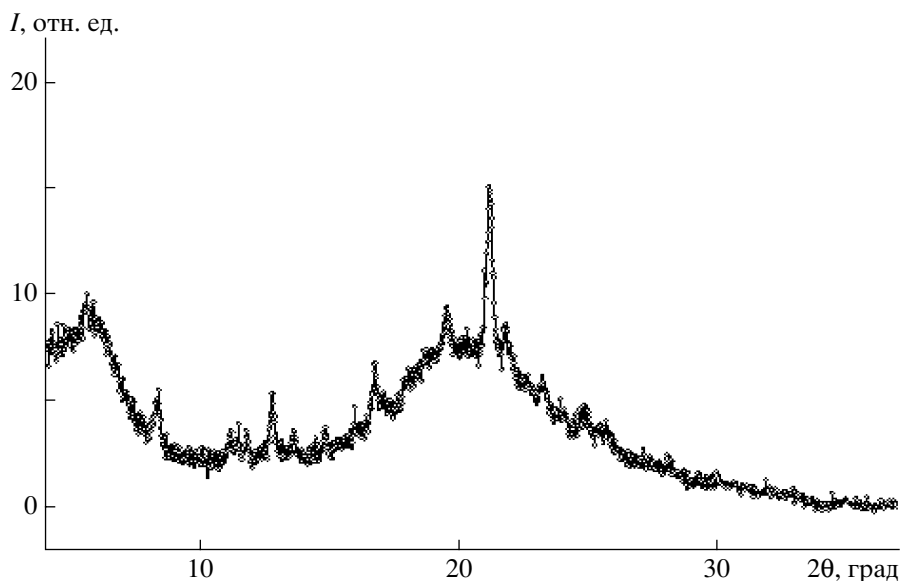


Рис. 1. Дифрактограмма соединения Шб.

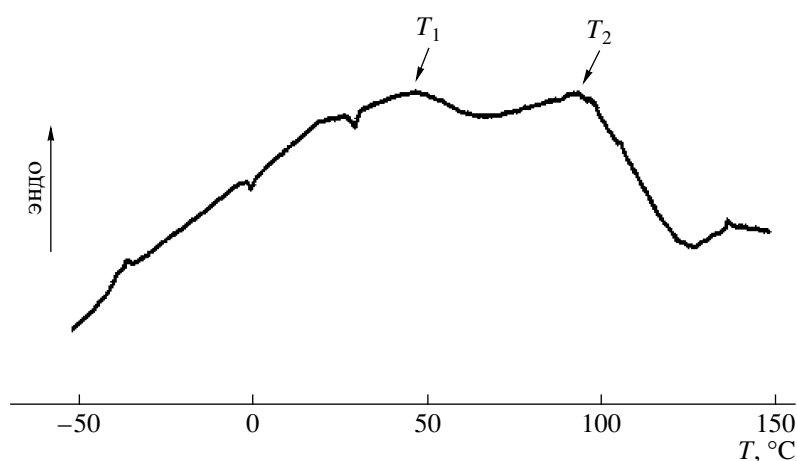


Рис. 2. ДСК-кривая соединения Шб. T_1 – температура перехода в мезофазу, T_2 – температура изменения типа спирали.

ментами, что делает его перспективным для последующего изучения ансамблей с переменной люминесценцией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексахлорциклотрифосфазен (“Aldrich”) дважды перекристаллизовали из *n*-гексана, $T_{пл} = 114^\circ\text{C}$. 4-Нитрофенол, гидрид натрия, диоксид платины (“Aldrich”), ДМФА (для пептидного синтеза), анилин (“Wako”), γ -бензиловый эфир *L*-глутаминовой кислоты, 1-аминопирен, 1-пиренбутановая кислота, этил-4-гидроксibenzoат (“Wako”), диэтилцианофосфонат (“Aldrich”) применяли без

дополнительной очистки. Тетрагидрофуран очищали обработкой бензофеноном и натрием и перегонкой над алюмогидридом лития. Диоксан высушивали едким калием, перегоняли над металлическим натрием.

Гексакис-(4-нитрофенокси)циклотрифосфазен получали по методу, предложенному Allcock [21]. Характеристики соединения: $T_{пл} = 263\text{--}265^\circ\text{C}$, ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6), δ_P , м.д.: 8.32 (с). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_H , м.д.: 8.15 и 7.30 (каждый d_{AB} , каждый 12H, аром.). ИК (KBr), cm^{-1} : 1590 (аром.), 1520 и 1350 (нитрогруппа); 1210, 1185 и 1160 (фосфазеновый цикл).

Соединение I синтезировали в соответствии с ранее описанной методикой [9]. После перекристаллизации из *o*-дихлорбензола получали соединение I в виде бесцветных пластинок с $T_{пл} = 171–173^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6), δ_p , м.д.: 11.07 (с). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ_H , м.д.: 6.44 и 6.54 (каждый d_{AB} , каждый 12H, аром.) и 4.92 (с, 12H, амина). ИК (KBr), cm^{-1} : 1625 (амино), 1508 (аром.), 1195, 1178 и 1165 (фосфазеновый цикл).

N-Карбоксиангидрид γ -бензил-L-глутамата (БГ-КА) получен фосгенированием γ -бензил-L-глутамата с использованием трифосгена в сухом ТГФ по методу Dorman [22], $T_{пл} = 97–98^{\circ}\text{C}$. ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_H , м.д.: 7.3–7.4 (м, 5H, аром.), 6.71 (с, 1H, NH), 5.14 (с, 2H, CH_2 -бензил), 4.40 (тр, 1H, CH), 2.61 (м, 2H, глутамат γ -C), 2.10–2.31 (м., 2H, глутамат β -C). ИК (KBr), cm^{-1} : 1859 (C=O, ангидридный), 1789 (C=O, ангидридный), 1730 (C=O, сложный эфир).

Соединение II получали следующим образом. Полимеризацию БГ-КА с соединением I в качестве инициатора проводили в растворе сухого ТГФ или ДМФА по методике [9].

Синтез соединения IIIа проводили так. К раствору 274 мг (0.016 ммоль) соединения II и 90 мг (0.3 ммоль) 1-пиренбутановой кислоты в 5 мл ДМФА, охлажденной до 0°C , прибавляли 30 мг (0.19 ммоль) диэтилцианофосфоната при перемешивании. Далее в реакционную смесь при охлаждении вводили 20 мг (0.19 ммоль) триэтиламина в 1 мл ДМФА и перемешивали при 0°C 4 ч, затем при комнатной температуре 36 ч. Реакционную массу переосаждали из воды, осадок промывали 10%-ным раствором лимонной кислоты, водой и метанолом последовательно, выход 75%. Аналогично получали соединение IIIб, при этом мольное соотношение концевых аминогрупп I и пиренбутановой кислоты равно 1 : 1.1. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ_H , м.д.: 7.95–8.25 (аром., пирен), 7.90 (с, 1H, NH), 7.11–7.39 (м, 5H, аром.), 5.16 (с, 2H, CH_2 -бензил), 4.63 (тр, 1H, CH), 2.45 (м, 2H, глутамат γ -C), 2.18 и 1.94 (м., 2H, глутамат β -C). Спектр ИК (KBr), cm^{-1} : 1732 (C=O), 1652 (Амид I), 1548 (Амид II). Молекулярная масса соединения IIIа $M_w = 13600$, IIIб – 11900 (ГПХ).

Хроматографический контроль однородности химических соединений осуществляли на пластинках “Silufol UV-254”. Проявители: нингидрин, пары йода, УФ-облучение.

Спектры ЯМР записывали на приборе “Varian 400 МГц”, внутренний стандарт для спектров ЯМР ^1H тетраметилсилан, для спектров ЯМР ^{31}P – 0.485 М раствор трифенилфосфата в CDCl_3 . Измерение кругового дихроизма проводили в гексафторизопропанол на спектрополяриметре Jasco J-725 в кювете объемом 3 мл, длиной пути 1 см, со сканированием от 300 до 185 нм каждые 0.5 нм, в среднем 8 сканирований. ИК-Фурье спектры записывали на спектрометре FTIR-5M в таблетке с KBr и (или) в пленке из смеси гексафторизопропанол : хлороформ (1 : 1). Спектры люминесценции записывали на приборе EP-550A при длине волны возбуждения $\lambda = 337$ нм, источник излучения – азотный лазер. ММ находили методом ГПХ на высокоскоростном жидкостном хроматографе “Waters-600”, элюент – ДМФА при 30°C с адсорбентом TSK-gel-Super NMM, стандарт – ПС.

РСА выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение, изогнутый кварцевый монохроматор). Порошки запаивали в лавсановые пакеты, при этом толщина образца составляла 1.0–1.5 мм. Анализ соединений с помощью ДСК осуществляли на калориметре “Perkin-Elmer” (модель DSC-7) со скоростью нагревания/охлаждения 20 град/мин в области $-50\dots+130^{\circ}\text{C}$, навеска 5–6 мг. Температуру переходов определяли как максимумы соответствующих эндотермических пиков на кривой нагревания с точностью $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barry C.E. // Modern drug development. Infect. Diseases. 2003. V. 2. № 2. P. 137.
2. Deo S.K., Dourant S. // J. Analyt. Chem. 2001. V. 369. № 4. P. 258.
3. Malinsky J.E., Vienot J.G., Jabbour J.E. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 7. P. 3054.
4. Sun T.X., Jabbour J.E. // MRS Bull. 2002. V. 27. № 5. P. 309.
5. Advanced Macromolecules and Supramolecular Materials and Processes / Ed. by K.E. Geckeler. New York: Kluwer Acad. Plenum Publ., 2003.
6. Percec V. // Nature. 2002. V. 417. № 6890. P. 384.
7. Alekperov D., Shirotsaki T., Sakurai T., Popova G., Kireev V., Ihara H. // Polym. J. 2003. V. 35. № 5. P. 417.

8. *Popova G., Kireev V., Spitsyn A., Ihara H., Scherbina M., Chvalun S.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003. V. 390. № 1. P. 91.
9. *Попова Г.В., Алекперов Д.А., Sakurai T., Ihara H., Киреев В. В.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2006. Т. 48. № 8. С. 1514.
10. *Ванцян М.А., Бобров М.Ф., Попова Г.В., Киреев В.В., Цирельсон В.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 3. С. 533.
11. *Lee S., Chen B., Fredrickson D. C., DiSalvo F. J., Lobkovsky E., Adams J. A.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 7. P. 1420.
12. *Wang Y., Wang H., Liu Y., Di C., Sun Y., Wu W., Gui Yu G., Zhang D., Zhu D.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 40. P. 13058.
13. *Sisido S., Inai Y., Imanushi Y.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 6. P. 1665.
14. *Мáхер Халид, Елусеева Е.Н., Попова Г.В., Юдин С.Г.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1994. Т. 36. № 3. P. 515.
15. *Someharju P.* // *Chem. Phys. Lipids.* 2002. V. 116. № 1. P. 57.
16. *Higashi N., Koga T., Niwa N., Niwa M.* // *Chem. Commun.* 2000. V. 5. № 5. P. 361.
17. *Jones G., Vullev V.I.* // *Org. Lett.* 2001. V. 3. № 16. P. 2457.
18. *Jones G., Vullev V.I.* // *Org. Lett.* 2002. V. 4. № 23. P. 4001.
19. *Papadopoulos P., Floudas G., Klok H.-A., Schnell I., Pakula T.* // *Biomacromolecules.* 2004. V. 5. № 1. P. 81.
20. *Watanabe J., Uematsu I.* // *Polymer.* 1984. V. 25. № 12. P. 1711.
21. *Allcock H., Austin P., Rakowsky T.* // *Macromolecules.* 1981. V. 14. № 6. P. 1622.
22. *Dorman L.C., Shiang W.R., Meyers P.A.* // *Synth. Commun.* 1992. V. 22. № 22. P. 3257.

Poly(amino acid) Derivatives of Cyclotriphosphazene with Luminescent Fragments

M. A. Vantsyan^a, D. A. Alekperov^a, H. Ihara^b, G. V. Popova^a, and V. V. Kireev^a

^a *Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

^b *Kumamoto University, Kumamoto 850-8555, Japan*

e-mail: galina@muctr.edu.ru

Abstract—Poly(amino acid)s with the central triphosphazene cycle and the peripheral pyrene moiety were synthesized from hexakis(4-aminophenoxy)cyclotriphosphazene and 1-pyrenebutanoic acid and were characterized. The introduction of the luminophore resulted in the formation of highly ordered structures containing fragments with three α -helices in the trans position to the phosphazene cycle. The character of luminescence spectra suggests the presence of pyrene dimers, their appearance may be associated with the intermolecular aggregation of peptide chains with chromophore end groups. The DSC data revealed the glass transition due to the freezing-out of the mobility of side chains, as well as an alteration in the helix type of the poly(amino acid) fragments.

УДК 541.64:539.199:536.7

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ: ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА¹

© 2008 г. В. А. Марков*, ***, В. В. Василевская**, П. Г. Халатур**,
Г. тен Бринке***, А. Р. Хохлов*, **

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Department of Polymer Chemistry, Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen
9747 AG, Nijenborgh 4, Groningen, The Netherlands

Поступила в редакцию 27.03.2007 г.

Принята в печать 03.09.2007 г.

Методом компьютерного эксперимента исследован переход клубок–глобула в жесткоцепных амфифильных макромолекулах и построены фазовые диаграммы состояний таких макромолекул в переменных качестве растворителя–персистентная длина. Показано, что вид фазовой диаграммы существенно зависит от степени полимеризации макромолекулы. Относительно короткие амфифильные макромолекулы в области плохого растворителя всегда формируют сферическую глобулу, переход к которой в зависимости от жесткости цепи включает одну или две промежуточные конформации. Это соответственно дискообразная глобула, если сегмент Куна достаточно высок, ожерелье из сферических мицелл или дискообразная глобула в случае относительно гибких цепей. Фазовая диаграмма длинной жесткоцепной амфифильной цепи оказалась еще более сложной. Так, в области плохого растворителя в зависимости от жесткости цепи были выделены три характерные области: область цилиндрической глобулы без определенного порядка основной цепи, область цилиндрической глобулы с блоками с коллагеноподобным упорядочением цепи и область сосуществования коллагеноподобной и тороидальной глобул. В промежуточной переходной области в данном случае могут наблюдаться не только конформации ожерелья со сферическими мицеллами–бусинками, но и конформации ожерелья, где в каждой из бусинок полимерная цепь имеет коллагеноподобное упорядочение.

ВВЕДЕНИЕ

Жесткоцепными являются многие синтетические и биологические макромолекулы. К числу наиболее жестких природных макромолекул относится двойная спираль ДНК. Неудивительно, что жесткоцепные макромолекулы представляли и представляют предмет пристальных исследований в течение последних нескольких десятков лет [1–11].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Нидерландской организации по научным исследованиям (коды проектов 05-03-33077 и 047.011.2005.011), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН и Национального центра научных исследований Франции (CNRS).

E-mail: markov@polly.phys.msu.ru (Марков Владимир Александрович).

Одна из наиболее интересных особенностей жесткоцепных макромолекул – их способность формировать глобулы сложной формы. Так, известно, что двойная спираль ДНК сворачивается в тороидальную структуру *in vivo*, находясь внутри капсул бактериофагов, и *in vitro* при компактизации в растворах мультивалентных ионов и поверхностно активных веществ [12–21]. Тороидальная глобула формируется жесткими макромолекулами относительно небольшой длины и является промежуточным состоянием между клубком и сферической глобулой на зависимости конформационное состояние–качество растворителя [3, 4–10]. Другая необычная возможная форма глобул жесткоцепных макромолекул – стержнеобразная глобула, в которой цепь просто складывается не-

сколько раз сама на себя. Стержнеобразные глобулы сосуществуют с глобулами тороидальной формы [4–21].

Как правило, в теоретических работах и работах по компьютерному моделированию жесткоцепных макромолекул исследовали гомополимерные макромолекулы, обладающие персистентным или свободносочлененным механизмом гибкости [1–11].

Однако многие макромолекулы (в том числе одиночная нить ДНК и белки) являются амфифильными, в том смысле, что в каждом мономерном звене они содержат гидрофобные и гидрофильные группы. Дуальность звеньев обуславливает одновременное их сродство и несовместимость как с полярными, так и с неполярными растворителями. Такие макромолекулы, будучи помещены в смесь органического и несовместимого с ним неорганического растворителей, предпочитают размещаться не в одной из объемных фаз, а на их межфазной границе [22, 23]. Классификация мономерных звеньев с учетом этой особенности была предложена в работе [24], а простейшая теоретическая модель – в работе [25], где амфифильное звено представляли в виде гантели, состоящей из гидрофобной и гидрофильной бусинок. Компьютерное моделирование макромолекул, амфифильных на уровне отдельного звена, проводили в серии работ [25–28], в которых было показано, что амфифильность мономерного звена приводит к значительному усложнению и обогащению характера конформационных изменений по сравнению со случаем обычных гомополимерных макромолекул.

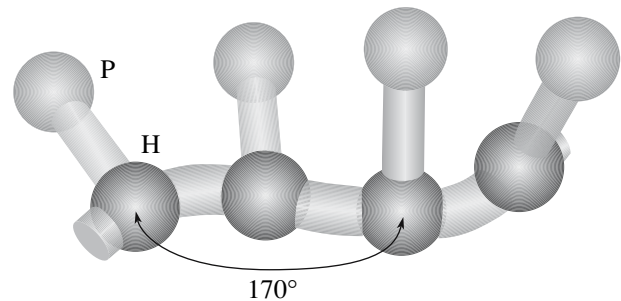
В работе [27] рассмотрены жесткоцепные амфифильные макромолекулы. Было обнаружено, что в таких макромолекулах реализуется огромное число разнообразных термодинамически стабильных конформаций. Это цилиндрические, тороидальные и коллагеноподобные глобулы, конформации типа внутримолекулярных бусинок-мицелл, связанных между собой нитью, подобно ожерелью. Количество возможных конформационных структур таких макромолекул значительно превышает число структур, наблюдаемых для обычных (не амфифильных) жесткоцепных макромолекул. Оказалось, что детали конформаций, которые наблюдаются как в одном, так и в другом случаях (тороидальная и

стержнеобразная (или цилиндрическая) глобула), существенно различны для гомополимерных и амфифильных жесткоцепных макромолекул.

В данной работе продолжены исследования конформационных свойств жесткоцепных амфифильных макромолекул. Были проведены компьютерные вычисления деталей разных конформационных структур и построена фазовая диаграмма состояний таких макромолекул в переменных качество растворителя–персистентная длина.

МОДЕЛЬ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схематическое представление модели полимера приведено ниже.



Каждое амфифильное мономерное звено – это “гантелька”, состоящая из Н и Р бусинок, связанных жесткой связью фиксированной длины. “Гантельки” формируют амфифильную полимерную цепь длиной N с основной цепью из гидрофобных бусинок Н и привесками из гидрофильных бусинок Р. Основная цепь из бусинок Н является полугибкой с предпочтительным углом θ_0 между последовательными по цепи векторами связи.

Временную эволюцию системы находили посредством решения системы уравнений Ньютона методом молекулярной динамики [29, 30]. Длину связи в данной макромолекуле принимали равной единице ($b = 1.0$) и фиксировали при помощи алгоритма RATTLE [24].

Взаимодействия исключенного объема несвязанных бусинок задавали потенциалом отталкивания типа Леннарда–Джонса:

$$u_{ev} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq r_0 \\ 0, & r_{ij} > r_0 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между взаимодействующими центрами i и j , а $r_0 = 2^{1/6}$ – радиус обрезки потенциала. В уравнении (1) параметр ϵ определяет силу взаимодействия и контролирует энергетическую шкалу, а величина σ – характерные пространственные масштабы. Мы положили $\sigma = \epsilon = 1$ для всех попарных взаимодействий, и результаты, приведенные в данной работе, указаны в терминах этих величин.

Молекулы растворителя не были включены в вычисления явным образом, а представлены как континуальная среда. Для учета того, что раствор находится в контакте с внешним резервуаром, имеющим температуру T , уравнения движения были дополнены членом, описывающим трение, и слагаемым R_i ланжевеновского нескоррелированного шума.

Наводимые растворителем внутрицепные гидрофобно-гидрофильные взаимодействия были определены потенциалом типа Юкавы,

$$u_s(r_{ij}) = \frac{\epsilon_{ab}\sigma}{r_{ij}} f(r_{ij}, r_c) h(r_c - r_{ij}), \quad (2)$$

где $f(r_{ij}, r_c) = \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 \right]^2$ – экранирующая функция; $r_c = 4\sigma$ – радиус экранировки этих взаимодействий; $h(r)$ – функция Хевисайда; параметры ϵ_{ab} ($= \epsilon_{HH}, \epsilon_{PP}, \epsilon_{HP}$) задают амплитуды взаимодействий между бусинками соответствующих типов.

Потенциал (2) описывает опосредованные растворителем короткодействующие гидрофобно-гидрофильные взаимодействия. При $\epsilon_{\alpha\beta} = 0$ между звеньями нет никаких дополнительных взаимодействий (отталкивания или притяжения), кроме взаимодействий исключенного объема, задаваемых потенциалом (1).

В проведенных компьютерных экспериментах было положено $\epsilon_{PP} = 0$, $\epsilon_{HP} = 3$, значение параметра ϵ_{HH} было меньше нуля и изменялось в ходе эксперимента. Ненулевое (положительное) значение параметра ϵ_{HP} означает, что эти группы отталкиваются. Отрицательное значение параметра ϵ_{HH} обуславливает возникновение притяжения между гидрофобными группами. Поведение полимерной цепи в селективном растворителе (хорошем – для гидрофильных Н групп, и

плохом – для гидрофобных Р) моделировали варьированием параметра ϵ_{HH} .

Жесткость в полимерных цепях задавали введением дополнительного потенциала взаимодействия между последовательными вдоль цепи звеньями:

$$U(\theta) = \epsilon_{st}(\theta - \theta_0)^2$$

Здесь ϵ_{st} – параметр жесткости, θ – угол между последовательными по цепи векторами связи, θ_0 – угол предпочтительного направления, который в настоящей работе принят равным 170° .

Жесткость цепи характеризовали длиной сегмента Куна L_K , которую определяли расчетом радиуса инерции эквивалентных цепей без взаимодействий исключенного объема при различных значениях параметра жесткости ϵ_{st} (подробно процедура вычислений описана в работе [27]).

Расчеты проводили при $N = 64, 128, 256$ и $L_K = 2.9, 8.2, 13.9, 19.6, 24.2, 29.2$ (соответственно для параметров жесткости $\epsilon_{st} = 0, 2, 4, 6, 8, 10$ ϵ/rad^2). Качество растворителя изменяли путем варьирования энергетического параметра ϵ_{HH} в пределах $-5.5 \dots -0.5$. В процессе расчетов использовали метод отжига. Величину параметра ϵ_{HH} при расчетах меняли не более, чем на $\Delta\epsilon_{HH} = -0.5$, причем эти изменения осуществляли постепенно в течение 5×10^6 временных шагов, затем система уравновешивалась в течение 5×10^6 временных шагов, после чего проводили измерения для каждой конформации. Для получения точных значений квадратичного радиуса инерции R_g^2 и других параметров системы счет вели в течение промежутка времени, значительно превышающего время флуктуации, и проводили несколько независимых экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Основным параметром оценки размеров макромолекулы при описании ее компактизации является среднеквадратичный радиус инерции цепи R_g^2 . Полученные зависимости R_g^2 от энергии взаимодействия ϵ_{HH} для макромолекул с различными значениями сегмента Куна L_K и степени полимеризации N суммированы на рис. 1 и 2.

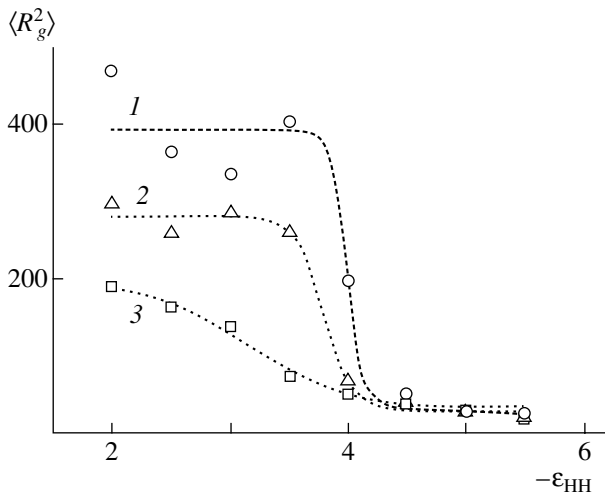


Рис. 1. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 макромолекулы от качества растворителя ϵ_{HH} для макромолекулы, содержащей $N = 128$ звеньев, и значений сегмента Куна $L_K = 29.2$ (1), 19.2 (2) и 2.9 (3).

На рис. 1 приведены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 от энергии взаимодействия ϵ_{HH} для цепей с различными значениями сегмента Куна L_K , содержащих одинаковое число ($N = 128$) мономерных звеньев.

При малых значениях параметра взаимодействия $-\epsilon_{HH}$ макромолекула находится в клубковом состоянии. В этой области среднеквадратичный радиус инерции R_g^2 макромолекулы тем выше, чем больше ее жесткость, т.е. значение сегмента Куна L_K . По мере ухудшения качества растворителя (увеличения параметра $-\epsilon_{HH}$) макромолекула претерпевает переход клубок-глобула. В случае относительно гибких цепей ($L_K = 2.9$) переход клубок-глобула осуществляется плавно, как фазовый переход второго рода (рис. 1, кривая 1). Резкость перехода растет, а сам он сдвигается в область больших значений $-\epsilon_{HH}$ по мере увеличения жесткости цепи (рис. 1, кривые 2, 3). Такое поведение согласуется с теоретическими и экспериментальными представлениями о влиянии жесткости на свойства перехода клубок-глобула обычных, не амфифильных жесткоцепных макромолекул [31].

Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 от энергии притяжения гидрофобных

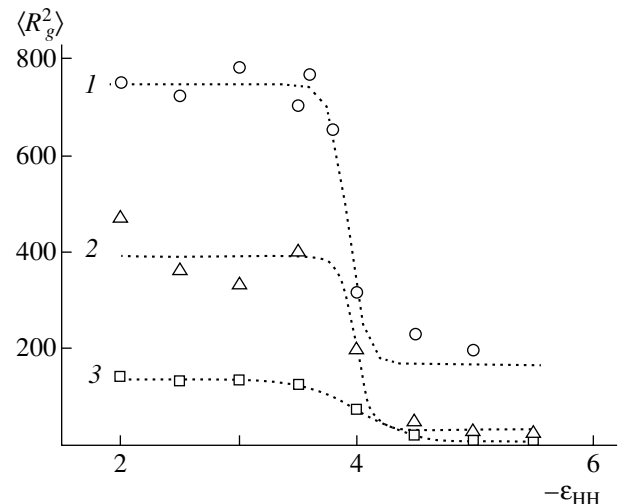


Рис. 2. Зависимости квадратичного радиуса инерции R_g^2 цепи от качества растворителя ϵ_{HH} для $L_K = 29.2$ и различной степени полимеризации цепи $N = 256$ (1), 128 (2) и 64 (3).

звеньев $-\epsilon_{HH}$ для достаточно жестких ($L_K = 29.2$) цепей различной длины N представлены на рис. 2. Видно, что с увеличением степени полимеризации среднеквадратичный радиус инерции R_g^2 растет как для клубка, так и для глобулярного состояния макромолекулы, точка перехода клубок-глобула смещается в сторону меньших энергий, а резкость перехода увеличивается. Эти результаты также согласуются с общепринятыми представлениями о влиянии жесткости на переход клубок-глобула в макромолекулах [31].

На рис. 3 представлены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 макромолекулы, находящейся в клубковом и глобулярном состоянии, от степени полимеризации N . Видно, что скейлинговые зависимости ($R_g^2 \sim N^{1.8}$ – для клубка и $R_g^2 \sim N^{1.8}$ – для глобулы) довольно сильные и отличаются от наблюдавшихся в случае обычных неамфифильных макромолекул. В первом случае вследствие высокой жесткости (и соответственно небольшого числа сегментов Куна: $N/L_K \sim 500/29.2 \sim 17$), а также дополнительного, вызванного отталкивательными взаимодействиями между гидрофильными группами набухания, по-видимому, не достигается асимптотический по числу звеньев N предел, при котором для клубка

в хорошем растворителе $R_g^2 \sim N^{0.6}$. Близкая к линейной зависимость R_g от N ($R_g \sim N^{0.9}$) в глобулярном состоянии (напомним, что для обычных сферических глобул $R_g \sim N^{1/3}$) отражает факт формирования макромолекулой в глобулярном состоянии цилиндрических протяженных объектов. Отметим, что достаточно близкие к линейным зависимости среднеквадратичных радиусов инерции от степени полимеризации наблюдали для гибкоцепных амфифильных макромолекул [25] и регулярных сополимеров амфифильных и гидрофобных звеньев [26], формирующих в плохом растворителе глобулы цилиндрической формы.

Образование цилиндрической по форме глобулы характерно для длинных макромолекул, состоящих из амфифильных звеньев, именно в силу дуального строения их звена. Изменение формы глобулы со сферической на цилиндрическую выгодно при таком строении звена, поскольку приводит к значительному увеличению поверхности глобулы, что позволяет звеньям максимально экспонировать в растворитель гидрофильные части, сохраняя при этом гидрофобные внутри глобулы в тесном контакте между собой.

Проведенный анализ показал [27], что упаковка цепи в цилиндрических глобулах глобная в том смысле, что основная цепь заполняет последовательно части (блобы) цилиндрической глобулы, при этом внутри каждого блока цепь несколько раз меняет направление, а участки цепи, принадлежащие различным блокам, практически не пересекаются.

По мере увеличения жесткости цепи длина цилиндрической глобулы практически не изменяется, форма блока становится протяженной и общее число блоков уменьшается (детали см. в работе [27]). При относительно высокой жесткости различные ветви цепи в блоке переплетаются. Такие блобы были названы коллагеноподобными. И, наконец, еще более жесткая полимерная цепь формирует коллагеноподобную глобулу (по сути это предельный случай цилиндрической глобулы, состоящей из одного блока), в которой цепь несколько раз складывается на себя и участки цепи переплетаются подобно тому, как это наблюдается в случае цепей коллагена.

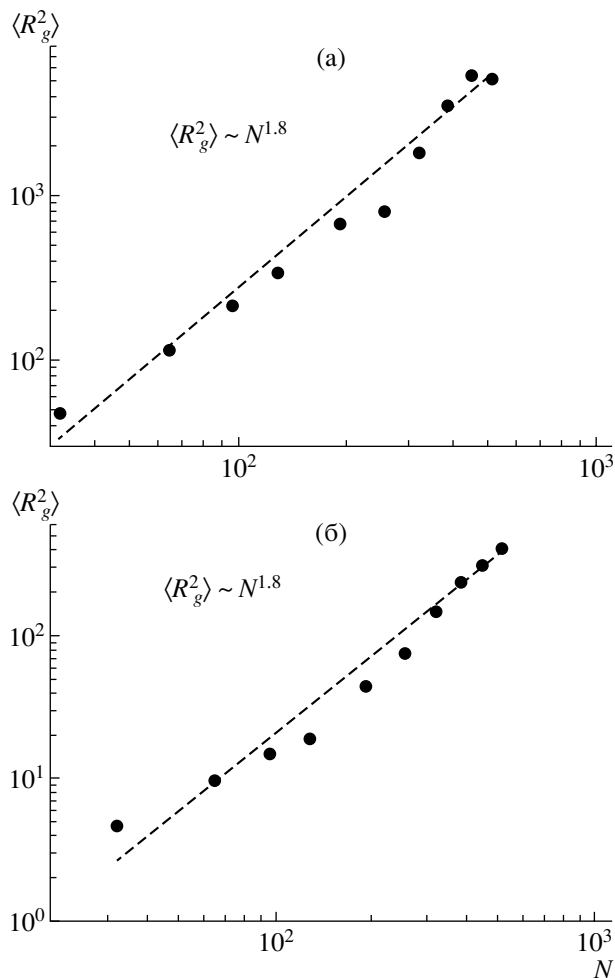


Рис. 3. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 макромолекулы, находящейся в клубковом (а) и глобулярном состоянии цилиндрической глобулы (б), от степени полимеризации N при $L_K = 29.2$. $\epsilon_{HH} = 3.5$ (а) и 5.5 (б).

Другие возможные формы глобул, формируемые жесткоцепными макромолекулами, – это тороидальная глобула и тонкая, практически бислойная, дискообразная глобула. На рис. 4 представлены мгновенные снимки характерных глобул жесткоцепных амфифильных макромолекул.

Визуальный анализ и оценка расстояний между последовательными по цепи звеньями (подробно см. работу [27]) показали, что при низкой жесткости высокомолекулярная амфифильная макромолекула всегда принимает форму цилиндра с блобным характером упаковки остова (рис. 4а), при более высокой – форму цилиндрической глобулы с коллагеноподобными блобами

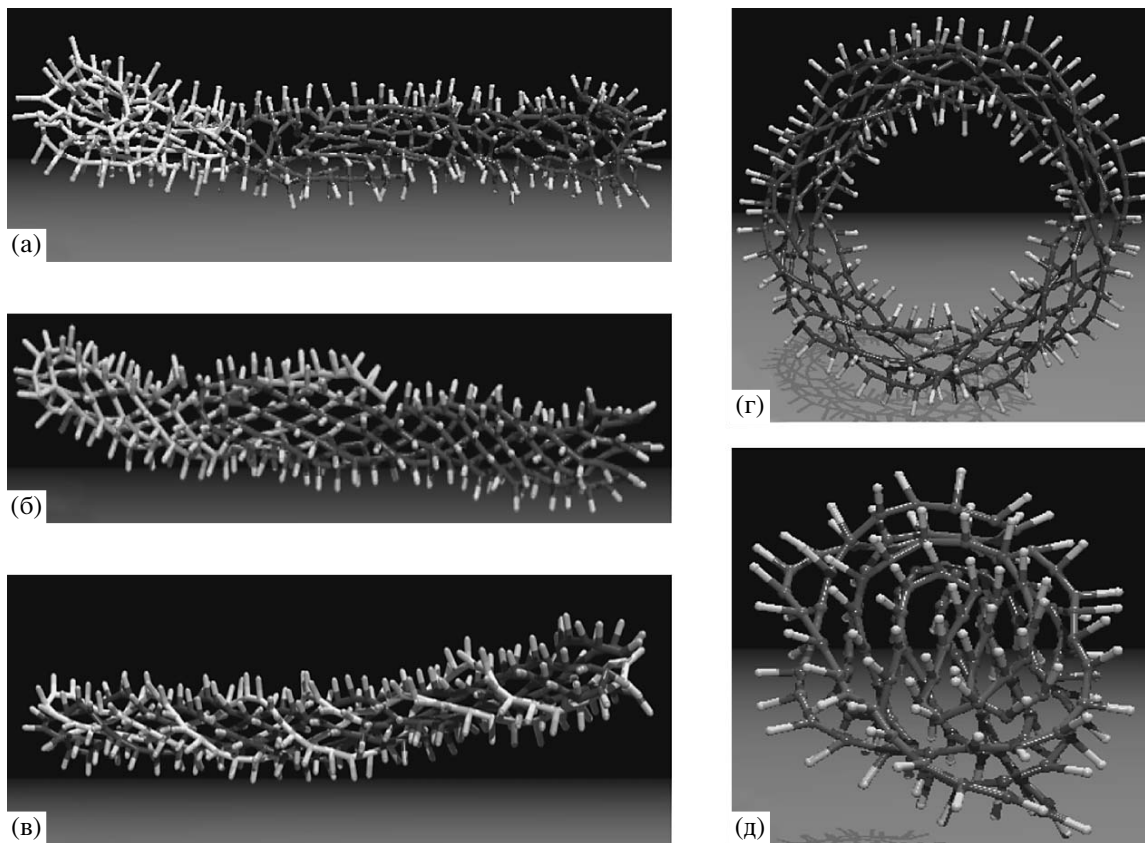


Рис. 4. Характерные конформации жесткоцепных макромолекул в плохом растворителе ($\epsilon_{\text{HH}} = -5.5$): а – цилиндрическая глобула с неупорядоченными блоками ($N = 256, L_{\text{K}} = 6$); б – цилиндрическая глобула с коллагеноподобными блоками ($N = 256, L_{\text{K}} = 19.2$); в – коллагеноподобная глобула ($N = 256, L_{\text{K}} = 29.2$); г – тороидальная глобула ($N = 256, L_{\text{K}} = 29.2$); д – дискообразная глобула ($N = 128, L_{\text{K}} = 29.2$).

(рис. 4б). При высокой жесткости (L_{K}) в глобулярном состоянии сосуществуют коллагеноподобная (рис. 4в), тороидальная (рис. 4г) и дискообразная (рис. 4д) глобулы. Последняя наблюдалась только для цепи из 128 звеньев. Жесткие макромолекулы, состоящие из 256 звеньев, формировали только коллагеноподобную и тороидальную глобулы, причем вероятности образования той или иной конформации приблизительно равны. Для цепи, состоящей из $N = 256$ звеньев с сегментом Куна $L_{\text{K}} = 29.2$, было проведено 23 независимых эксперимента, из них 11 раз цепь приняла конформацию коллагеноподобной глобулы и 12 раз – глобулы тороидальной. На зависимостях $R_g^2(\epsilon_{\text{HH}})$ (рис. 1, кривые 2, 3) приведены усредненные по всем экспериментам и всем возможным конформациям значения среднеквадратичного радиуса инерции R_g^2 .

Зависимости факторов формы k_1 и k_2 от качества растворителя для жесткой ($L_{\text{K}} = 29.2$) макромолекулы из 256 звеньев приведены на рис. 5. Величины k_1 и k_2 ($k_1 \leq k_2$) определяются отношениями компонентов тензора инерции, приведенного к диагональному виду (подробнее о процедуре вычисления k_1 и k_2 см. работу [25]), и их соотношение позволяет судить о форме макромолекулы. Так, для сферы $k_1 = k_2 = 1$, для бесконечного цилиндра $k_1 \rightarrow 0, k_2 = 1$, для диска с нулевой толщиной $k_1 = k_2 \rightarrow 0.5$. На этом рисунке показаны также зависимости факторов формы k_1 и k_2 для различного перехода клубок–глобула, а именно, когда он завершается формированием коллагеноподобной и тороидальной структуры. Анализ факторов формы сопровождался визуальным анализом наблюдаемых конформаций, к которому мы обращаемся и при обсуждении графиков.

Видно, что при относительно небольших значениях $-\epsilon_{\text{HH}}$ ($-\epsilon_{\text{HH}} < 3.0$), когда макромолекула об-

разует клубок, зависимости k_1 и k_2 в обоих случаях практически одинаковы. В этой области форма макромолекулы близка к эллипсоиду вращения. По мере увеличения значения $-\epsilon_{\text{HH}}$, т.е. росте притяжения между гидрофобными группами остова, в макромолекуле появляется зародыш – центр формирования будущей глобулы. Морфология этого центра может быть различной, она определяется кинетическими причинами и определяет в свою очередь форму глобулы.

В первом случае, когда коллапс завершается формированием коллагеноподобной глобулы (рис. 5а), при энергии $\epsilon_{\text{HH}} \sim -3.5$ часть полимерной цепи складывается, переплетаясь с другой частью цепи, образуя, тем самым, зародыш коллагеноподобной конформации. По мере роста $-\epsilon_{\text{HH}}$ с этим участком цепи переплетаются другие части макромолекулы, а сам участок удлиняется. В результате при энергии $\epsilon_{\text{HH}} = -4.0$ образуется плотная коллагеноподобная глобула, состоящая из шести переплетенных между собой ветвей. Переход клубок–глобула в этом случае происходит в довольно узком интервале $\epsilon_{\text{HH}} = -3.5 \dots -4.0$. Действительно, видно (рис. 5а), что значения параметров k_1 и k_2 , а значит, форма глобулы практически не меняются в интервале энергии $\epsilon_{\text{HH}} = -4.0 \dots -5.5$.

Во втором случае, когда коллапс завершается образованием тороидальной глобулы (рис. 5б), при энергии $\epsilon_{\text{HH}} \sim -3.5$ возникает петля, которая при дальнейшем ухудшении качества растворителя увеличивается, при этом возрастает как в диаметре, так и количестве витков. В результате образуется тороидальная глобула. Окончательное формирование тороидальной глобулы занимает гораздо более широкую энергетическую область ($\epsilon_{\text{HH}} = -3.5 \dots -5.0$), чем формирование коллагеноподобной глобулы. В тороидальной глобуле отдельные ветви также переплетаются друг с другом. Однако степень зацепления таких тороидальных структур равна нулю, в том смысле, что при “растяжении” цепи в такой глобуле за концы в пределе образуется прямая, т.е. линия без узлов.

Визуальный анализ показал, что менее жесткие макромолекулы ($L_K = 2.9$ и 19.2), формирующие в плохом растворителе цилиндрические глобулы, при компактизации проходят через стадию ожерелья из мицеллоподобных бусинок. В случае относительно гибких макромолекул ($L_K = 2.9$) каждая из мицелл-бусинок имеет сферическую

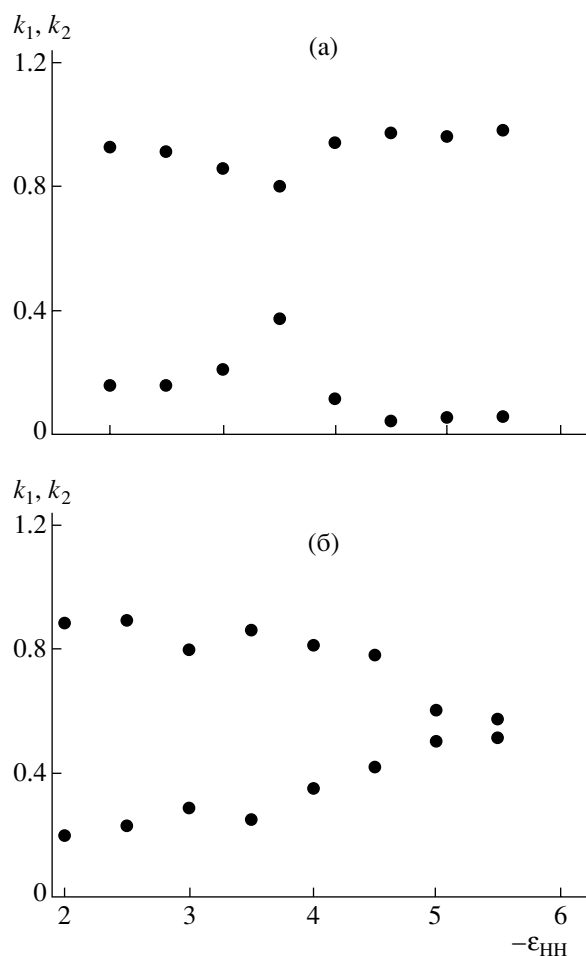


Рис. 5. Факторы формы k_1 и k_2 ($k_1 \leq k_2$) как функции качества растворителя для жесткой цепи ($L_K = 29.2$) степени полимеризации $N = 256$ для разных типов перехода клубок–глобула. а – коллагеноподобная глобула; б – тороидальная.

форму (рис. 5а). Более жесткие макромолекулы ($L_K = 19.2$) образуют ожерелье из коллагеноподобных мицелл, где части цепи, входящие в каждую из мицелл, переплетаются друг с другом (рис. 5б). Коллапс таких макромолекул завершается формированием цилиндрической глобулы, в которой характер укладки цепи блобный без определенного упорядочения цепи (рис. 4а) или с коллагеноподобным упорядочением цепи (рис. 5б) внутри блоба соответственно.

Результаты расчетов, визуального анализа и анализа формы макромолекулы суммированы на рис. 7 и 8, где представлены диаграммы состояний в переменных сегмент Куна макромолекулы L_K – энергия притяжения между гидрофобными звеньями $-\epsilon_{\text{HH}}$.

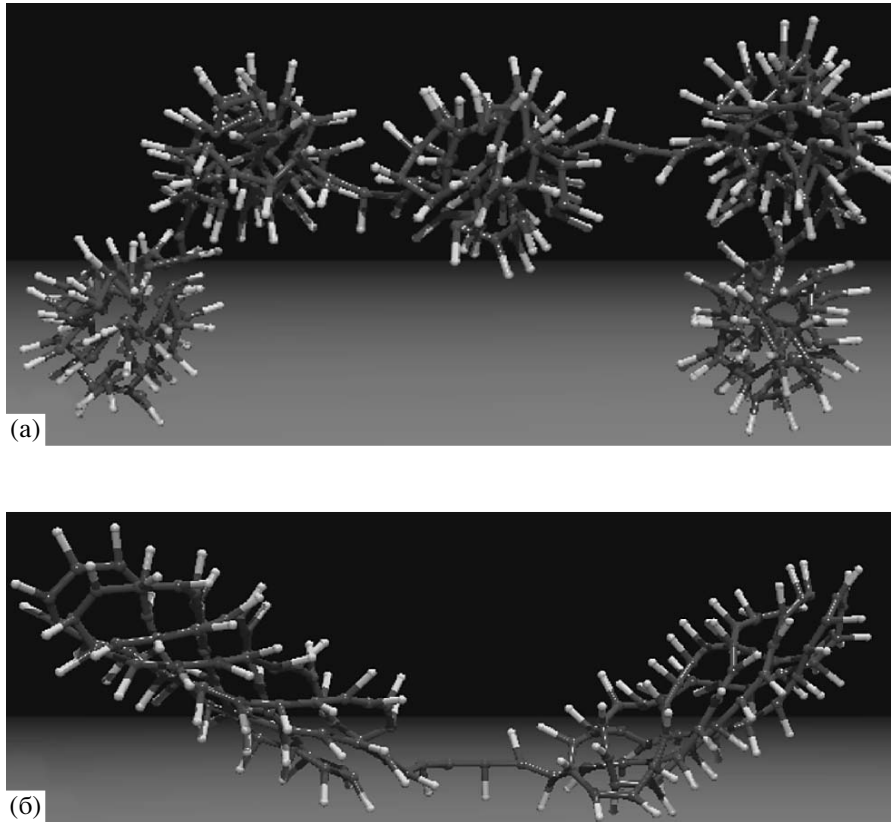


Рис. 6. Мгновенные снимки ожерелеподобных конформаций. а: $N = 256$, $L_K = 2.9$, $\epsilon_{HH} = 4.0$; б: $N = 128$, $L_K = 19.2$, $\epsilon_{HH} = 4.0$.

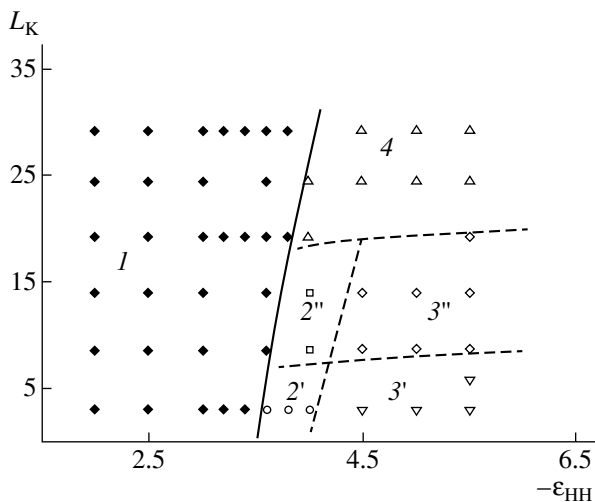


Рис. 7. Фазовая диаграмма высокомолекулярной амфифильной макромолекулы ($N = 256$). 1 – клубковое состояние, 2 – конформация ожерелья со сферическими ($2'$) и коллагеноподобными ($2''$) мицеллами-бусинками, 3 – цилиндрические глобулы с неупорядоченными ($3'$) и коллагеноподобными ($3''$) блоками, 4 – область сосуществования коллагеноподобных и торoidalных структур.

На рис. 7 показана диаграмма состояний для цепи из $N = 256$ звеньев. Граница между клубком и глобулярным состоянием (это граница между областью 1 и сосуществующими с ней областями 2 и 4) соединяет точки максимумов на зависимостях теплоемкости от энергии притяжения ϵ_{HH} (рис. 9). Чтобы найти границу между областями 2 и 3 (границы между конформациями ожерелья и цилиндрической глобулы), были рассчитаны средние размеры кластеров, и граница между областями была определена как совокупность точек, где средний размер кластера становится равным полному числу звеньев основной цепи. Границу между областями $3'$ и $3''$ (области цилиндрической глобулы с коллагеноподобным упорядочением основной цепи внутри блока и без него) находили визуально на основе мгновенных снимков конформаций и посредством анализа зависимостей расстояний между звеньями (детали в статье [27]).

С уменьшением длины цепи основная граница, разделяющая клубок и глобулу, смещается в сто-

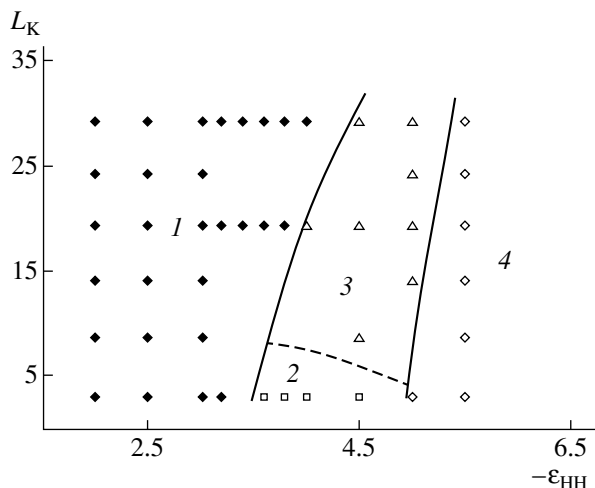


Рис. 8. Фазовая диаграмма низкомолекулярной амфифильной макромолекулы. $N = 64$. 1 – клубковое состояние, 2 – конформация ожерелья со сферическими блядами, 3 – коллагеноподобная глобула, 4 – сферическая глобула.

рону больших значений энергии притяжения гидрофобных звеньев. Граница между областями 2 и 3 остается неизменной для цепей со степенями полимеризации $N > 64$, а граница областей 2 и 4 смещается в сторону меньших значений жесткости цепи. Кроме того, в случае цепи из $N = 128$ звеньев в области 4 с коллагеноподобной и тороидальной глобулами сосуществует также дискообразная глобула.

При невысокой длине цепи ($N < 64$) в области плохого растворителя как гибкие, так и жесткие амфифильные макромолекулы формируют сферические глобулы (рис. 8). Здесь переход клубок–глобула жестких цепей включает три последовательные стадии: клубок–дискообразная глобула–сферическая глобула. В случае относительно невысоких значений сегмента Куна макромолекула при переходе клубок–глобула, кроме перечисленных выше стадий, проходит через стадию формирования ожерелья из сферических мицелл.

Таким образом, были построены диаграммы состояний амфифильных жесткоцепных макромолекул в переменных сегмент Куна–качество растворителя. Было показано, что вид диаграммы состояний существенно зависит от степени полимеризации макромолекулы. Так, относительно короткие амфифильные макромолекулы всегда в области плохого растворителя формируют сферическую глобулу. Форма глобулы длинного ам-

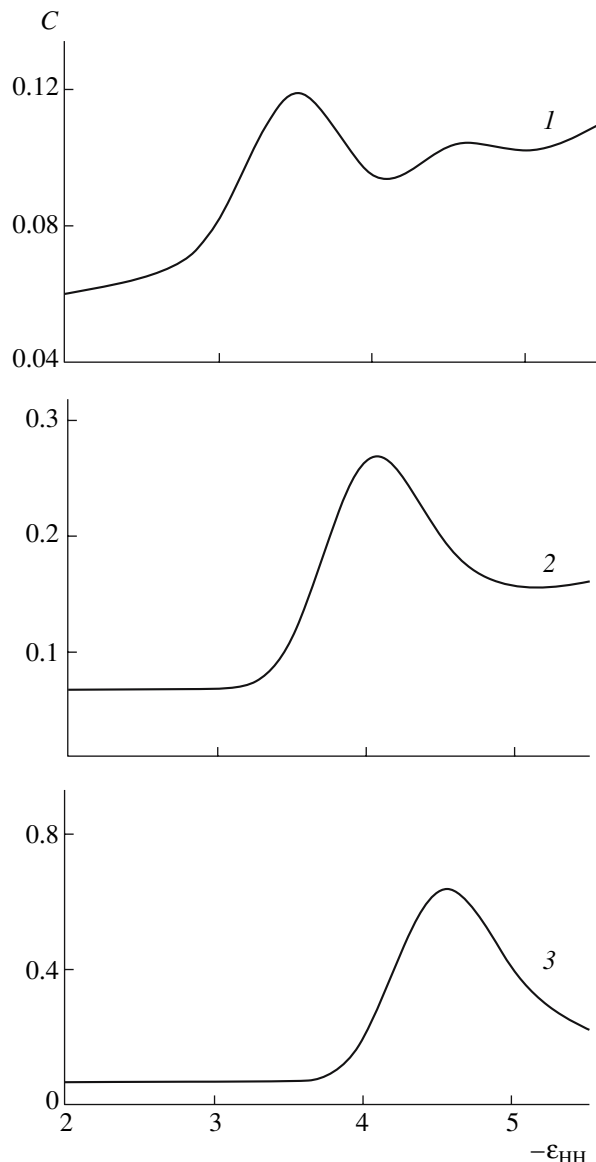


Рис. 9. Зависимость теплоемкости C полимерной цепи $N = 64$ от качества растворителя $-\epsilon_{HH}$ для макромолекул различной жесткости. $L_K = 2.9$ (1), 19.2 (2) и 29.2 (3).

фифильного полимера зависит как от жесткости цепи, так и от кинетических причин, по которым очень жесткие макромолекулы в глобулярном состоянии формируют сосуществующие коллагеноподобные, тороидальные, а также дискообразные глобулы. Отметим, тот факт, что вид фазовой диаграммы жесткоцепной макромолекулы зависит от ее длины, отмечался в ряде публикаций [3, 4], посвященных изучению гомополимерных макромолекул. Было показано, что при коллапсе жесткоцепная макромолекула проходит че-

рез следующие стадии: клубок–тороидальная глобула–сферическая глобула. При этом, чем выше степень полимеризации такой макромолекулы, тем уже область, в которой существует тороидальная глобула, так что в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ состояние тороидальной глобулы вообще не реализуется.

Фазовая диаграмма в случае амфифильных жесткоцепных макромолекул оказывается значительно более сложной. Так, сферическая глобула в таких макромолекулах образуется только для коротких и гибких цепей (при невысоких значениях степени полимеризации N и сегмента Куна L_K). При высоких степенях полимеризации даже гибкоцепные макромолекулы принимают цилиндрическую форму. Причиной формирования цилиндрических глобул является амфифильность каждого звена, в силу которой образуются структуры с большой поверхностью, позволяющей амфифильным звеньям расположиться на границе, так что гидрофобные части звена оказываются во внутренней части глобулы, а гидрофильные экспонируются в растворитель. Именно вследствие такого строения звена переход клубок–глобула в амфифильных макромолекулах происходит через стадию формирования ожерелья из мицеллярных структур. С ростом жесткости беспорядочная, с большим количеством изломов структура основной полимерной цепи становится энергетически невыгодной. В мицеллах-бусинках возникает коллагеноподобное упорядочение, когда полимерная цепь внутри каждой из бусинок несколько раз складывается и ветви переплетаются между собой. Упорядочение такого типа сохраняется внутри цилиндрической структуры, формируемой такой макромолекулой в плохом растворителе, поэтому можно говорить о блобном характере цилиндрических глобул в том смысле, что внутри них цепь последовательно, шаг за шагом, заполняет части объема, причем участки цепи каждого из блобов практически не пересекаются (подробней см. работу [27]). Блобы в таких структурах – протяженные, по мере роста жесткости цепи их размер (протяженность) увеличивается. Цилиндрическая глобула, содержащая один коллагеноподобный блоб с размером, равным ее контурной длине, была названа коллагеноподобной. Коллагеноподобные глобулы существуют с тороидальными (а иногда также и дискообразными), причем энергия всех трех со-

стояний приблизительно равна (разница в энергиях состояний составляет ~4%). По-видимому, существенные потери в энергии при резких изломах на краях коллагеноподобной глобулы компенсируются большим числом энергетических потерь небольших изгибов цепи, образующей тороидальную или дискообразную глобулы. Область сосуществования различных типов глобул (коллагеноподобной, тороидальной и дискообразной) наблюдается только для очень жестких полимерных цепей, причем переход клубок–глобула в этой части фазовой диаграммы происходит достаточно резко, без промежуточной фазы конформации ожерелья.

Интересно, что более короткие амфифильные макромолекулы при переходе клубок–сферическая глобула в зависимости от жесткости проходят через одну или две промежуточные стадии. Это дискообразная глобула в случае жестких коротких цепей и ожерелье из мицелл – дискообразная глобула, если короткая амфифильная цепь не является достаточно жесткой.

Таким образом, было показано, что жесткоцепные макромолекулы с амфифильными мономерными звеньями способны формировать большое количество разнообразных конформаций. Их диаграммы состояний сложны и зависят от деталей структуры и степени полимеризации цепи. Экспериментальные исследования такого рода систем до настоящего времени в данном контексте не проводились. Впрочем, следует отметить, что в литературе вообще практически отсутствуют систематические экспериментальные исследования закономерностей структурных преобразований жесткоцепных макромолекул в процессе перехода клубок–глобула. Насколько нам известно, к настоящему времени опубликована только одна статья [3], в которой была исследована зависимость формы глобулы двойной спирали ДНК от качества растворителя. В ней, собственно, и было подтверждено наше предсказание о том, что тороидальная глобула является промежуточным состоянием между клубком и сферической глобулой. Вероятно, двойная спираль ДНК является жесткой гомополимерной макромолекулой, способной формировать только сферические, тороидальные и стержнеобразные глобулы, в которых цепь ДНК несколько раз складывается на себя. Амфифильными и, по-видимому, относительно жесткими являются цепи ряда белков,

принимаящих участие в метаболизме ДНК и формирующих при этом тороидальную форму [32–35]. Можно ожидать, что все разнообразие структур, найденных в изложенных выше компьютерных экспериментах, может наблюдаться именно в случае этих или похожих белковых макромолекул. Все это делает исследования конформационных переходов в жесткоцепных амфифильных макромолекулах чрезвычайно важными и интересными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R. // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. № 3. P. 683.
2. Гросберг А.Ю. // Биофизика. 1979. V. 24. № 1. P. 32.
3. Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R., Kidoaki S., Yoshikawa K. // Biopolymers. 1997. V. 41. № 5. P. 51.
4. Ivanov V.A., Paul W., Binder K. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 13. P. 5659.
5. Ivanov V.A., Stukan M.R., Vasilevskaya V.V., Paul W., Binder K. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 8. P. 488.
6. Stukan M.R., Ivanov V.A., Grosberg A.Y., Paul W., Binder K. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 7. P. 3392.
7. Noguchi H., Yoshikawa K. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 278. № 3. P. 184.
8. Noguchi H., Yoshikawa K. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 12. P. 5070.
9. Kuznetsov Y.A., Timoshenko E.G., Dawson K.A. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 16. P. 7116.
10. Ubbink J., Odijk T. // Europhys. Lett. 1996. V. 33. № 5. P. 353.
11. Ubbink J., Odijk T. // Biophys. J. 1995. V. 68. № 1. P. 54.
12. Cooke I.R., Williams D.R. // Physica A. 2004. V. 339. № 1. P. 45.
13. Stevens M.J. // Biophys. J. 2001. V. 80. № 1. P. 130.
14. Cosule L.C., Schelmann J.A. // Nature. 1976. V. 259. № 5541. P. 333.
15. Evdokimov Yu.M., Platonov A.L., Tikhonenko A.S., Varshavsky Ya.M. // FEBS Letters. 1972. V. 23. № 2. P. 180.
16. Klimenko S., Tikhonenko T., Andreev V. // J. Mol. Biol. 1967. V. 23. № 3. P. 523.
17. Bloomfield V.A. // Curr. Opin. Struct. Biol. 1996. V. 6. № 3. P. 334.
18. Cerritelli M., Cheng N., Rosenberg A., McPherson C., Booy F., Steven A. // Cell. 1997. V. 91. № 2. P. 271.
19. Hud N.V. // Biophys. J. 1995. V. 69. № 4. P. 1355.
20. Hud N.V., Downing K.H. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2001. V. 98. № 26. P. 14925.
21. Marx K., Ruben G. // J. Biomol. Struct. Dyn. 1986. V. 4. № 1. P. 23.
22. Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Colloid Polym. Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 117.
23. Okhapkin I.M., Askadskii A.A., Markov V.A., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 284. № 6. P. 575.
24. Goldar A., Sikorav J.L. // Eur. Phys. E. 2004. V. 14. № 3. P. 211.
25. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 10103.
26. Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.
27. Vasilevskaya V.V., Markov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2006. V. 1. № 14. P. 124.
28. Ермилов В.А., Василевская В.В., Хохлов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. V. 49. № 1. P. 109.
29. Allen M.P., Tildesley D. // J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1990.
30. Andersen H.C. // J. Comput. Phys. 1983. V. 52. № 1. P. 24.
31. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Statistical Physics of Macromolecules. New York: American Institute of Physics, 1994.
32. Халатур П.Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. V. 22. № 9. P. 2050.
33. Халатур П.Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. V. 22. № 10. P. 2226.
34. Hingorani M.M., O'Donnell M. // Nature Reviews Molecular Cell Biology. 2000. V. 1. № 1. P. 22.
35. Hingorani M.M., O'Donnell M. // Current Biology. 1998. V. 8. № 1. P. 83.

Conformational Properties of Rigid-Chain Amphiphilic Macromolecules: The Phase Diagram

V. A. Markov^{a, c}, V. V. Vasilevskaya^b, P. G. Khalatur^b,
G. ten Brinke^c, and A. R. Khokhlov^{a, b}

^a Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^c Department of Polymer Chemistry, Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen,
Nijenborgh 4, Groningen, 9737 AG the Netherlands
e-mail: markov@polly.phys.msu.ru

Abstract—The coil–globule transition in rigid-chain amphiphilic macromolecules was studied by means of computer simulation, and the phase diagrams for such molecules in the solvent quality–persistence length coordinates were constructed. It was shown that the type of phase diagram depends to a substantial extent on the degree of polymerization of a macromolecule. Relatively short amphiphilic macromolecules in the poor-solvent region always form a spherical globule, with the transition to this globule involving one or two intermediate conformations. These are the disk globule if the Kuhn segment is relatively large and the string of spherical micelles or the disk globule in the case of relative flexible chains. The phase diagram of a long rodlike amphiphilic chain turned out to be even more complex. Namely, three characteristic regions were distinguished in the region of a poor solvent, depending on the chain rigidity: the region of a cylindrical globule without certain order in the main chain, the region of the cylindrical globule with blobs having the collagen ordering of the chain, and the region of coexistence of collagen-like and toroidal globules. In the intermediate transitional region, not only conformations of strings of spherical micelle beads but also the necklace conformations in which the polymer chain in each bead has collagen ordering can occur in this case.

УДК 541.64:532.72

СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНЕ¹

© 2008 г. А. Е. Чалых, В. К. Герасимов, А. А. Щербина,
Г. С. Кулагина, Р. Р. Хасбиуллин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31*

Поступила в редакцию 21.03.2007 г.

Принята в печать 31.08.2007 г.

Исследовано влияние ММ, термической предыстории, физического состояния и пространственных химических шивок полимера на процессы растворения и диффузии в системе ПВП–вода. Получены кинетические зависимости сорбции, которые соответствуют фииковскому либо псевдонормальному типу. В определенной концентрационной области сорбция сопровождается переходом системы в высокоэластическое состояние. В стеклообразном состоянии имеет место отрицательная концентрационная зависимость коэффициента диффузии, связанная с неравновесностью полимерного сорбента. Построены изотермы сорбции, которые имеют вид S-образных кривых. Установлено, что наибольшее влияние на сорбционные свойства полимерного сорбента оказывает его термическая предыстория. Изменение ММ не давало существенного эффекта, а наличие пространственных химических связей в ПВП проявлялось только в области высокоэластического состояния. Экспериментальные изотермы были представлены в соответствии с моделью двойной сорбции как суперпозиция двух изотерм, описываемых уравнениями Ленгмюра и Флори–Хаггинса. Для стеклообразного состояния полимерного сорбента оценена степень неравновесности. С учетом избыточного свободного объема проведен детальный термодинамический анализ изотерм – рассчитаны парные параметры взаимодействия и свободная энергия смешения. Исходя из гидратных вкладов и теории кластеризации, рассмотрено состояние воды в полимере.

В предыдущих работах [1–5] были исследованы термодиффузионные характеристики системы ПВП–вода: определены концентрационные и температурные зависимости коэффициентов взаимодиффузии и парциальных коэффициентов самодиффузии воды в растворах ПВП, найдены кажущиеся энергии активации, получена информация о механизме смешения компонентов. По результатам диффузионных измерений рассчитаны парные параметры взаимодействия ПВП с водой χ . Независимым путем по изотермам сорбции паров воды ПВП [1, 3] также были определены значения χ . Показано, что учет неравновесного состояния полимерного сорбента, обусловленного избыточным свободным объемом, в рамках модели двойной сорбции позволяет получать количественно согласующиеся между собой термо-

динамические параметры смешения компонентов.

Однако многие вопросы, касающиеся деталей механизма взаимодействия растворенных молекул воды в ПВП в области концентрированных растворов, остаются открытыми. В частности, это касается оценки свободной энергии смешения, определения степени неравновесности стеклообразного ПВП и его растворов, значений гидратных чисел мономерного звена ПВП, влияния на сорбционную емкость ПВП сетки химических связей и т.п.

Цель настоящей работы – изучение влияния на сорбционные характеристики ПВП его ММ, степени шивки, физического состояния и термической предыстории. В рамках этой работы мы попытались обобщить полученные нами и опубликованные в литературе данные о сорбционных свойствах ПВП.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32491 и 05-03-32503).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

Таблица 1. Характеристики образцов ПВП

Образец, №	Марка	$M \times 10^3$	Морфология сорбента	T_c^{****}	Литература
1	Гемодез	8	Порошок	~150	Настоящая работа
2	Kollidon 30	40	Порошок	170	То же
3	Kollidon 90	1250	Порошок	173	»
4	Гемодез	8	Пленка	–	»
5	Kollidon CLM	Сшитый	Порошок	207	»
6	Kollidon CL	Сшитый	Порошок	208	»
7	Kollidon 90	1250	Пленка*	–	[1]
8	»	1250	Пленка**	–	[1]
9	»	1250	Пленка***	–	[1]
10	»	1250	Пленка	–	[13]

* Получена быстрым испарением растворителя.

** Отжиг вблизи температуры стеклования в течение 1 ч и **** 3 ч.

*** Данные ДСК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сорбционных исследований использовали порошки и пленки ПВП различной ММ: Гемодез ($M_w = 8 \times 10^3$), Kollidon 30 ($M_w = 4 \times 10^4$), Kollidon 90 ($M_w = 1.25 \times 10^6$), Kollidon CLM (сшитый, микродисперсный) и CL (сшитый, макродисперсный), характеристики которых представлены в табл. 1. Пленки готовили из водного раствора полимера испарением растворителя при комнатной температуре. Образцы перед проведением эксперимен-

тов высушивали до постоянной массы в эксикаторах в присутствии прокаленного хлорида кальция, а затем вакуумировали в течение 4 ч при остаточном давлении 10^{-5} мм рт. ст. Пленки отжигали при 165°C в течение 1–3 ч. Предварительными исследованиями методом ТГА (Netzsch TG 209 F1 Iris) было показано, что остаточное содержание воды в приготовленных таким образом образцах не превышало ~4 мас. %.

Сорбцию паров воды исследовали эксикаторным методом в диапазоне значений относительного давления паров $p/p_s = 0.2-0.98$ при комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Изменение массы образцов определяли гравиметрически с точностью $\pm 10^{-4}$ г. Диффузию воды в ПВП исследовали методом ТГА в режиме неизотермической десорбции. Скорость подъема температуры варьировали в пределах 1–20 К/мин. Коэффициенты диффузии рассчитывали по методикам [6, 7].

Деформационно-прочностные характеристики определяли для пленок ПВП, высушенных и увлажненных при различных p/p_s . Измерения проводили на разрывной машине “Instron 1121” в режиме одноосного растяжения при скорости деформации 5 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно работе [2], система ПВП–вода характеризуется диаграммой фазового состояния с НКТС, расположенной значительно выше темпе-

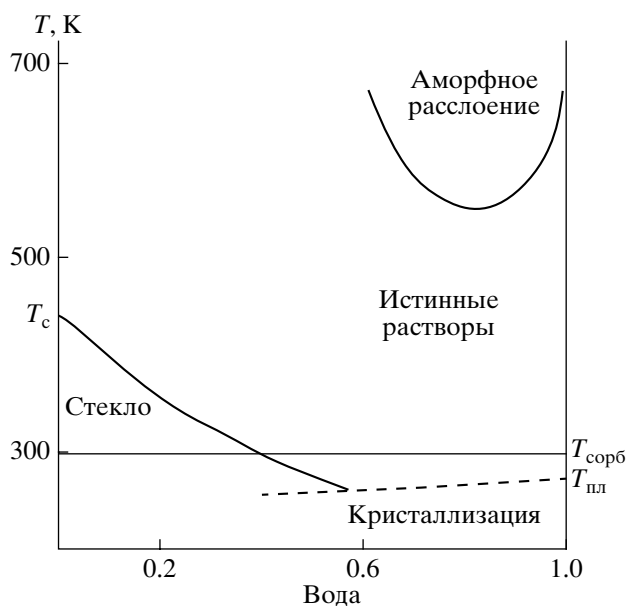


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ПВП–вода. Пояснения в тексте.

ратур стеклования ПВП и плавления воды. На температурно-концентрационном поле диаграммы (рис. 1) нанесена горизонтальная линия – изо-терма, соответствующая температуре проведения сорбционного эксперимента. Видно, что при всех составах система сорбат (вода)–сорбент (ПВП) находится в области истинных растворов. При содержании воды ~40 об. % фигуративная точка системы пересекает кривую T_c , т.е. происходит расстекловывание системы. Это означает, что в процессе проведения сорбционного эксперимента ПВП последовательно переходит из стеклообразного в высокоэластическое и вязкотекучее состояние [2].

Кинетика сорбции

На рис. 2 представлены кинетические кривые интегральной сорбции паров воды порошками и пленками ПВП. С формальной точки зрения в соответствии с классификацией [8, 9] кинетику установления сорбционного равновесия в системе ПВП–вода можно отнести к фиковскому или псевдонормальному типу, поскольку эффективные коэффициенты диффузии, рассчитанные по начальному и конечному участкам кинетической кривой, несколько различаются. Удивительно, но фиковский характер кинетических кривых в этой системе наблюдается для стеклообразного состояния растворов ПВП (при $p/p_s < 0.7$), тогда как псевдонормальный – для их высокоэластического и вязкотекучего состояния (при $p/p_s > 0.8$).

Описанный характер кинетических кривых не зависит от морфологических параметров сорбента (пленка или порошок), их дисперсности, ММ полимера, наличия или отсутствия в сорбенте сетки химических связей. Если приведенные результаты дополнить информацией о кинетике движения изоконцентрационных плоскостей при набухании и растворении ПВП в воде [1, 2], то можно утверждать, что среди гидрофильных стеклообразных полимеров ПВП занимает особое место. Хорошо известно, что при фиковской и псевдонормальной кинетике сорбции граничные концентрации сорбата остаются неизменными в течение всего процесса установления сорбционного равновесия [10]. Обычно эти условия выполняются тогда, когда скорость релаксационных процессов в поверхностном слое сорбента v_R выше скорости диффузии молекул сорбата в полимере

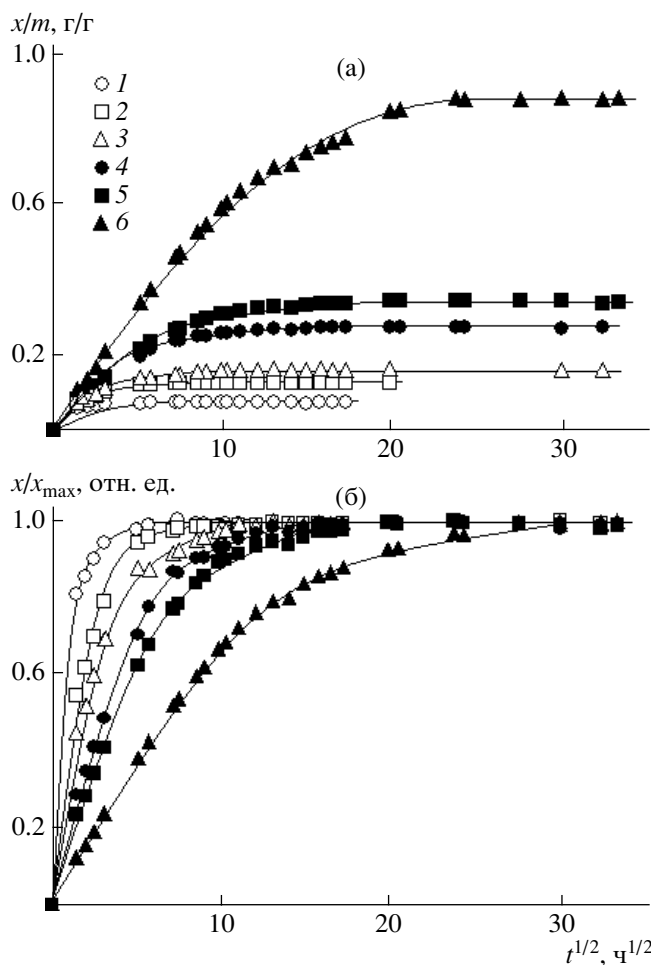


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые сорбции паров воды образцом 1 (а) и те же данные в приведенной системе координат (б). Относительная влажность 0.2 (1), 0.4 (2), 0.49 (3), 0.67 (4), 0.74 (5) и 0.95 (6).

v_D . Именно такой случай наблюдается в системе ПВП–вода. Для других стеклообразных полимеров (ПВХ, ПС, ПММА и т.д. [11]) реализуется соотношение $v_R < v_D$. Для них характерен иной тип кинетической кривой сорбции, обозначенный как “case II” [12].

Еще одно обстоятельство выделяет ПВП среди других полимерных сорбентов. Оно касается концентрационной зависимости коэффициентов диффузии воды. Эффективные значения D , рассчитанные по начальным участкам кинетических кривых, которые на рис. 2б представлены в приведенной системе координат, уменьшаются по мере увеличения содержания воды в полимере, т.е. имеет место отрицательная концентрационная зависимость коэффициента диффузии (рис. 3,

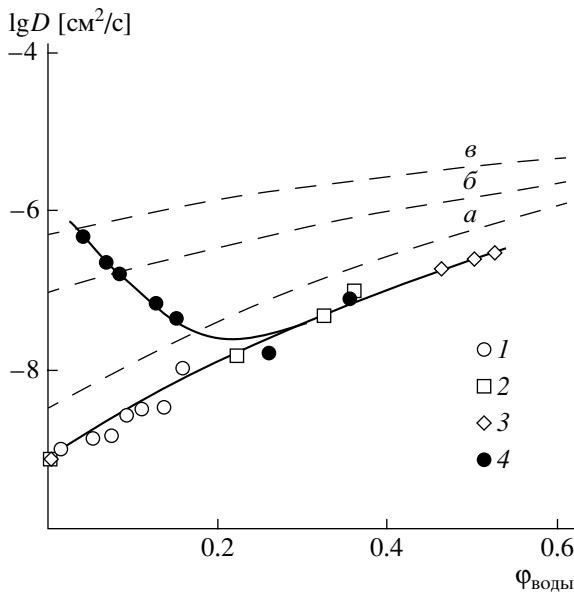


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии воды в растворах ПВХ, полученная методами оптической интерферометрии (1), ТГА (2), ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (3); 4 – наши измерения, образец 1. Кривые *a–в* рассчитаны для различных исходных свободных объемов ПВХ: *б* (*a*), 10 (*б*) и 15 об. % (*в*). $T = 25^\circ\text{C}$.

точки 4). Сравнение этих данных с концентрационной зависимостью парциальных коэффициентов диффузии воды в растворах ПВХ, определенных методами ЯМР, оптической интерферометрии и термодесорбции [1], показывает их резкое различие для стеклообразного состояния сорбента и его растворов. Лишь в области высокой активности пара, т.е. после расстекловывания полимерного сорбента численные значения парциальных коэффициентов диффузии, полученные различными методами, совпадают между собой.

Здесь уместно также заметить, что коэффициент диффузии воды в сшитых ПВХ несколько ниже и располагается между приведенными кривыми, а термический отжиг образцов линейного ПВХ приводит к снижению коэффициента диффузии при малой влажности и сближению коэффициентов диффузии.

Причину такой концентрационной зависимости коэффициента диффузии воды в ПВХ при $p/p_s < 0.8$ мы связываем с неравновесным состоянием сорбента, с одной стороны, и его частичной структурной релаксацией при заполнении избыточного свободного объема молекулами сорбата,

с другой. Наиболее ярко эти эффекты проявляются при сравнении экспериментальных значений коэффициента диффузии с рассчитанной концентрационной зависимостью парциального коэффициента диффузии воды в ПВХ различной плотности (рис. 3, кривые *a–в*). Расчеты были выполнены в предположении, что доля свободного объема полимера в растворе изменяется аддитивно в зависимости от его состава [11]. Видно, что каждому эффективному коэффициенту диффузии соответствует единственное значение избыточного свободного объема (точка пересечения расчетной и экспериментальной кривой). При этом наблюдается четко выраженная тенденция уменьшения свободного объема с увеличением содержания воды в растворе. Равновесное значение свободного объема достигается при концентрации воды ~35–40 об. %, что соответствует условиям перехода системы в высокоэластическое состояние. Таким образом, при сорбции воды происходит то же, что и при термическом отжиге.

Изотермы сорбции

По равновесным участкам кинетических кривых были построены изотермы сорбции паров воды линейными и пространственно сшитыми ПВХ (рис. 4). Для сравнения здесь же приведены изотермы сорбции, заимствованные из литературы [1, 13]. В соответствии с классификацией Роджерса [8] все экспериментальные и литературные кривые сорбции относятся к изотермам IV типа.

Формально на изотермах сорбции можно выделить два участка с различным коэффициентом растворимости, соответствующие стеклообразному и высокоэластическому состояниям раствора полимера. Касательные к этим участкам изотерм сорбции пересекаются в точке (рис. 5а), близкой к переходу раствора в высокоэластическое состояние. В качестве независимого подтверждения этого перехода на том же рисунке показаны изменения модуля упругости (рис. 5б) и липкости (рис. 5в) ПВХ, насыщенного парами воды [14].

Из сопоставления результатов, приведенных на рис. 4, следует, что существенное влияние на сорбционную емкость образцов ПВХ прежде всего оказывает их предыстория. Так, термический отжиг пленок, сформированных из водных рас-

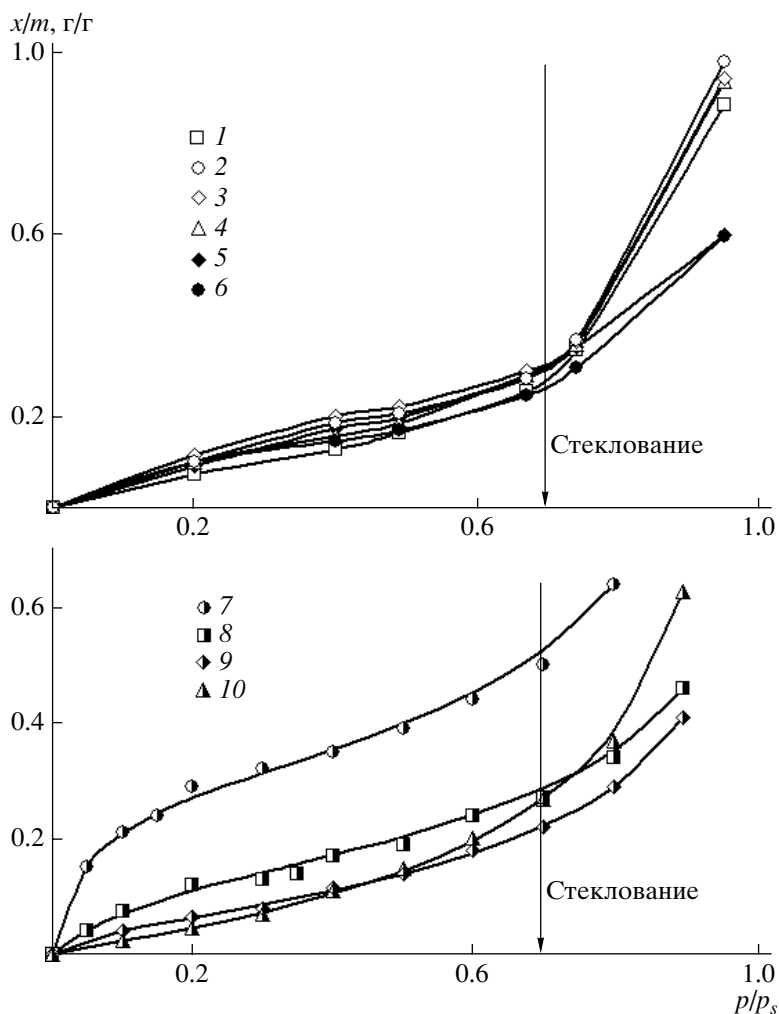


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды ПВП (1–6) и те же изотермы, заимствованные из литературы (7–10). Здесь и на рис. 6–8 и 10 номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

творов вблизи температуры стеклования, уменьшает их сорбционную емкость в области низких и средних значений относительной влажности более чем в 2 раза. Изменение ММ сорбента влияет на его сорбционную емкость в гораздо меньшей степени. Для этого достаточно сравнить изотермы 1, 2 и 3 на рис. 4. Такой же эффект независимости сорбционной емкости от ММ сорбента наблюдали и при сорбции воды ПВС (рис. 4). Сорбционная емкость линейных и пространственно сшитых ПВП мало различается в области стеклообразного состояния сорбента. После расстекловывания сорбционная емкость сшитых ПВП становится заметно ниже линейных, т.е. наличие трехмерной сетки химических связей в высокоэластическом состоянии снижает степень набухания [15].

С формальной точки зрения S-образные изотермы можно представить как суперпозицию изотерм Ленгмюра (уравнение (1)) и Флори–Хаггинса (уравнение (2)), характеризующих соответственно локализованные на активных центрах и свободно мигрирующие по объему сорбата моды растворенных молекул воды [16–19]

$$\varphi_1(p/p_s) = \varphi_{1L}(p/p_s) + \varphi_{1F}(p/p_s),$$

где $\varphi_1(p/p_s)$ – объемная концентрация растворителя в каждой точке изотермы; $\varphi_{1L}(p/p_s)$ и $\varphi_{1F}(p/p_s)$ – объемные концентрации растворенных молекул воды, соответствующих механизмам сорбции Ленгмюра и Флори–Хаггинса:

$$\varphi_{1L} = \varphi_{1L}^{\infty} \frac{k(p/p_s)}{k(p/p_s) + 1} \quad (1)$$

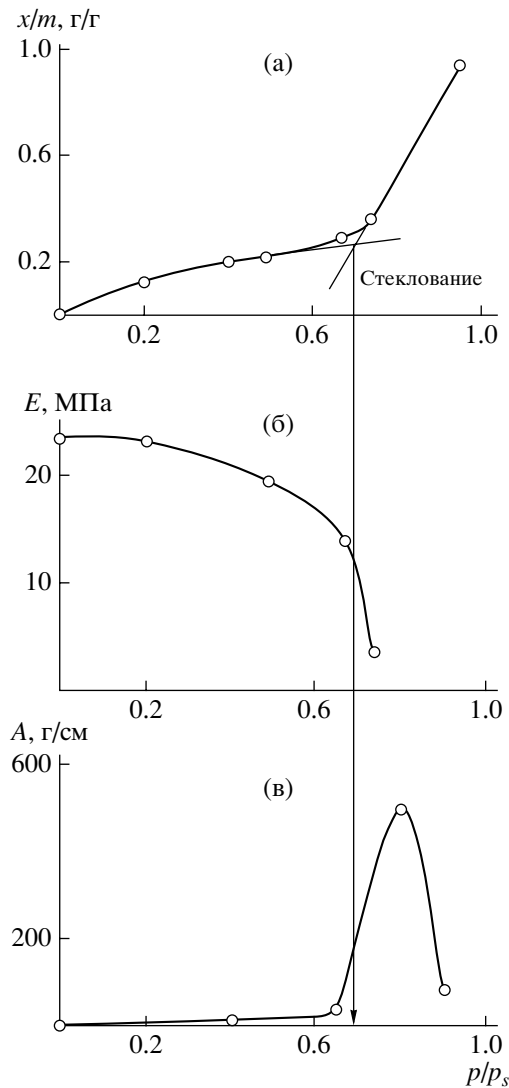


Рис. 5. Зависимость сорбционной емкости образца 1 (а), модуля упругости (б) и липкости (в) от относительной влажности.

$$p/p_s = \exp[\ln(\varphi_{1F}) + (1 - \varphi_{1F}) + \chi(1 - \varphi_{1F})^2]. \quad (2)$$

Здесь φ_{1L}^{∞} – максимальная ленгмюровская сорбция, k – константа сорбционного равновесия, подстрочный индекс “1” относится к растворителю (воде).

Было проведено разделение экспериментальных изотерм на их составляющие (моды) по алгоритму, описанному в работе [1]. Результаты такого разделения представлены на рис. 6 и 7. Видно, что все изотермы значительно различаются по ленгмюровской составляющей (рис. 6), тогда как мода Флори–Хаггинса (рис. 7) изменяется незна-

чительно. Это позволяет предположить единый механизм сорбции паров воды всеми образцами ПВП независимо от их ММ, термической предыстории, физического состояния, наличия сетки химических связей.

Константы уравнения Ленгмюра для всех изотерм представлены в табл. 2. Различия в $\varphi_{1L}(p/p_s)$ мы связываем с неравновесным, но стационарным состоянием стеклообразных гидрофильных полимеров, которое характеризуется наличием избыточного свободного объема. Последний оцениваем, как $\varphi_f = \varphi_{1L}^{\infty}$. Термический отжиг при температурах, близких к температуре стеклования, приводит к уменьшению φ_{1L}^{∞} (рис. 6, кривые 7–9). В данном случае удается получить воспроизводимые изотермы с минимальным вкладом локализованной сорбции. Таким образом, все исследованные изотермы характеризуют образцы ПВП, которые при $T < T_c$ находятся в стационарном состоянии на том или ином удалении от состояния равновесия ($\varphi_{1L}^{\infty} \rightarrow 0$). Интересно отметить, что φ_f , рассчитанный по ленгмюровской составляющей, хорошо согласуется со значением φ_f , оцененным по диффузионным данным (рис. 3).

Составляющая Флори характеризует равновесное состояние сорбированной ПВП воды. Термодинамический анализ в рамках традиционного подхода [20] показывает, что они описываются парными параметрами взаимодействия (табл. 2). Видно, что значения χ можно объединить в две группы: $\chi = 0.50$ – 0.56 и $\chi = 0.75$ – 0.82 , которым отвечают две группы изотерм Флори–Хаггинса (рис. 7). Меньшие величины парного параметра близки с параметром взаимодействия, полученным в работе [2] по результатам исследования трансляционной подвижности макромолекул ПВП. Соответствующая этому параметру Хаггинса ($\chi = 0.40$) изотерма сорбции близка к экспериментально определенным (рис. 7). Предполагаем, что именно это значение парного параметра взаимодействия отвечает равновесному состоянию растворов ПВП с водой.

Большие значения $0.75 < \chi < 0.82$ характерны для сшитых ПВП и ПВП после высокотемпературного отжига (рис. 7, точки 2, 3, 5, 6). В работе [2] показано, что в процессе отжига также происходит термическая сшивка макромолекул ПВП.

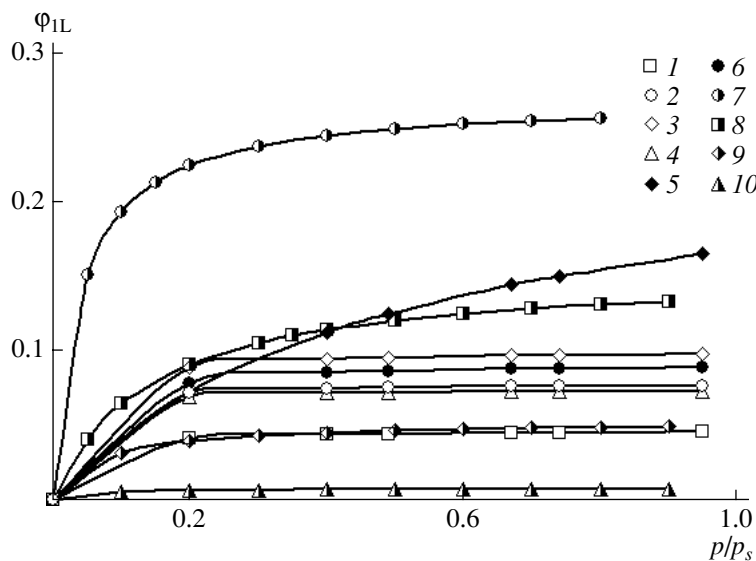


Рис. 6. Ленгмюровская составляющая изотерм сорбции.

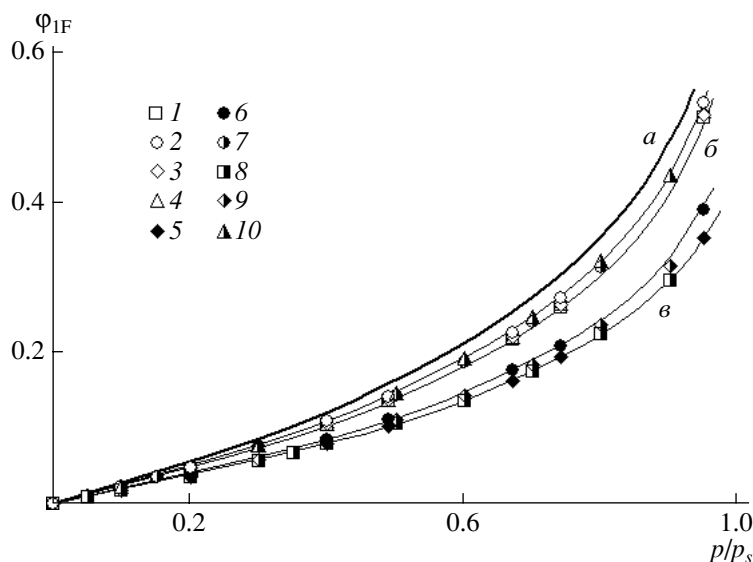


Рис. 7. Составляющая Флори изотерм сорбции: а – равновесная изотерма сорбции при $\chi = 0.4$, б – группа изотерм с $\chi = 0.50-0.56$ и в – группа изотерм с $\chi = 0.75-0.82$.

Для определения ММ отрезка цепи между узлами сетки использовали уравнение Флори–Ренера, записанное в форме

$$M_c = \frac{V_1 \rho (\phi_2')^{1/3} - \frac{2\phi_2'}{f}}{\phi_2^2 - (\phi_2')^2 \left(\chi - \frac{1}{2}\right)},$$

где ϕ_2 и ϕ_2' – концентрации линейного и сшитого полимеров при одинаковом относительном дав-

лении паров, V_1 – удельный объем растворителя, ρ – плотность полимера, f – функциональность узла.

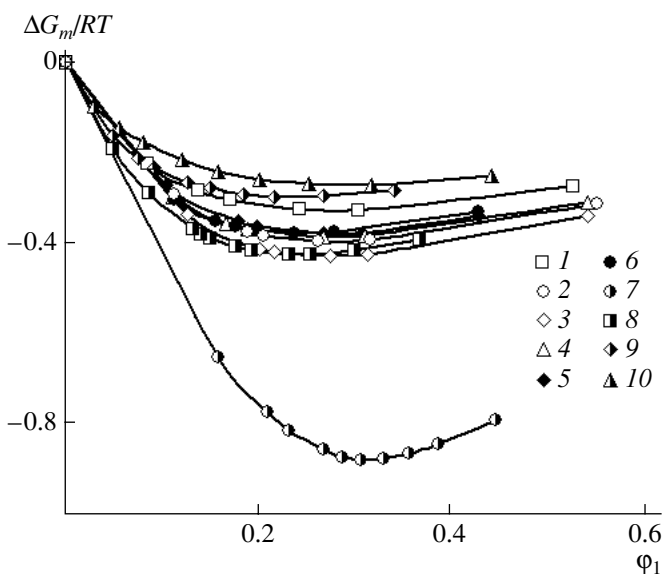
Расчеты проводили для участков изотерм сорбции при $p/p_s > 0.7$ и равновесной изотермы с $\chi = 0.4$. Оценки показали, что для промышленно сшитых образцов M_c изменяется в интервале $(9-10) \times 10^2$, а термически отожженных – $(9.5-11.0) \times 10^2$. Полученные значения M_c хорошо согласуются с величиной $M_c \approx 1.3 \times 10^3$, рассчитан-

Таблица 2. Параметр Хаггинса и константы уравнения Ленгмюра

Образец, №	χ	φ_{1L}^{∞}	k
1	0.57	0.05	33.2
2	0.52	0.08	56.4
3	0.54	0.10	38.8
4	0.56	0.07	70.6
5	0.82	0.25	2.1
6	0.75	0.09	26.4
7	0.53	0.27	25.5
8	0.82	0.15	7.2
9	0.78	0.05	14.1
10	0.50	0.01	34.6

ной по температурам стеклования образцов ПВП.

Для сравнения те же оценки были проведены для линейных ПВП. Оказалось, что в этом случае M_c изменяется в интервале $(3-4) \times 10^3$. Таким образом, для пространственно сшитых полимеров при анализе их термических диффузионных и деформационных свойств следует пользоваться представлениями о суперпозиции двух сеток – физических узлов и химических связей.

**Рис. 8.** Концентрационные зависимости свободной энергии смешения, рассчитанные для изотерм, представленных на рис. 4.

Свободная энергия смешения ПВП с водой

Известно, что взаимосвязь между активностью пара и концентрацией растворителя в сорбенте, заложенная в изотерме сорбции, позволяет получать свободную энергию смешения Гиббса, используя классические термодинамические соотношения [21]. Химический потенциал полимера определяли по уравнению Гиббса–Дюгема, за-

писанного в форме $\Delta\mu_2 = -\int_0^{a_1} \frac{\varphi_1}{a_1\varphi_2} d(a_1)$ [22], где

φ_1, φ_2 – объемные доли растворителя и полимера соответственно. Свободную энергию смешения определяли по уравнению $\Delta G_m = \varphi_1\Delta\mu_1 + \varphi_2\Delta\mu_2$. Следует особенно отметить, что этот расчет проведен для исходных изотерм, не разделенных на моды.

Результаты расчетов представлены на рис. 8. Видно, что все концентрационные зависимости ΔG_m лежат в отрицательной области и представляют собой монотонные кривые с минимумом, расположенным в области концентраций 20–30 об. % воды. Переход растворов из стеклообразного состояния в высокоэластическое никак не проявляется на термодинамических характеристиках растворов.

Рассмотренная выше неравновесность сорбента отражается в абсолютных значениях свободной энергии смешения.

Формальное применение равновесной термодинамики к интерпретации неравновесных, но стационарных состояний приводит к парадоксальному, на первый взгляд, результату – наиболее неравновесная из всех рассмотренных изотерм имеет наименьшую свободную энергию смешения (рис. 8, кривая 7), а термический отжиг вызывает повышение ΔG_m (кривые 8, 9). Такой эффект наблюдается для всех исследованных образцов. Аналогичный результат ранее был описан для пористых полимерных сорбентов [23].

В работах Тагер с сотрудниками [15, 23] показано, что термодинамической характеристикой сорбента может служить парциальная свободная энергия полимера $\Delta\bar{G}_2$, полученная экстраполяцией на ось ординат прямой, соединяющей точки, которые соответствуют чистому растворителю ($\varphi_1 = 1$) и последней экспериментальной точке концентрационной зависимости свободной энер-

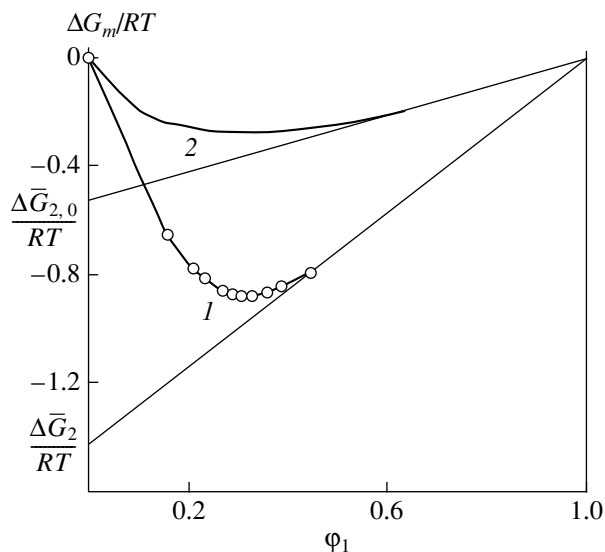


Рис. 9. Схема расчета парциальной свободной энергии полимера. Кривая 1 соответствует изотерме 7, кривая 2 рассчитана по уравнению Флори-Хаггинса с $\chi = 0.4$.

гии. В данном случае $\Delta \bar{G}_2$ численно равна отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат. Схема определения парциальной свободной энергии полимера показана на рис. 9.

Полученные таким образом значения $\Delta \bar{G}_2$ для всех исследованных образцов, характеризующие состояние полимерного сорбента, коррелируют с концентрацией избыточного свободного объема, определенного по ленгмюровской моде изотерм сорбции (рис. 10). Видно, что представленная корреляция имеет линейный характер. Экстраполяция этой зависимости на нулевое значение избыточного свободного объема дает характеристику равновесного состояния сорбента $\Delta \bar{G}_{2,0}$. Следует отметить, что угол наклона корреляционной прямой приблизительно равен единице, т.е. вклад в парциальную свободную энергию полимера неравновесности, связанной с избыточным объемом, пропорционален его концентрации. Это позволяет утверждать, что $\Delta \bar{G}_2$ – суммарный результат как заполнения избыточного свободного объема молекулами растворителя, в том числе доступных активных центров, так и растворения в матрице полимера, а разность $(\Delta \bar{G}_2 - \Delta \bar{G}_{2,0})$ – работа образования вакансий свободного объема в ПВП.

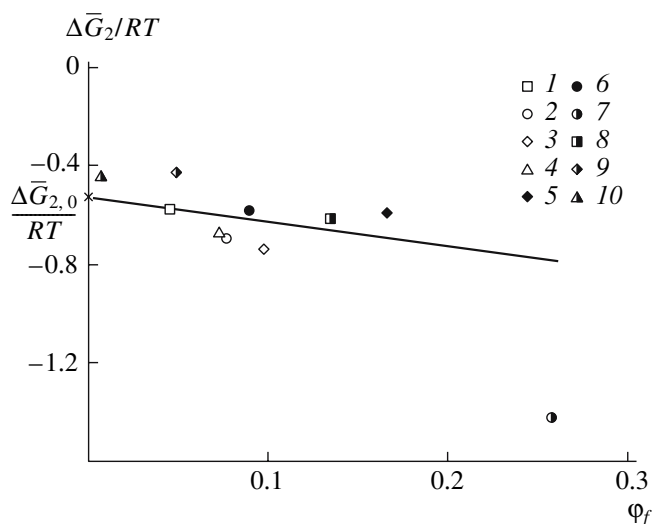


Рис. 10. Зависимость парциальной свободной энергии полимера от избыточного свободного объема.

Таким образом, для каждого полимерного образца можно оценить избыточную неравновесную свободную энергию ПВП, определяемую избыточным свободным объемом и в первом приближении равную Φ_f ленгмюровской составляющей изотермы сорбции.

Ранее [24] было предложено оценивать неравновесность α смесей полимеров в области фазового распада отношением

$$\alpha = \frac{\Delta G_o - \Delta G_p}{\Delta G_{np} - \Delta G_p},$$

где ΔG_o – свободная энергия смешения конкретного полимерного объекта с растворителем, ΔG_p – свободная энергия полностью расслоившейся системы, ΔG_{np} – свободная энергия смешения метастабильной нерасслоившейся системы.

В этой работе предлагается для количественной оценки степени неравновесности исходного состояния полимерного образца использовать соотношение

$$\beta = \frac{(\Delta \bar{G}_2 - \Delta \bar{G}_{2,0})}{\Delta \bar{G}_{2,0}}$$

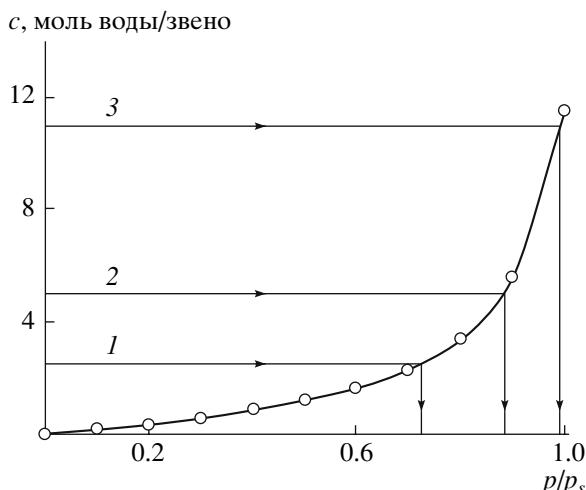


Рис. 11. Равновесная изотерма сорбции воды ПВП при 20°C. Стрелками обозначены гидратные числа согласно работе [26].

Состояние воды в ПВП

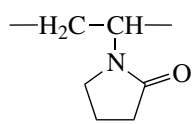
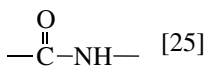
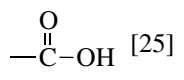
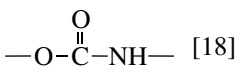
Альтернативный путь анализа изотерм сорбции связан с использованием гидратных (сольватных) чисел [18, 25]. В таблицах гидратных чисел Ван-Кревелена информация о “мольном содержании воды, приходящейся на одну полярную группу”, для пирролидинового цикла отсутствует. В то же время в монографии Кирша [26] указывается, что “первый гидратный слой состоит из 2–3, второй – 2–3, а третий – 5–6 молекул воды”.

Воспользовавшись традиционной методикой определения групповых вкладов и учитывая, что вклад метиленовых групп основной цепи в сорбционную емкость ПВП пренебрежимо мал, мы

определили гидратные числа пирролидинового цикла при различной относительной влажности или составе раствора. Результаты определения представлены на рис. 11 и в табл. 3. Для сравнения в таблице приведены данные о групповых вкладах амидной, изоцианатной и карбоксильной групп при различной относительной влажности. Видно, что амидная группа в пирролидиноном цикле обладает гораздо большей сорбционной емкостью по сравнению с амидной группой в окружении ароматических и алифатических радикалов. Дополнительно на рис. 11 нанесены линии, соответствующие гидратным вкладам, описанным в работе [26] и цитированным выше. Действительно, предложенный механизм образования гидратных оболочек возможен и реализуется в рамках описания растворов полимеров простой моделью Флори–Хаггинса, т.е. не требуется введения дополнительных параметров, связанных со специфическими взаимодействиями, или информация о них заложена в парном параметре растворимости.

Характеристикой интенсивности образования ассоциатов молекул воды в матрице полимера является интеграл кластеризации (G_{11}/v_1) [27–29]. Расчет и построение концентрационной зависимости (3) показали (рис. 12), что ассоциации молекул сорбата в стеклообразном состоянии полимерной матрицы при небольшой относительной влажности не наблюдается даже при наличии избыточного свободного объема. Тенденция к образованию ассоциатов появляется вблизи расстекловывания раствора ПВП. Интересно отме-

Таблица 3. Мольное содержание воды на одну полярную группу

p/p_s				
0.1	0.2	–	–	–
0.2	0.3	–	–	0.04
0.3	0.6	0.4	0.2	–
0.4	0.9	–	–	0.1
0.5	1.2	0.5	0.3	–
0.6	1.6	–	–	0.15
0.7	2.3	0.8	0.6	–
0.8	3.4	–	–	0.23
0.9	5.6	1.5	1.0	0.40

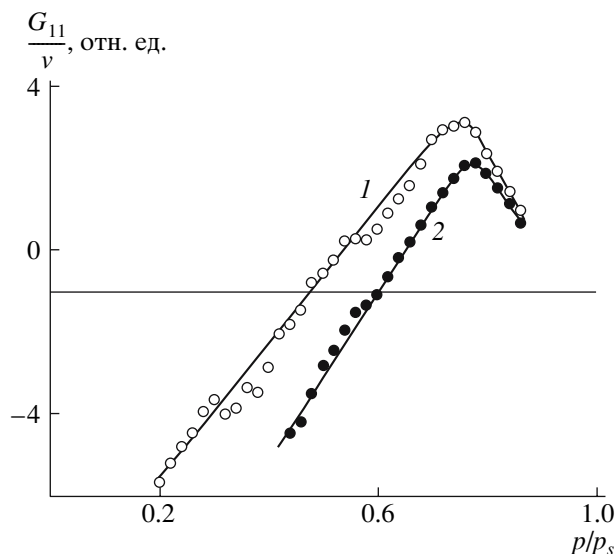


Рис. 12. Зависимость интеграла кластеризации от относительной влажности для ПВП с $M \times 10^{-3} = 8$ (1) и 1250 (2).

титель, что максимум кластеризации приходится на относительную влажность, близкую к расстекловыванию системы, после чего интенсивность кластеризации падает. На участке падения интенсивности кластеризации резко увеличиваются сорбционная емкость и гидратные числа:

$$\frac{G_{11}}{v_1} = -(1 - \phi_1) \left[\frac{\partial \left(\frac{a_1}{\phi_1} \right)}{\partial a_1} \right] - 1 \quad (3)$$

Таким образом, в растворах ПВП с равновесной структурной организацией независимо от физического состояния (стеклообразное или высокоэластическое) термодинамика взаимодействия с водой описывается единой концепцией полимерных растворов Флори–Хаггинса. Показано, что этому описанию не противоречат представления ни о гидратных числах, ни о гроздеобразовании молекул воды на активных центрах ПВП. В отличие от системы ПВС–вода, в растворах ПВП основной вклад в неравновесность вносит избыточный свободный объем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалых А.Е., Байрамов Д.Ф., Герасимов В.К., Чалых А.А., Фельдштейн М.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1856.
2. Байрамов Д.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2002.
3. Чалых А.А., Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2494.
4. Герасимов В.К., Чалых А.А., Чалых А.Е., Разговорова В.М., Фельдштейн М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2141.
5. Разговорова В.М., Герасимов В.К., Беляев М.В., Чалых А.Е. // Структура и динамика молекулярных систем. М.: ИФХ РАН, 2000, С. 349.
6. Chalykh A.E. // Molecular Dynamics of Additives in Polymers. Utrecht: VSP, 1997. Ch. 8.
7. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
8. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
9. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
10. Crank J. Mathematics of Diffusion. Oxford: Oxford Univ. Press, 1975.
11. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
12. Paul D.R., Yampolskii Yu.P. Polymeric Gas Separation Membranes. London; Tokyo: CRC Press, 1994.
13. Zhang J., Zografí G. // J. Pharm. Sci. 2000. V. 89. № 8. P. 1063.
14. Чалых А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2003.
15. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
16. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
17. Краков В.Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1985.
18. Чалых Т.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 2000.
19. Чалых Т.И., Герасимов В.К. // Тез. докл. I Междунар. научно-технической конференции "Актуальные проблемы химии и химической технологии". Иваново, 1997. С. 92.
20. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.

21. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
22. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чертков В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 12. С. 2077.
23. Цилипоткина М.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1980.
24. Чалых А.Е., Герасимов В.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 63.
25. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
26. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
27. Zimm B.H. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 5. P. 934.
28. Zimm B.H., Lundberg J.L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 425.
29. Starkweather H.W. // Polym. Lett. 1963. V. 1. P. 133.

Sorption and Diffusion of Water in Poly(vinylpyrrolidone)

A. E. Chalykh, V. K. Gerasimov, A. A. Shcherbina,
G. S. Kulagina, and R. R. Khasbiullin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia
e-mail: vladger@mail.ru*

Abstract—The effect of molecular mass, thermal prehistory, physical state, and three-dimensional chemical crosslinks of a polymer on dissolution and diffusion in the PVP–water system has been studied. The kinetic dependences of sorption that correspond to the Fickian or pseudonormal type have been measured. In a certain concentration range, sorption is accompanied by transition of the system to the rubbery state. In the glassy state, the negative concentration dependence of the diffusion coefficient related to the nonequilibrium state of the polymer sorbent is observed. Sorption isotherms are described by S-shaped curves. It has been shown that the thermal prehistory of the polymer sorbent has the most pronounced effect on its sorption behavior. The effect of molecular mass is insignificant, while three-dimensional chemical crosslinks in PVP manifest themselves only in the region of the rubbery state. In accordance with the double sorption model, the experimental isotherms are represented as the superposition of two isotherms described by the Langmuir and Flory–Huggins equations. For the glassy state of the polymer sorbent, the degree of the nonequilibrium state has been estimated. With due regard for the excess free volume, the detailed thermodynamic analysis of isotherms has been performed, namely, the pair interaction parameters and the free energy of mixing have been calculated. The state of water in the polymer has been examined within the framework of hydrate contributions and clusterization theory.

УДК 541.64:539.2

НАНОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 2008 г. Л. П. Мясникова*, Е. А. Егоров*, В. В. Жиженков*, Н. Г. Квачадзе*,
Ю. М. Бойко*, Е. М. Ивановна*, В. А. Марихин*, А. Я. Валендо**,
Е. И. Воронова**, G. Michler***

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Институт органической физики
Национальной академии наук Беларуси

*** Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg
Halle(Saale) Deutschland

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Принята в печать 03.12.2007 г.

Методами электронной микроскопии и ПМР широких линий изучено влияние каталитической системы и условий синтеза на морфологию и молекулярную динамику реакторных (нацентных) порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированных на нанесенных циглер-наттовских катализаторах в лабораторных реакторах. Для сравнения исследовали также коммерческие реакторные порошки. Тип каталитической системы и температура проведения суспензионной полимеризации существенно влияют на надмолекулярную структуру нацентного полимера. В ПМР-спектрах реакторных порошков, синтезированных при низких температурах, наблюдается интенсивная узкая компонента. На основании анализа ее поведения при низких температурах и в условиях разной влажности сделан вывод, что она связана с водой, локализованной в нанопорах нацентного полимера размером 2–4 нм. Обсуждена роль нанопор в процессе спекания реакторных частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный ПЭ является до сих пор единственным материалом, для которого удалось получить волокна и пленочные нити с механическими характеристиками, приближающимися к теоретическим оценкам. Поскольку очень высокая вязкость расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ не позволяет перерабатывать его традиционными методами через расплав (экструзией, литьем под давлением и т.д.), для формирования волокон и пленок была разработана специальная растворная так называемая гель-технология [1]. Однако процесс получения волокон таким способом дорог, поскольку требует растворения полимера при повышенной температуре и регенерации растворителя. Поиск новых, технологи-

чески более чистых путей переработки сверхвысокомолекулярного ПЭ в высокотехнологичные волокна и пленочные нити, не уступающие по прочности волокнам, производимым по гель-технологии, остается актуальным.

Оказалось, что при переработке сверхвысокомолекулярного ПЭ в принципе можно избежать растворения и переплавки полимера, если работать непосредственно с продуктом, извлекаемым из реактора после проведения синтеза [2, 3]. Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ – это высокопористые частицы со специфической наногетероструктурой, обуславливающей их уникальные деформационно-прочностные свойства, которые, однако, исчезают при переплавке полимера. Для создания блочного материала, способного к последующему ориентационному упрочнению, необходимо “залечить” межчастичные границы, по возможности сохранив их внутреннюю структуру. С этой целью используют метод спекания, разработанный в свое время для порошко-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-04004-ННИО_а и 06-03-32609а).

E-mail: liuba.myasnikova@mail.ioffe.ru (Мясникова Любовь Петровна).

вой металлургии (нагревание под давлением при температурах ниже температуры плавления порошкового материала) [4, 5].

Как показывают исследования многих авторов, не все реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ обладают способностью к спеканию и последующему ориентационному упрочнению [3, 6]. Несмотря на большое количество литературных данных, посвященных этой проблеме, до сих пор остается неясным, какие параметры реакторных порошков ответственны как за спекание, так и за возможность достижения высоких ориентационных удлинений. К факторам, контролирующим спекание, относят, например, средний размер частиц [7], их форму и распределение по размерам [8, 9], насыпную плотность [10] и внутреннюю структуру [11]. Способность образца, спрессованного из насцентного порошка, достигать больших кратностей вытяжки и соответственно высоких механических характеристик большинство авторов связывает с малой плотностью сетки зацеплений в частице [12, 13]. Однако синтез сверхвысокомолекулярного ПЭ при использовании разных каталитических систем приводит к формированию самых разнообразных надмолекулярных образований: фибриллярных, ламелярных, спиралевидных и т.д. [14], которые часто сосуществуют в одной и той же насцентной частице, образуя сложную иерархическую структуру.

Как следует из теоретических рассуждений [15, 16], в общем случае спекание может происходить вследствие поверхностной диффузии, объемной диффузии и пластического течения, причем последнее играет преобладающую роль. Несомненно, подвижность сегментов макромолекул, входящих в состав кристаллов и аморфных областей, различна и должна существенным образом влиять на процесс взаимного проникновения зерен порошка и создание связанной макроструктуры, способной передавать внешнюю растягивающую нагрузку на элементы насцентной микроструктуры. Пористость исходного материала, по-видимому, должна играть положительную роль в процессе спекания, так как наличие свободного объема облегчает пластическое течение.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение надмолекулярной структуры и подвижно-

сти макромолекул в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированных на разных каталитических системах.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектами исследования служили два коммерческих реакторных порошка (образцы I и II с $M_w \approx 1.5 \times 10^6$) и два лабораторных порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ. Лабораторные порошки получали суспензионной полимеризацией этилена в *n*-гептане на высокоактивном титан-хлоридном катализаторе, модифицированном магнийорганическим соединением при давлении этилена 0.05–0.3 МПа, при температуре 30°C (образец М332-I, $M_w = 2.82 \times 10^6$, $M_w/M_n = 8.8$) и при 50°C (образец М332-II, $M_w = 2.41 \times 10^6$, $M_w/M_n = 7.5$).

Для исследования надмолекулярной структуры частиц реакторных порошков использовали растровый электронный микроскоп фирмы “Jeol” с разрешающей способностью 3 нм, а также просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 фирмы LEO для изучения срезов частиц, залитых эпоксидной смолой и контрастированных в парах RuO₄.

Молекулярную подвижность исследовали с помощью метода ПМР широких линий. Описание спектрометра, изготовленного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, приведено ранее [17]. Спектры регистрировали в форме первой производной поглощения по магнитному полю по методу малой модуляции [18]. Спектры ПМР, записанные в виде производной, хорошо отражают детали формы спектра. Такая запись особенно полезна, если спектры состоят из нескольких компонент [19]. Спектры образцов регистрировали при комнатной температуре, а спектры образцов М332-I и М332-II дополнительно при низких температурах.

Исследование насцентных полимеров в растворе электронном микроскопе показало, что коммерческие порошки состоят из частиц, довольно близких по форме к сферическим, со сложной внутренней структурой (рис. 1а–г), в то время как лабораторные реакторные порошки представляют собой хлопья неправильной формы (рис. 1д–з), внутренняя структура которых также весьма сложна. Частицы порошка I крупнее, чем порошка II (220–270 и 55–150 мкм соот-

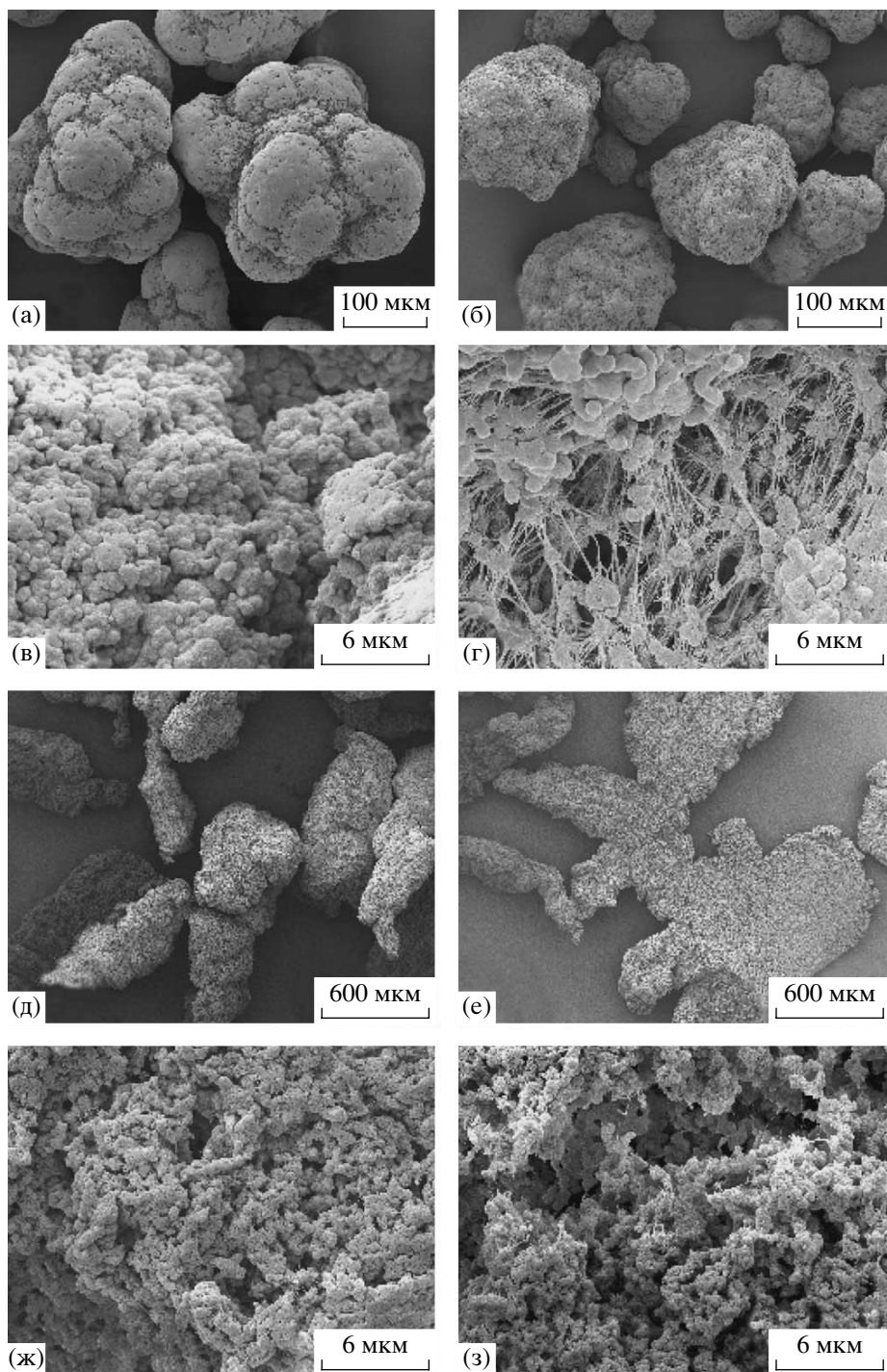


Рис. 1. Сканирующие микрофотографии коммерческих I (а, в), II (б, г) и лабораторных М332-I (д, ж), М332-II (е, з) реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ.

ответственно) и имеют меньший разброс по размерам (рис. 1а, б). Насцентные частицы в лабораторных образцах гораздо больше по величине, чем в коммерческих, и отличаются большим разбросом по размерам. При большом увеличении (рис. 1в, г и 1ж, з) хорошо видно, что крупные ча-

стицы всех порошков состоят из более мелких образований (назовем их зернами) с размерами 0.2–0.5 мкм. В образцах I, М332-I и М332-II связи между этими зернами не видны, хотя они, по всей видимости, существуют, иначе зерна не объединялись бы в крупные частицы, в то время как в по-

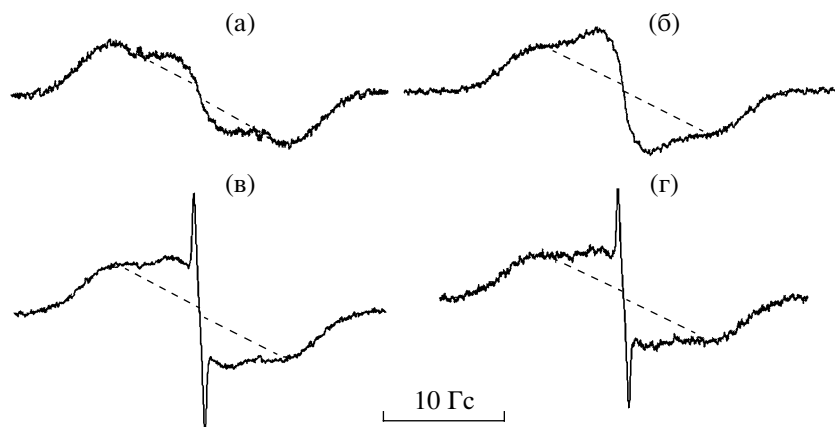


Рис. 2. ПМР-спектры образцов I (а), II (б), M332-I (в) и M332-II (г) при комнатной температуре.

рошке II они соединены длинными фибриллярными тяжами. Механизм образования таких тяжей при синтезе обсуждается в работе [14].

На рис. 2 приведены спектры ПМР, полученные при комнатной температуре для образцов I, II, M332-I и M332-II. Для всех образцов в спектрах можно выделить широкую и более узкую (промежуточную) компоненты (на рис. 2 они отделены пунктиром). Принцип разделения компонент обсуждался в ряде работ [20, 21]. Такой двухкомпонентный спектр характерен для двухфазной системы [20]. В первом приближении широкая компонента может быть связана с кристаллами, а более узкая – с некристаллическими областями, в которых молекулярная подвижность выше.

Площадь ПМР-спектра пропорциональна числу ядер (следует брать площадь первообразного спектра, равную первому моменту спектра, записанного в форме первой производной). Тогда отношение χ площади широкой компоненты спектра к общей его площади можно сравнить со степенью кристалличности полимера. Однако эта величина иногда значительно отличается от степени кристалличности, измеренной другими методами, поскольку она характеризует не структурную, а динамическую гетерогенность, т.е. показывает, какова доля жестких микрообластей в образце при данных внешних условиях. Было предложено называть величину χ “показателем жесткости” материала [20]. При исследовании макроскопических свойств эта характеристика может оказаться важнее, чем “структурная” сте-

пень кристалличности, найденная рентгеновским методом.

Определенная из ПМР данных динамическая жесткость составляла для образцов I и II 0.95 и 0.82 соответственно, а для обоих лабораторных образцов величины χ одинаковы и равны 0.85. Как видно, наименьшей динамической жесткостью обладает образец, микроструктура которого содержит значительное количество фибриллярных тяжей (рис. 1г). Известно [14], что фибриллярная структура образуется при использовании каталитических систем, обеспечивающих высокую скорость синтеза. Быстрый рост массы полимера приводит к дроблению макрочастиц катализатора на мелкие кластеры и деформированию образовавшегося полимера. Известно, что ориентационная вытяжка, сопровождающаяся образованием микрофибрилл, может приводить к разуплотнению исходного неориентированного материала. Это было доказано ранее на макроскопических образцах ПЭ [22]. Повидимому, при синтезе порошка II деформация полученного полимера с возникновением фибрилл также сопровождается разуплотнением зерен. Кроме того, часть образовавшихся фибрилл, как это видно из приведенной микрофотографии, разрывается, что также уменьшает динамическую жесткость материала из-за появления концов разорванных молекул. Вероятно, меньшая динамическая жесткость порошка II связана именно с наличием менее плотных микрообластей и разрушенных элементов структуры. В дальнейшем предполагается выяснить, как такие характеристики структуры влияют на способ-

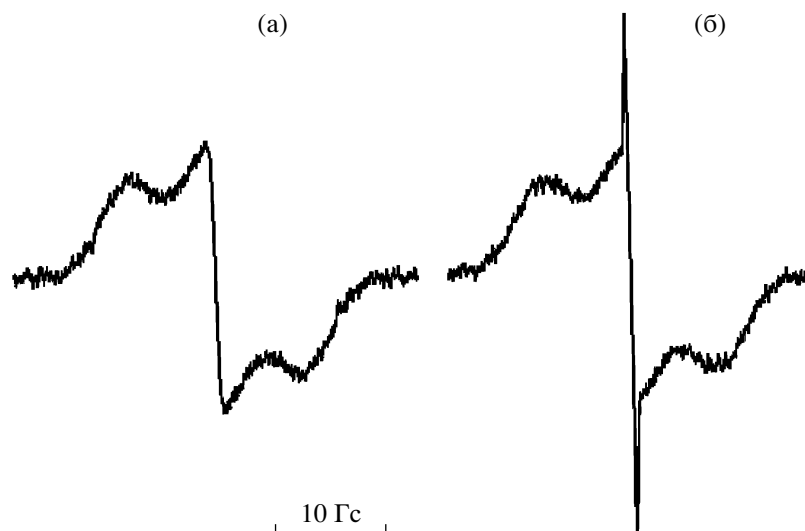


Рис. 3. Сорбция атмосферной влаги порошком (М332-І) при комнатной температуре: а – порошок после сушки при 70°C, б – после выдержки (5 суток) в атмосферных условиях при комнатной температуре.

ность порошка к компактизации, спеканию и последующей ориентационной вытяжке.

В отличие от коммерческих реакторных порошков для лабораторных образцов М332-І и М332-ІІ (рис. 2в, г) в спектре ПМР присутствовала дополнительная очень узкая центральная компонента. Ранее такие очень узкие компоненты наблюдали в спектрах деформированных пленок ПЭ высокой плотности, полученных из расплава [23]. Они возникали на последних стадиях ориентационной вытяжки, когда образец оказывался пронизанным полосами сброса. Авторы [23] считают, что эта очень узкая компонента малой интенсивности связана с большим количеством разрывов цепей в полосах сброса: концы разорванных макромолекул, подобно свободным “ресничкам” над поверхностью кристаллов, обладают высокой сегментальной подвижностью, что приводит к появлению узкой компоненты в спектре. Согласно работе [23], узкая компонента появлялась в ПМР-спектре, когда в результате образования полос сброса в образце возникало не менее 10^{19} разрывов в см^3 . Следует подчеркнуть, что узкая компонента, наблюдаемая в работе [23], связана именно с макромолекулами ПЭ (их концами). В реакторных порошках такая узкая компонента до сих пор не наблюдалась.

Как оказалось, узкая компонента в спектрах ПМР образцов М332-І и М332-ІІ не связана с молекулами ПЭ, а обусловлена влагой, абсорбиру-

ванной порошком. Ее интенсивность (высота пика) зависела от влажности атмосферы. Так, если образец М332-І находился в атмосфере сухого азота при комнатной температуре в течение 48 ч, высота пика уменьшалась в 2.5 раза, а после прогрева порошка при 70°C и охлаждения его в атмосфере сухого азота до комнатной температуры исчезала вовсе. Однако после нахождения такого высушенного образца в атмосферных условиях при влажности 65% узкая компонента восстанавливалась полностью за десятки часов (рис. 3). Полученный после этого спектр ЯМР совпал с исходным, показанным на рис. 2в. Аналогично вел себя и образец М332-ІІ.

Таким образом, не вызывает сомнения, что образцы М332-І и М332-ІІ сорбируют влагу. Этот факт не кажется абсурдным, поскольку поглощение небольшого количества воды гидрофобными полимерами, в том числе ПЭ, наблюдали ранее [24].

Узкая компонента соответствует только жидкой воде, а спектр замерзшей в порах воды (льда) – широкий, поэтому при понижении температуры она должна уменьшаться из-за перехода жидкой воды в лед. Узкую компоненту легко отделить от остального спектра [20]. Отношение площади узкой компоненты к общей площади спектра ($C_{\text{ук}}$) равно отношению числа протонов в жидкой воде к общему числу протонов в образце. (Как отмечалось, на рис. 2 приведены ПМР-спектры в форме

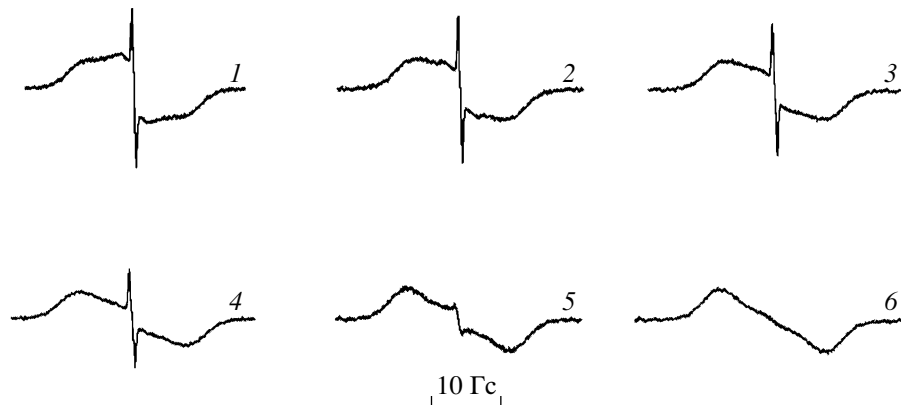


Рис. 4. Вымораживание воды в образце М332-І. Спектры ПМР при 10 (1), 0 (2), -20 (3), -40 (4), -60 (5) и -80°C (6).

первых производных; при нахождении величин $C_{ук}$ брали площади соответствующих им первообразных спектров поглощения.) Компоненты от жидкой воды очень узкие, поэтому при записи спектров в режиме “широких линий” их форма

может исказиться. Однако нас интересовали не формы линий, а отношение площадей, величины которых практически не зависели от амплитуды модуляции магнитного поля [25]. Наибольшая величина $C_{ук}$ для образца М332-І при комнатной температуре оказалась равной 0.6%.

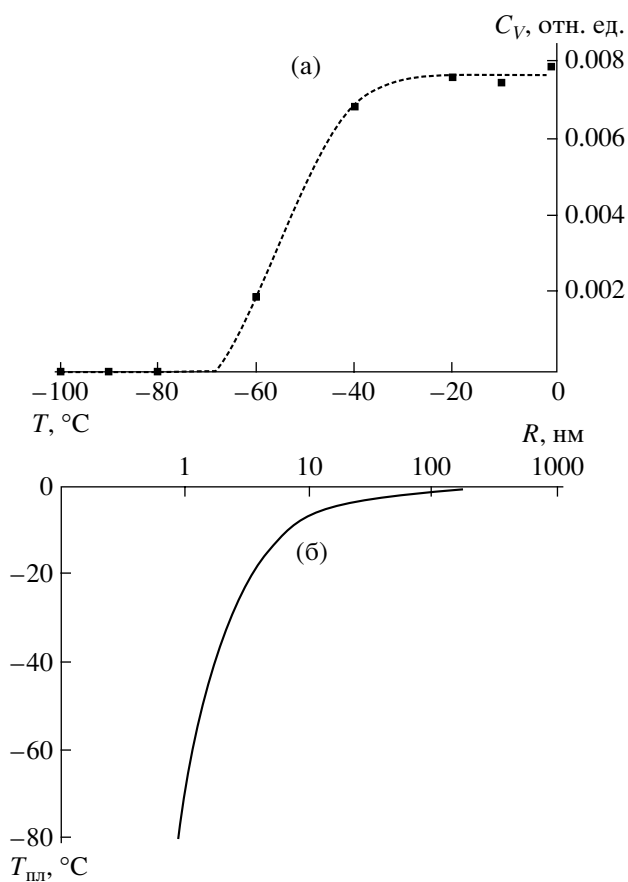


Рис. 5. Зависимости объемной доли воды в образце М332-І от температуры (а) и температуры плавления льда в порах от радиуса пор R (б).

От отношения числа протонов имеет смысл перейти к более наглядной величине – объемной доле жидкой воды в образце C_V . Примем во внимание, что $C_{ук}$ очень мала, плотности воды и CH_2 -групп ПЭ практически равны, а ММ воды и CH_2 -групп ПЭ относятся как 18 : 14. Тогда $C_V = C_{ук}(18/14) = 1.28C_{ук}$. Эту величину мы будем использовать в дальнейшем. Известно, что температура замерзания (плавления) воды в порах зависит от радиуса последних, точнее, от радиуса кривизны внутренней поверхности поры [26]. На рис. 4 показано, как меняются спектры насыщенного влагой при атмосферных условиях насцентного порошка М332-І при понижении температуры: от комнатной температуры до -40°C узкая компонента практически не меняется, а в интервале -40...-60°C она резко падает. При нагревании образца до комнатной температуры амплитуда узкой компоненты восстанавливается – спектр порошка совпадает со спектром, приведенным на рис. 2в.

Рисунок 5а характеризует вымораживание воды в порах: зависимость объемной доли воды C_V , остающейся жидкой, от температуры образца. По этой зависимости можно оценить распределение пор по размерам. Если температура замерзания воды в порах -60°C и ниже, значит поры очень мелкие – лежат в нанометровом диапазоне.

Тот факт, что C_V не изменилась при переходе через 0°C , означает, что в более крупных (микроскопических) порах вода не содержится. Существуют теоретические расчеты зависимости температуры замерзания (плавления) воды $T_{\text{пл}}$ от размера пор [27, 28]. В данной работе использовали экспериментальную зависимость, полученную на образцах пористых стекол, изготовленных в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН [29]. Имелся набор образцов с узким распределением пор по радиусу R в пределах каждого отдельного образца, что было показано методами ртутной порометрии и адсорбции паров азота. Набор образцов покрывал диапазон R от 1 до 100 нм. Образцы насыщали водой и методом ПМР определяли $T_{\text{пл}}$ воды для каждого из образцов в наборе [29].

Полученная в работе [29] зависимость $T_{\text{пл}} = f(R)$ приведена на рис. 5б. Как видно, данные рис. 5 позволяют найти функцию плотности $W(R)$ распределения по размерам объемной доли пор в образце

$$W(R) = \frac{dC_V}{dT_{\text{пл}}} \frac{dT_{\text{пл}}}{dR},$$

где производные находятся графически из рис. 5а и 5б соответственно. Полученная таким образом функция плотности распределения показана на рис. 6.

Точность нахождения формы $W(R)$ определяется точностью экстраполяции кривых, построенных по экспериментальным точкам на рис. 5. Оказалось, что это распределение очень узкое и его максимум находится вблизи 1 нм.

Попытаемся связать приведенные данные с микроструктурой исследованных реакторных порошков, в которых наблюдалась узкая компонента. На рис. 1ж, з представлены микроснимки наносцентных частиц лабораторных реакторных порошков, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии. Тонкая структура частиц М332-I визуально ничем не отличалась от структуры порошка М332-II. Как отмечалось, частицы реакторного порошка состоят из довольно мелких образований, зерен, с размерами 0.2–0.5 мкм, между которыми находятся пустоты. Поскольку размеры пор существенно меньше, чем наблюдаемые промежутки между зернами, мож-

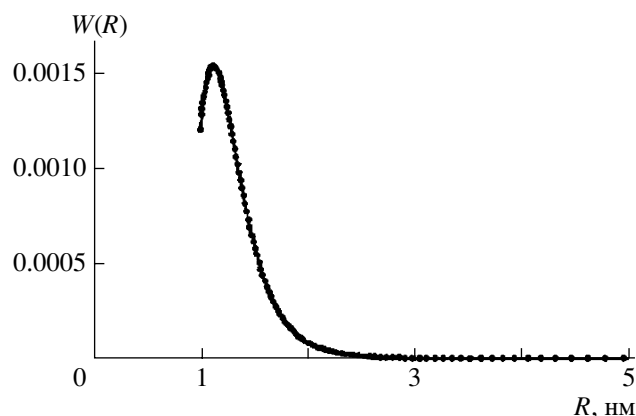


Рис. 6. Функция плотности распределения объемной доли пор по размерам в порошке М332-I.

но предположить, что нанопоры находятся внутри зерен.

Проведем очень грубую оценку нанопористой структуры зерен. Согласно рис. 6, наиболее вероятный радиус кривизны внутренней поверхности поры 1.2 нм, средний диаметр зерна (рис. 1ж) примем равным 0.5 мкм. Будем считать, что в образце М332-I, долго находившемся в атмосферных условиях, все поры заполнены водой, их доля равна $C_V^{\text{max}} = 6.10^{-3} \times 1.28 = 7.7 \times 10^{-3}$. Это та доля, которую составляют нанопустоты от объема образца. Тогда объем пор в зерне составит $5 \times 10^{-4} \text{ мкм}^3$. Если допустить, что поры сферические, то объем одной поры $7.2 \times 10^{-9} \text{ мкм}^3$, и таких пор в зерне 7×10^4 . Поры достаточно быстро насыщаются влагой, следовательно, они открытые, расположены близко к поверхности зерна. Поверхность зерна около 0.8 мкм^2 , а сумма сечений всех пор в зерне, если бы они были сферическими, составила бы 0.3 мкм^2 , т.е. поверхность зерна в значительной степени “состояла бы из пор”, что представляется мало вероятным. Остается допустить, что нанопоры имеют вытянутую форму: их радиус соответствует распределению на рис. 6, а длина значительно больше, т.е. зерна пронизаны каналами, уходящими вглубь зерна, торцами выходящими на поверхность. Очевидно, длина такого канала должна быть существенно меньше поперечного размера зерна. Определить длину такого канала не представляется возможным, но можно провести некоторые оценки. Например, если допустить, что длина канала составляет 1/10 диаметра зерна (0.05 мкм), то число таких удлинен-

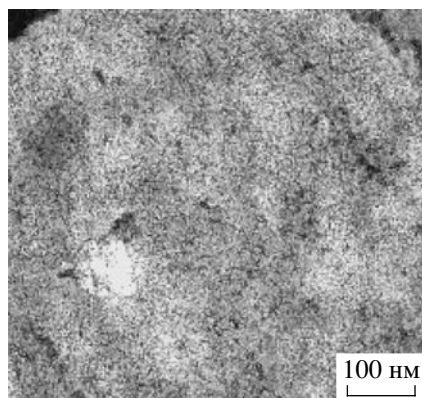


Рис. 7. Срез с насцентной частицы реакторного порошка М332-І, контрастированного RuO₄.

ных пор-каналов в зерне с радиусом кривизны $R = 1.2$ нм составит 2×10^3 , а их выходы на поверхность займут около 1% от общей поверхности зерна, что вполне правдоподобно.

На микрофотографиях срезов частиц порошков М332-І и М332-ІІ, контрастированных RuO₄, одна из которых приведена на рис. 7, видны точечные области почернения, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. Возможно, именно они представляют собой выходы пор-каналов, к предположению о существовании которых приводит анализ ПМР-спектров. Таким образом, метод ПМР широких линий при исследовании насцентных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ может быть использован не только “традиционно” – для изучения молекулярной подвижности, но и для обнаружения пор нанометровых размеров.

В дальнейшем предполагается комплексно изучить влияние динамической жесткости и пористости (в том числе и нанопористости) реакторных порошков на их способность к компактизации и образованию механически целостной пленки. Пористость на разных масштабных уровнях и молекулярная подвижность должны, как нам кажется, играть в этих процессах важную роль.

Авторы выражают благодарность сотруднику Мартин-Лютер Университета Халле-Виттенберг (Германия) М. Бушнаковскому за получение электронно-микроскопических снимков срезов исследуемых частиц реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 2. P. 505.
2. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // Polym. Commun. 1985. V. 26. №10. P. 258.
3. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. № 10. P. 1814.
4. Powder Metallurgy / Ed. by W. Leszynski. New York: Interscience, 1961.
5. Baumgaertner E.R. Pat. 3, 847, 888 USA. 1974.
6. Han K.S., Wallace J.F., Truss R.W., Geil P.H. // J. Macromol. Sci., Phys. 1981. V. 19. № 3. P. 313.
7. Haldin G.W., Kamel I.L. // Polym. Eng Sci. 1977. V. 17. № 1. P. 21.
8. Han K.S., Wallace J.F., Truss R.W., Geil P.H. // Polym. Eng Sci. 1980. V. 20. № 14. P. 747.
9. Maeda T., Matsuoka S. // J. Fac. Eng Univ. Tokyo. B. 1975. V. 33. № 1. P. 191.
10. Селихова В.И., Zubov Ю.А., Синевич Е.Л., Чвалун С.Н., Иванчева Н.И., Смольянинова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 92.
11. Siegman A., Raiter I., Narkis M., Eyerer P. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. № 4. P. 1180.
12. Chanzy H.D., Bonjour E., Marchessault R.H. // Colloid Polym. Sci. 1974. V. 252. № 1. P. 8.
13. Smith P., Lemstra P.J., Booij H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 4. P. 877.
14. Munoz-Escalona A., Villamizar C., Frias P. // Polymer Science and Technology / Ed. by A. Hiltner. 1981. V. 22. P. 95.
15. Френкель Я.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1946. Т. 16. № 1. С. 29.
16. Kuchinski G.C. // Trans. АИМЕ. 1949. V. 185. № 1. P. 169.
17. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1089.
18. Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
19. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1119.
20. Слоним И. Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966.
21. Bergmann K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 9. P. 1611.

22. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
23. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Marikhin V. A., Myasnikova L.P. // J. Macromol. Sci. Phys. 1990. V. 29. № 2–3. P. 129.
24. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда М.: Мир, 1984.
25. Halbach K. // Phys. Rev. 1960. V. 119. № 4. P. 1230.
26. Бакаев В.А., Киселев В.Ф., Красильников К.Г. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 125. № 4. С. 831.
27. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
28. Морохова И.Д., Трусова Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
29. Вензель Б.И., Егоров Е.А., Жиженков В.В., Клейнер В.Д. // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 48. № 3. С. 461.

Nanoporous Structure of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Reactor Powder

L. P. Myasnikova^a, E. A. Egorov^a, V. V. Zhizhenkov^a, N. G. Kvachadze^a,
Yu. M. Boiko^a, E. M. Ivan'kova^a, V. A. Marikhin^a, A. Ya. Valendo^b,
E. I. Voronova^b, and G. Michler^c

^a Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnikeskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

^b Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus

^c Martin-Luter University of Halle-Wittenberg,
Halle (Saale), Germany

e-mail: liuba.myasnikova@mail.ioffe.ru

Abstract—The influence of the catalyst system and synthesis conditions on the morphology and molecular dynamics of reactor (nascent) powders of ultrahigh-molecular-weight PE synthesized over supported Ziegler–Natta catalysts in laboratory reactors was studied by means of electron microscopy and ¹H broadline NMR spectroscopy. For comparison, commercial reactor powders were studied as well. The type of the catalyst system and the temperature of slurry polymerization have a substantial effect on the supermolecular structure of the nascent polymer. The proton NMR spectra of the reactor powders synthesized at low temperatures display a narrow component. An analysis of its behavior at low temperatures and different humidities led to the conclusion that the signal is due to the water localized in nanopores of 2–4 nm size in the nascent polymer. The role of the nanopores in the sintering of reactor particles is discussed.

УДК 541.64:539(2+3)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ТРОЙНОГО ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА¹

© 2008 г. Т. И. Мединцева*, Н. А. Ерина**, Э. В. Прут*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Veeco/Digital Instruments
112 Robin Hill Road, Santa Barbara, California 93117, USA

Поступила в редакцию 28.03.2007 г.

Принята в печать 18.10.2007 г.

Методом атомно-силовой микроскопии изучена структура невулканизованных и динамически вулканизованных смесей изотактического ПП с тройным этиленпропилендиеновым сополимером при содержании последнего 5–85 мас. %. Исследованы системы на основе эластомеров двух типов – чистого и пластифицированного 50% олигомера. В процессе термической обработки (прессования) структура невулканизованных материалов претерпевает существенные изменения. Морфология динамически вулканизованных смесей, содержащих до 75 мас. % каучука, характеризуется однородным распределением шитых частиц каучука с размерами менее 2 мкм в непрерывной матрице термопласта. В процессе смешения ПП с пластифицированным эластомером происходит диффузия олигомера в термопластичную фазу, при этом он распределяется примерно в равных долях между компонентами смеси. В результате деформационные характеристики пластифицированных систем понижаются по сравнению с материалами, не содержащими олигомер. Проведен сравнительный анализ зависимостей модуля упругости от состава исследованных смесей с теоретическими значениями, полученными с помощью моделей Кернера, Уемуры–Такаянаги, Дэвиса и Корана–Патела.

Среди полимерных материалов особое место занимают смеси на основе полиолефинов и каучуков [1, 2]. Одним из основных факторов, влияющих на механические характеристики гетерофазных систем, в том числе и на основе термопластов и эластомеров, являются их морфологические особенности: соотношение компонентов, размер, форма и характер распределения частиц дисперсной фазы в матрице, а также наличие межфазного слоя. Структура и свойства смесей ПП и невулканизованного этиленпропилендиенового эластомера (СКЭПТ) изучены достаточно подробно [3–10]. Деформационные и прочностные свойства этих систем зависят от условий получения, типа, соотношения и молекулярных характеристик исходных полимеров. Однако морфология

таких материалов не стабильна и может претерпевать существенные изменения в процессе переработки.

Свойства смесей на основе термопластов и эластомеров, в том числе на основе ПП–СКЭПТ, могут быть значительно улучшены методом динамической вулканизации [11], основанным на принципе *in situ*, когда вулканизация эластомера происходит при его смешении в расплаве с термопластичным полимером. Это приводит к высокой степени дисперсности каучуковой фазы в получаемых термопластичных вулканизатах (ТПВ).

В работе [12] с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовали морфологию смеси, содержащей ПП и 80 мас. % СКЭПТ. Было обнаружено, что в исходной невулканизованной системе ПП является дисперсной фазой. В процессе динамической вулканизации по мере роста плотности шивки каучука происходит фазовая инверсия: ПП становится матрицей, а СКЭПТ – дисперсной фазой; при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-01295-а).

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

этом сшитые частицы каучука с размером порядка 0,8–2,0 мкм плотно упакованы в непрерывной матрице термопласта.

Для создания ТПВ с определенными свойствами используют различного рода наполнители и пластификаторы. В высоковязкие эластомеры часто добавляют низкомолекулярные олигомеры (масла). Это существенно влияет на структуру и реологическое поведение ТПВ [11, 13, 14], поскольку при смешении масло диффундирует из каучука и в той или иной степени распределяется между компонентами [15, 16]. При использовании метода трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) в работе [14] было показано, что распределение масла между ПП и СКЭПТ определяет вязкость ТПВ в целом.

Для изучения степени распределения масла в ТПВ используют различные экспериментальные методы, такие как ДМА, ДСК, СЭМ, ТЭМ и другие, которые имеют определенные ограничения. Например, исследования с помощью СЭМ и ТЭМ связаны с трудоемкими процедурами приготовления поверхности исследуемого образца. Кроме того, электронный пучок может модифицировать или даже разрушать исходную структуру, искажая реальную картину [17].

В последние годы широкое распространение получил еще один метод изучения поверхности различных материалов – атомно-силовая микроскопия (АСМ), являющаяся в настоящее время одной из наиболее популярных методик из семейства зондовой силовой микроскопии [18]. Этот метод позволяет помимо визуализации структурных особенностей вплоть до нанометровой шкалы проводить также локальное зондирование различных физических свойств поверхности образцов: механических, электрических, магнитных, термических и т.д. Еще один привлекательный аспект АСМ – относительная простота приготовления поверхности образцов для исследования. В частности, такой метод препарирования, как микротомирование, который незаменим для исследования морфологии полимерных смесей и композитов, в случае АСМ гораздо менее трудоемок, поскольку не требует получения ультратонких срезов и применения дополнительной стадии контрастирования компонентов окислами тяжелых металлов по сравнению с микротомированием для ТЭМ [19].

Методологические аспекты изучения структуры эластомерных материалов, в том числе и ТПВ, при помощи АСМ были рассмотрены в работе [20]. Показано, что АСМ позволяет визуализировать области с разной плотностью сшивки эластомерной фазы и исследовать влияние распределения наполнителей различной природы и пластификатора (парафинового масла) на морфологию ТПВ.

Вопрос о роли масла в процессе смешения и его распределении в динамически вулканизированных смесях до сих пор остается дискуссионным. Поэтому в настоящей работе методом АСМ изучена морфология невулканизированных и динамически вулканизированных смесей изотактического ПП и СКЭПТ, в том числе маслонеполненного, в широком диапазоне соотношений компонентов, а также исследованы их механические характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основных компонентов смесей использовали промышленный изотактический ПП с $M_w = 3.5 \times 10^5$, $M_n = 7.7 \times 10^4$, температурой плавления 165°C, степенью кристалличности 55%; СКЭПТ марки Dutral TER 4044 (СКЭПТ-4044) с количеством пропиленовых звеньев 35% и вязкостью по Муни 44 (при 100°C); СКЭПТ марки Dutral TER 4535 (СКЭПТ-4535), содержащий 50% масла, введенного в процессе синтеза, с 32% пропиленовых звеньев и вязкостью по Муни 32 (при 125°C). В составе СКЭПТ диеновым компонентом являлся 5-этилиден-2-норборнен (4–5%).

Механическое смешение ПП со СКЭПТ проводили при 190°C в течение 10 мин в смесителе типа “Брабендер” при скорости вращения роторов 100 об/мин. ТПВ получали методом динамической вулканизации в тех же условиях [21]. Состав исследованных смесей приведен в табл. 1. Для вулканизации использовали систему, содержащую серу в количестве 1 мас. ч. на 100 мас. ч. СКЭПТ (без учета массовой доли масла) и ускорители, выбор и содержание которых приведены в работе [22].

Морфологию смесей изучали методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе “Jeol JSM-35C”

Таблица 1. Состав исследуемых смесей

[ПП], мас. %/об. доли	[СКЭПТ], мас. %/об. доли	[ПП] : [СКЭПТ] (без учета мас. доли масла)
ПП, СКЭПТ-4044		
85/0.85	15/0.15	6.00
75/0.74	25/0.26	3.00
57/0.56	43/0.44	1.33
50/0.49	50/0.51	1.00
40/0.39	60/0.61	0.67
25/0.24	75/0.76	0.33
ПП, СКЭПТ-4535		
75/0.75	25/0.25	6.00
60/0.59	40/0.41	3.00
40/0.39	60/0.61	1.33
33/0.32	67/0.68	1.00
25/0.25	75/0.75	0.67
15/0.15	85/0.85	0.33

(Япония). Исследовали поверхность образцов, полученную сколом в жидком азоте, с последующей экстракцией эластомерной фазы из смеси толуолом при комнатной температуре в течение 1 суток.

Структурные АСМ-исследования смесей проводили на их поперечных срезах, полученных методом низкотемпературного микротомирования при -100°C на приборе “Microstar” (Microstar Technology, США). Изображения поверхности образца наблюдали на сканирующем зондовом микроскопе “MultiMode™ Nanoscope IIIa™” (Veeco/Digital Instruments, США) в режиме соударений или прерывистого контакта (tapping mode™) [23]. Использовали кремниевые зонды с жесткостью ~ 40 Н/м и резонансной частотой 150–200 кГц.

Для усиления фазового контраста выбрали режим, при котором амплитуда сканирования составляла 0.4–0.5 от значения амплитуды свободных колебаний зонда. В настоящей работе приводятся так называемые “фазовые” изображения, контраст на которых обусловлен изменением фазы колебаний зонда при взаимодействии с областями поверхности образца, имеющими разные физико-механические свойства. При этом темные области на изображениях соответствуют наиболее мягким компонентам смеси, а светлые – более жестким [24].

Для оценки содержания компонентов гетерофазных систем структурные изображения обрабатывали и анализировали с помощью математической процедуры программного обеспечения микроскопа “MultiMode™ Nanoscope IIIa™” [25].

Для проведения механических испытаний смеси прессовали в виде пластин толщиной 0.35 мм при 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин. Затем пластины охлаждали и вырубали двусторонние лопатки с длиной рабочей части 35 и шириной 5 мм. Одноосное растяжение образцов выполняли на испытательной машине “Инстрон-1122” при комнатной температуре и скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности морфологической структуры смесей ПП–СКЭПТ

Исследование морфологии поверхностей поперечных сколов (срезов) отпрессованных образцов смесей ПП–СКЭПТ разного состава осуществляли с использованием методов СЭМ и АСМ.

На рис. 1а–г приведены СЭМ-микротографии смесей на основе СКЭПТ-4044. Темные области на снимках представляют собой пустоты, образовавшиеся в результате экстракции эластомера растворителем. В смесях с соотношением [ПП] : [СКЭПТ] ≥ 1.00 матрицей является термопласт (рис. 1а–в). Морфология образца, содержащего 25 мас. % СКЭПТ-4044, характеризуется однородным распределением мелко дисперсных частиц эластомера в ПП-матрице (рис. 1а). С увеличением доли СКЭПТ до 40–50 мас. % происходит укрупнение его доменов и изменение их формы, хотя термопласт по-прежнему является матрицей (рис. 1б, в). При содержании 60 мас. % СКЭПТ-4044 в смеси наблюдается морфология взаимопроникающих фаз (рис. 1г), что согласуется с литературными данными [7, 8].

Для сравнения на рис. 1д–з также представлены АСМ-изображения поперечных срезов отпрессованных невулканизированных образцов этих же смесей. Темные области соответствуют СКЭПТ, а светлые – ПП.

Видно, что оба метода подтверждают общую тенденцию изменения морфологии с увеличением количества эластомера в смеси. Однако метод

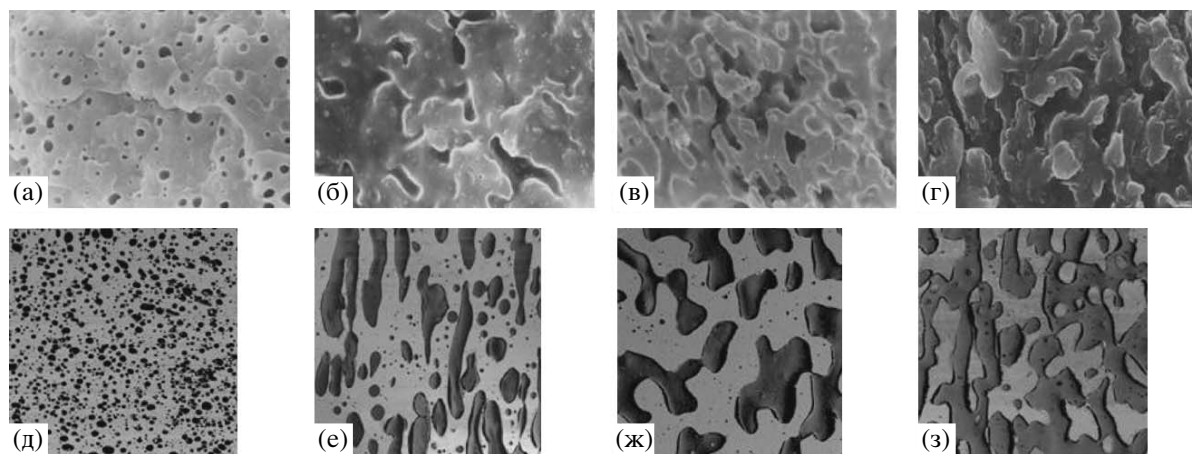


Рис. 1. СЭМ- (а–г) и АСМ-изображения (д–з) поверхностей отпрессованных образцов смесей, содержащих невулканизированный СКЭПТ-4044 с соотношением [ПП] : [СКЭПТ] = 3.00 (а, д), 1.33 (б, е), 1.00 (в, ж) и 0.67 (г, з). Размер СЭМ-изображений 65×45 мкм, АСМ-изображений 50×50 мкм.

АСМ в данном случае более информативен, поскольку позволяет получить более детальные изображения и отчетливее визуализировать обе фазы в смесях, что, несомненно, связано с возможностями АСМ и со способом приготовления образцов.

Морфология образца, содержащего 25 мас. % эластомера, характеризуется однородным распределением мелкодисперсных частиц с размерами менее 0.3 мкм (рис. 1д). В смесях с соотношением компонентов, равным 1.33 и 1.00, присутствуют как мелкие частицы каучука с диаметром $\sim 0.5\text{--}4.0$ мкм, так и более крупные домены со средним размером 10×20 мкм, распределенные в непрерывной ПП-матрице (рис. 1е, ж).

Структура смесей до и после прессования различна. Это наиболее заметно в случае материалов с большим содержанием СКЭПТ (≥ 50 мас. %). На рис. 2 представлены АСМ-изображения смесей с каучуками обоих типов до и после термической обработки (прессования). Видно, что непосредственно после смешения наблюдается морфология взаимопроникающих фаз (рис. 2а, в). Структура отпрессованных образцов в обоих случаях резко меняется – частицы эластомера существенно укрупняются (рис. 2б, г). Вероятно, это является следствием интенсивного течения более низковязкого ПП в условиях воздействия температуры и давления, а также коалесценции мелких эластомерных частиц в крупные домены в отсутствие трехмерной сетки, образующейся при вулканизации.

Дальнейшее повышение содержания СКЭПТ-4044 (> 60 мас. %) приводит к инверсии фаз, когда уже эластомер становится матрицей. На рис. 3 представлены такого рода морфологические картины отпрессованных смесей при одном и том же соотношении компонентов с невулканизированным (рис. 3а) и вулканизированным (рис. 3б) эластомером. Видно, что в обоих случаях домены ПП со средним размером $\sim 0.5\text{--}4$ мкм однородно распределены в матрице СКЭПТ. Следует отметить, что процесс динамической вулканизации не приводит к существенным изменениям морфологии: домены ПП однородно распределены в матрице эластомера, и их размер в среднем почти не меняется (рис. 3б). Однако форма доменов становится более правильной, что, по-видимому, является следствием кристаллизации ПП в матрице вулканизированного СКЭПТ, имеющего большую жесткость.

По мере увеличения доли ПП и уменьшения количества СКЭПТ в динамически вулканизированных смесях кардинально изменяется морфология. На рис. 4 представлены АСМ-изображения поперечных срезов образцов динамически вулканизированных смесей с различным соотношением ПП и маслонаполненного СКЭПТ-4535.

Для всех систем наблюдается структура, для которой характерно относительно однородное распределение мелких доменов СКЭПТ со средними размерами $\sim 0.2\text{--}2.0$ мкм неправильной формы в непрерывной матрице термопласта. Изрезанная форма внешнего контура этих доменов делает площадь их взаимодействия с матрицей

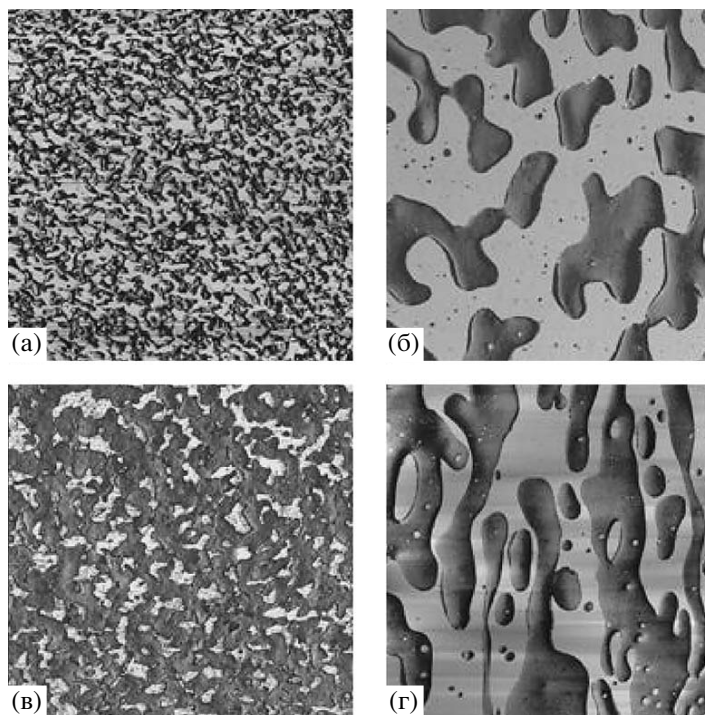


Рис. 2. АСМ-изображения образцов невулканизованных смесей, содержащих 50 мас. % СКЭПТ-4044 (а, б) и 75 мас. % СКЭПТ-4535 (в, г) до (а, в) и после прессования (б, г). Размер изображений 50 × 50 мкм.

гораздо более развитой по сравнению со смесями, содержащими невулканизованный эластомер.

Размер каучуковых частиц и их распределение в ПП-матрице для динамически вулканизованных ТПВ на основе СКЭПТ-4044, морфологию которых рассматривали ранее [26], примерно такие же, как и для смесей, содержащих СКЭПТ-4535.

Увеличение содержания СКЭПТ в смеси сравнительно слабо влияет на размер его частиц.

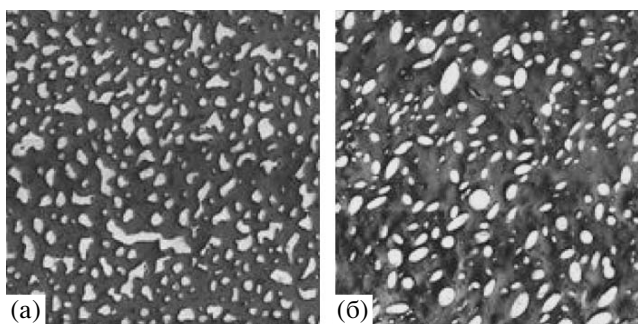


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности образцов отпрессованных смесей, содержащих невулканизованный (а) и вулканизованный (б) СКЭПТ-4044 в количестве 75 мас. %. Размер изображений 30 × 30 мкм.

Сшитые каучуковые частицы формируют трехмерный структурный каркас, плотность которого возрастает с повышением их концентрации. Это происходит, по-видимому, в результате агломерации частиц СКЭПТ. Структура динамически вулканизованных смесей, содержащих до 75 мас. % каучука, аналогична структуре наполненных композитов. Она стабильна и не претерпевает существенных изменений даже после нескольких циклов переработки в отличие от смесей с невулканизованным СКЭПТ [21].

Таким образом, динамическая вулканизация смещает границу обращения фаз в сторону увеличения содержания эластомера до 75 мас. % по сравнению со смесями с невулканизованным СКЭПТ, для которых переход к морфологии непрерывных взаимопроникающих фаз, а затем и их инверсии наблюдается при более низких содержаниях эластомера (~50–60 мас. %).

На АСМ-изображениях высокого разрешения, представленных на рис. 5, видны более тонкие структурные особенности ТПВ, содержащих два типа эластомера, при одинаковом соотношении [ПП] : [СКЭПТ] = 0.67 (без учета массовой доли масла). Наблюдаются как зоны, соответ-

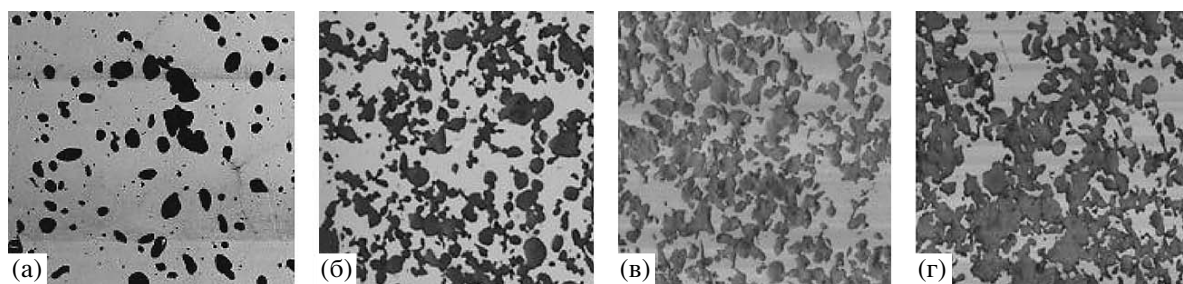


Рис. 4. АСМ-изображения отпрессованных ТПВ, содержащих СКЭПТ-4535 с соотношением [ПП] : [СКЭПТ] = 6.00 (а), 1.33 (б), 1.00 (в) и 0.67 (г). Размер изображений 15 × 15 мкм.

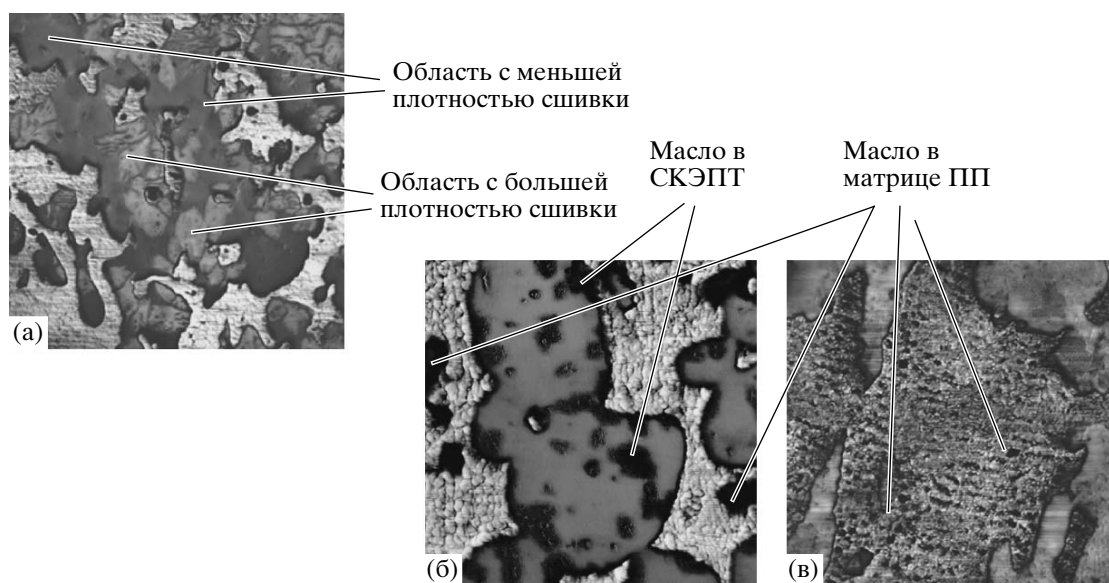


Рис. 5. АСМ-изображения высокого разрешения для ТПВ, содержащих СКЭПТ-4044 (а) и СКЭПТ-4535 (б, в) с соотношением [ПП] : [СКЭПТ] = 0.67 (без учета массовой доли масла). Размер изображений 3 × 3 мкм.

ствующие ПП-матрице (самые светлые области), так и домены СКЭПТ-4044, внутри которых четко визуализируются области с разным контрастом (рис. 5а). Факт проявления различного контраста в эластомерных включениях свидетельствует о наличии механической гетерогенности, обусловленной, очевидно, различной плотностью сшивки каучуковой фазы. Более светлые области с большей плотностью сшивки и наоборот.

Из микрофотографий, иллюстрирующих структурные особенности ТПВ с маслом наполненным СКЭПТ-4535, следует, что и в каучуковых доменах, и в матрице ПП присутствуют темные включения нанометрового масштаба, которые, вероятно, соответствуют местам скопления масла (рис. 5б, в). Это свидетельствует о том, что в

процессе смешения масло перераспределяется между СКЭПТ и ПП, т.е. часть его остается в эластомере, а другая диффундирует в аморфные области ПП.

Математическая процедура обработки АСМ-изображений дала возможность провести анализ соотношения компонентов смесей и сравнить полученные значения с исходными (или заявляемыми), а также сделать оценочные выводы о распределении масла [25]. Эта методика позволяет оценить площадь, занимаемую сильно различающимися по контрасту фазами. Анализировали изображения размерами 50 × 50 мкм (для невулканизованных смесей) и 15 × 15 мкм (для динамически вулканизованных ТПВ), на которых

Таблица 2. Сравнение исходного соотношения компонентов маслонаполненных смесей с соотношением, полученным в результате обработки АСМ-изображений

Исходное соотношение [ПП] : [СКЭПТ-4535]	Соотношение [ПП] : [СКЭПТ-4535], полученное после анализа АСМ-изображений
Невулканизованные смеси	
1.33	1.20
1.00	0.81
0.67	0.67
Динамически вулканизованные смеси	
1.33	1.32
1.00	0.99
0.67	0.66

Таблица 3. Механические характеристики смесей ПП–СКЭПТ

Соотношение [ПП] : [СКЭПТ] (без учета мас. доли масла)	Модуль упругости E , МПа	Предел прочности σ_p , МПа	Удлинение при разрыве ϵ_p , %
ПП, СКЭПТ-4044			
3.00	1170/715	18.6/17.6	260/190
1.33	520/380	12.0/16.3	190/300
1.00	395/215	11.0/13.2	170/370
0.67	245/110	7.4/10.0	160/320
ПП, СКЭПТ-4535			
3.00	330/370	10.8/13.1	110/190
1.33	110/120	5.4/8.2	140/340
1.00	38/66	2.8/7.1	170/400
0.67	25/38	2.3/5.2	260/400

Примечание. В числителе указаны значения механических параметров для невулканизованных смесей, в знаменателе – для динамически вулканизованных.

четко визуализируются только две фазы – термопласта и эластомера.

Для смесей ПП и СКЭПТ-4535 было обнаружено, что площадь, занимаемая светлой фазой (ПП) по величине больше заявленной, а темной фазы (СКЭПТ) – меньше. Другими словами, в процессе смешения происходит диффузия масла в термопластичную матрицу.

В табл. 2 приведены значения исходных соотношений, которые рассчитывали без учета массовой доли масла в СКЭПТ-4535, и величин, полученных после обсчета изображений. Для невулка-

низованных смесей существует некоторый разброс между заявленными и полученными расчетными значениями соотношений термопласт–эластомер, а для динамически вулканизованных ТПВ наблюдается хорошее совпадение величин.

Это дает основание утверждать, что в процессе смешения масло распределяется между термопластом и эластомером примерно в равных долях.

Механические свойства смесей ПП–СКЭПТ

Механические характеристики (модуль упругости E , предел прочности σ_p и удлинение при разрыве ϵ_p) исследуемых систем ПП–СКЭПТ представлены в табл. 3.

Как отмечалось выше, динамически вулканизованные смеси, содержащие до 75 мас. % СКЭПТ, обладают трехмерным структурным каркасом, образованным близко расположенными доменами сшитого каучука, которые разделены совсем тонкими слоями термопластичного ПП. Именно такая морфология обуславливает сочетание механического поведения, присущего традиционным вулканизатам, и реологического поведения, характерного для термопластов.

В результате динамической вулканизации величины модуля упругости изменяются по-разному для систем, содержащих два типа каучука: понижаются для смесей на основе СКЭПТ-4044 и увеличиваются для маслонаполненных композиций. По-видимому, разный характер изменения модуля упругости в зависимости от состава обусловлен структурой СКЭПТ.

Как и ожидалось, вследствие диффузии части масла из каучука в термопласт значения модуля упругости и предела прочности смесей, содержащих маслонаполненный СКЭПТ-4535, существенно ниже, чем эти же характеристики для материалов на основе СКЭПТ-4044. Однако значения удлинения при разрыве для ТПВ обоих типов приблизительно одного порядка (в пределах погрешностей эксперимента) и не зависят от присутствия масла в смеси.

Полученные зависимости механических характеристик от состава были проанализированы в рамках моделей, предложенных для гетерофазных систем.



Рис. 6. Зависимости величин модуля упругости E смесей на основе СКЭПТ-4044 от содержания эластомера $\phi_{эл}$. Точки – экспериментальные данные для смесей с невулканизованным эластомером (а) и ТПВ (б). Кривые 1–4 – теоретические кривые, полученные при расчетах по уравнениям (3), (1), (2) и (4) соответственно.

Среди уравнений, позволяющих рассчитать величины модуля упругости двухфазной смеси, наиболее часто применяют уравнения Кернера [27] и Уемуры–Такаянаги [28], которые были разработаны для морфологий дисперсного типа. Для расчета зависимостей модуля упругости от состава гетерогенных смесей с морфологией взаимопроникающих непрерывных фаз может быть применимо уравнение Дэвиса, полученное на основе анализа существующих моделей макроскопически изотропных и гомогенных двухфазных композитных материалов [29].

Все эти уравнения для смесей термопластов с эластомерами могут быть записаны следующим образом:

уравнение Кернера

$$E = E_{ПП} \frac{1}{1 + (\phi_{эл}/\phi_{ПП})[15(1-\mu)/(7-5\mu)]} \quad (1)$$

уравнение Уемуры–Такаянаги

$$E = E_{ПП} \frac{(7-5\mu)\phi_{ПП}}{(7-5\mu) + (8-10\mu)\phi_{эл}} \quad (2)$$

уравнение Дэвиса

$$E^{1/5} = E_{ПП}^{1/5}(1 - \phi_{ПП}) + E_{эл}^{1/5}\phi_{эл}, \quad (3)$$

где E – модуль упругости смеси; $E_{ПП}$, $E_{эл}$, $\phi_{ПП}$, $\phi_{эл}$ – модули упругости и объемные доли ПП и СКЭПТ соответственно; μ – коэффициент Пуассона матрицы, равный 0.35. Для расчетов использовали полученные экспериментально величины

модулей упругости полимеров: $E_{ПП} = 1400$ МПа, для невулканизованных эластомеров $E_{эл} = 1.3$ МПа (СКЭПТ-4044) и 0.4 МПа (СКЭПТ-4535), для вулканизованных каучуков $E_{эл} = 2.0$ МПа (СКЭПТ-4044) и 0.6 МПа (СКЭПТ-4535).

На рис. 6 представлены зависимости экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (1)–(3) величин модуля упругости от состава для смесей ПП и СКЭПТ-4044. Видно, что для невулканизованных материалов в области содержания эластомера $\phi_{эл} \leq 0.51$ об. долей, т.е. в области дисперсной морфологии, наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментально полученных значений модуля с рассчитанными по уравнению Кернера (кривая 2), а для динамически вулканизованных – по уравнению Уемуры–Такаянаги (кривая 3).

При увеличении количества невулканизованного СКЭПТ-4044 в смесях изменяется структура и происходит переход к морфологии взаимопроникающих непрерывных фаз. При этом экспериментальные значения модуля упругости приближаются к рассчитанным по уравнению Дэвиса (кривая 1).

В случае динамически вулканизованных ТПВ по мере повышения содержания СКЭПТ ($\phi_{эл} > 0.51$ об. долей) домены каучука сближаются, а прослойки термопласта между ними становятся все более тонкими. Плотность структурного каркаса увеличивается, и его можно рассматривать как непрерывную фазу, что и обуславливает близкие значения эксперимен-

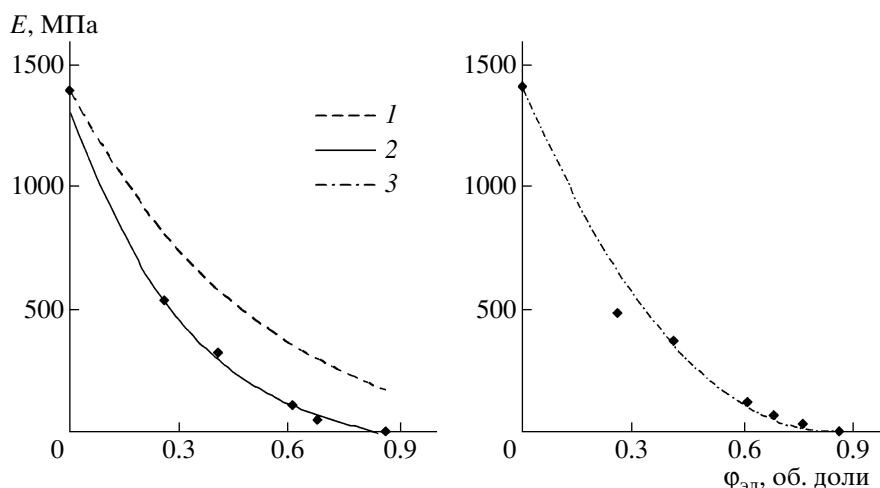


Рис. 7. Зависимости величин модуля упругости E ТПВ на основе СКЭПТ-4535 от содержания эластомера $\varphi_{эл}$. Точки – экспериментальные данные, линии – теоретические кривые, полученные при расчетах по уравнениям (3) (1, 2 – с учетом перераспределения масла) и (4) (3).

тальных и рассчитанных по уравнению Дэвиса величин модуля упругости ТПВ (кривая 1).

Позднее Coran и Patel [30] предложили уравнение для расчета модуля упругости термопластичных эластомеров как функции содержания жесткого или мягкого наполнителя, которое является суперпозицией верхней и нижней границ значения модуля

$$E = \varphi_{ПП}^n (n\varphi_{эл} + 1) \left(\varphi_{ПП} E_{ПП} + \varphi_{эл} E_{эл} - \frac{1}{\left(\frac{\varphi_{ПП}}{E_{ПП}} + \frac{\varphi_{эл}}{E_{эл}} \right)} \right) + \frac{1}{\left(\frac{\varphi_{ПП}}{E_{ПП}} + \frac{\varphi_{эл}}{E_{эл}} \right)} \quad (4)$$

В этом уравнении параметр n учитывает геометрию системы: размер частиц наполнителя, агрегацию частиц и т.д. Более высокие значения n соответствуют более мягким системам. Однако по его величине невозможно определить тип структуры, существующей в данной смеси.

На рис. 6 также представлены зависимости экспериментальных и рассчитанных по уравнению (4) при $n = 2$ значений модуля упругости от состава смесей, содержащих невулканизованный и вулканизованный СКЭПТ-4044. Наблюдается хорошее совпадение данных во всем диапазоне содержания эластомера.

Зависимости модуля упругости от состава для смесей на основе маслonaполненного СКЭПТ-4535 проходят ниже теоретических, что видно, например, из расчета по модели Дэвиса (рис. 7, кривая 1). Такое несоответствие, очевидно, обусловлено фактом перераспределения масла в процессе смешения ПП со СКЭПТ. Поэтому при расчетах модуля упругости маслonaполненных ТПВ следует использовать не модуль упругости индивидуального ПП, а величину, отвечающую ПП, модифицированному маслом. Соответствующие показатели для смесей ПП–масло были получены в работе [31].

Например, в состав смеси, содержащей 60 мас. % СКЭПТ-4535, масло входит в количестве 30 мас. %. Поскольку в процессе смешения примерно половина масла диффундирует в термопласт, для расчетов необходимо применять величину модуля упругости смеси ПП с 15 мас. % масла [31]. Используя по аналогии данные для остальных составов, можно получить достаточно удовлетворительное совпадение экспериментальных величин с теоретическими, вычисленными по уравнению Дэвиса (рис. 7, кривая 2).

Расчет модуля упругости смесей на основе маслonaполненного СКЭПТ-4535 по уравнению Корана–Патела также дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными при $n \sim 2$.

Следует отметить, однако, что в случае маслонаполненных смесей при расчетах в рамках моделей Кернера и Уемуры–Такаянаги не удалось получить хорошего совпадения экспериментальных и теоретических результатов.

Таким образом, для качественных оценок зависимостей модуля упругости от состава для смесей, содержащих маслонаполненный СКЭПТ, можно использовать как модель Дэвиса, так и модель Корана–Патела. При этом особенно важно, что, зная величины модуля упругости индивидуальных полимеров и смеси при каком-либо одном их соотношении, можно прогнозировать значения модуля упругости для смесей при любых других соотношениях компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Utracki L.A.* Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology. Munich; Vienna; New York: Hanser Publ., 1989.
2. *Плохоцки А.* // Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981.
3. Polypropylene / Ed. by J. Karger-Kocsis. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999.
4. *Jang B.Z., Uhlmann D.R., Vander Sande J.B.* // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 11. P. 3409.
5. *Jang B.Z., Uhlmann D.R., Vander Sande J.B.* // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 12. P. 4377.
6. *Coppola F., Greco R., Martuscelli E., Kammer H.W., Kumerlowe C.* // Polymer. 1987. V. 28. № 1. P. 47.
7. *Hoppner D., Wendorff J.H.* // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. № 6. P. 500.
8. *Fortelny I., Kovar J., Sikora A., Hlavata D., Krulis Z., Novakova Z., Pelzbauer Z., Cefelin P.* // Angew. Makromol. Chem. 1985. B. 132. № 1. S. 111.
9. *Greco R., Mancarella C., Martuschelli E., Ragosta G., Jinghua Y.* // Polymer. 1987. V. 28. № 11. P. 1929.
10. *Dao K.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 12. P. 4799.
11. *Abdou-Sabet S., Datta S.* // Polymer Blends / Ed. by D.R. Paul, C.B. Bucknall. New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2000.
12. *Abdou-Sabet S., Puydak R.C., Rader C.P.* // Rubber Chem. Technol. 1996. V. 69. № 3. P. 476.
13. *Han P.K., White J.L.* // Rubber Chem. Technol. 1995. V. 68. № 5. P. 728.
14. *Jayraman K., Kolli V.G., Kang S.Y., Kumar S., Ellul M.D.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. № 1. P. 113.
15. *Sengers W.G.F., Sengupta P., Gotsis A.D., Noordermeer J.W.M., Picken S.J.* // Polymer. 2004. V. 45. № 26. P. 8881.
16. *Sengers W.G.F., Wubbenhorst M., Picken S.J., Gotsis A.D.* // Polymer. 2005. V. 46. № 17. P. 6391.
17. *Mirabella F.M., Weiskettel A.* // Polym. News. 2005. V. 30. № 5. P. 143.
18. *Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E.* // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 1. P. 57.
19. *Magonov S.N.* // Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. New York: Acad. Press, 2001. V. 2. Ch. 10. P. 393.
20. *Yerina N., Magonov S.* // Rubber Chem. Technol. 2003. V. 76. № 4. P. 846.
21. Пат. 2069217 Россия. 1996 // Б.И. 1996. № 32.
22. *Жоруна Л.А., Компаниец Л.В., Канаузова А.Л., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1064.
23. *Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V.* // Surf. Sci. Lett. 1993. V. 290. № 7. P. 1688.
24. *Magonov S.N., Whangbo M.-H.* Surface Analysis with STM and AFM. Weinheim: VCH, 1996.
25. *Ерина Н.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2005.
26. *Мединцева Т.И., Древаль В.Е., Ерина Н.А., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2032.
27. *Kerner E.* // Proc. Phys. Soc. B. 1956. V. 69. № 8. P. 808.
28. *Uemura S., Takayanagi M.* // J. Appl. Polym. Sci. 1966. V. 10. № 1. P. 113.
29. *Davies W.E.A.* // J. Phys. D. 1971. V. 4. № 9. P. 1325.
30. *Coran A.Y., Patel R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1976. V. 20. № 11. P. 3005.
31. *Мединцева Т.И., Купцов С.А., Ерина Н.А., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 54.

Specifics of the Structure and Mechanical Properties of Blends of Isotactic Polypropylene with Ethylene–Propylene–Diene Elastomer

T. I. Medintseva^a, N. A. Erina^b, and E. V. Prut^a

^a *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b *Veeco/Digital Instruments,
112 Robin Hill Road, Santa Barbara, California 93117, the United States
e-mail: evprut@center.chph.ras.ru*

Abstract—The structure of unvulcanized and dynamically vulcanized blends of isotactic PP with ethylene–propylene–diene terpolymer (EPDM) having an EPDM content of 5–85 wt % was studied by means of atomic force microscopy. The systems based on the virgin elastomer and 50% plasticized oligomer were examined. During thermal treatment (molding), the structure of the unvulcanized materials undergoes substantial changes. The morphology of the dynamically vulcanized blends containing up to 75 wt % rubber is characterized by the homogeneous distribution of crosslinked rubber particles with a particle size of less than 2 μm in the continuous thermoplastic matrix. During PP blending with the plasticized elastomer, the oligomer diffuses into the thermoplastic phase, with this phase being distributed evenly between the blend components. As a result, the stress–strain characteristics of the plasticized systems decline relative to those of the oligomer-free materials. A comparative analysis of the dependence of the elastic modulus on the composition of the blends with the theoretical values obtained in terms of the Kerner, Uemura–Takayanagi, Davies, and Coran–Patel models was performed.

УДК 541.64:539.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМФОЛИТНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ЛИНЕЙНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ¹

© 2008 г. М. Ф. Зансохова*, В. Б. Рогачева*, Ж. Г. Гуляева*,
А. Б. Зезин*, J. Joosten**, J. Brackman**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

**DSM Research

P.O.Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Принята в печать 18.10.2007 г.

Изучено взаимодействие амфолитных пропилениминовых дендримеров, содержащих периферийные карбоксильные группы и внутренние третичные аминогруппы с линейными полиэлектролитами. Как в кислых, так и в щелочных средах вплоть до $pH \sim pI$ дендритные полиамфолиты способны образовывать интерполиэлектролитные комплексы с гибкими линейными полианионами и поликатионами. Обнаруженное в работе изменение состава комплексов при изменении pH среды обусловлено образованием внутримолекулярных цвиттер-ионных пар в дендримерной молекуле. Установлено, что способность интерполиэлектролитных комплексов растворяться в воде определяется степенью диссоциации ионогенных групп дендримера, не принимающих непосредственного участия в образовании интерполиэлектролитных солевых связей, стабилизирующих комплекс. Показано, что территориальное разделение карбоксильных и третичных аминогрупп в изученных полиамфолитных дендримерах отражается в различном строении интерполиэлектролитных комплексов дендримеров с линейными полиионами разного знака заряда.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы дендримеры стали одним из популярных объектов химии полимеров. Основной интерес исследователей относится к установлению внутренней структуры дендримеров, их конформационной подвижности и проницаемости по отношению к различным соединениям, в том числе и высокомолекулярным. Одним из подходов к изучению структуры дендримеров является исследование взаимодействия функциональных дендримерных молекул с химически комплексными макромолекулами. Ранее в работах [1–3] нами было изучено взаимодействие AstramolTM полипропилениминовых дендримеров пяти генераций с линейными и слабо шитыми полианионами. Было установлено, что дендри-

мерные молекулы оказываются полностью проницаемы для гибких высокомолекулярных полианионов, и в продуктах реакций все внешние первичные и внутренние третичные аминогруппы дендримеров способны образовывать солевые связи с анионными группами линейного или сетчатого полииона.

В настоящей работе исследованы интерполиэлектролитные реакции полиамфолитных дендримеров с линейными поликатионами и полианионами в водных растворах. Изучение особенностей поведения полиамфолитных дендримеров в таких реакциях представляет особый фундаментальный и прикладной интерес в связи с необычным территориальным разделением зарядов различного знака в молекулах этого нового класса полиамфолитов. В литературе имеется всего несколько работ, посвященных изучению полиамфолитов дендритного строения. В одной из них рассмотрено ионизационное равновесие в водно-солевых растворах амфолитных дендримеров [4]. Авторы этой работы установили, что в концен-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32318) и Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: vbr@genebee.msu.su (Зансохова Мария Фридриховна).

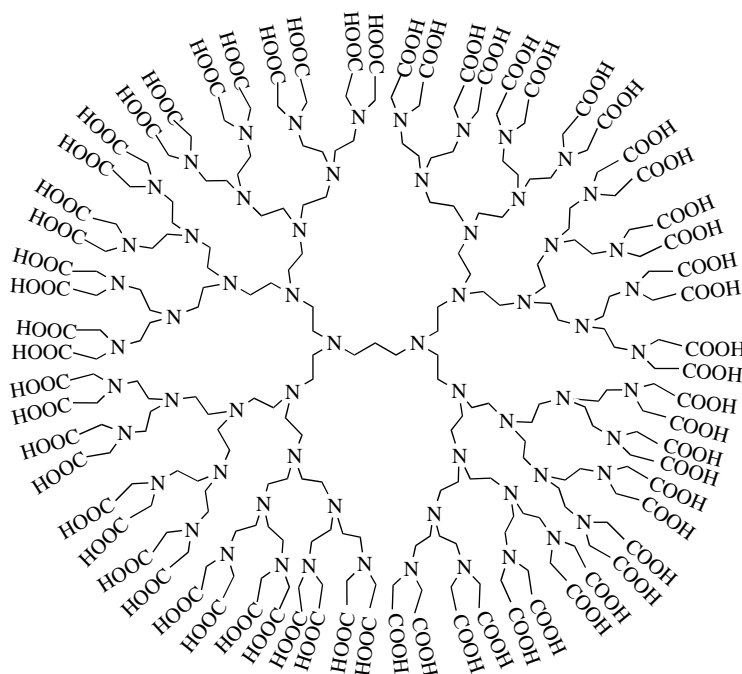
трированных солевых средах (1.0 N KCl) наблюдается послойное протонирование аминогрупп дендримера. В работе [5] изучено взаимодействие амфолитного полиамидаминового дендримера, содержащего периферийные карбоксильные группы, с линейным поликатионом. Показано, что взаимодействие амфолитного дендримера седьмой генерации с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом сопровождается образованием нерастворимого продукта и контролируется pH и ионной силой среды.

В настоящей работе в качестве полиамфолитных дендримеров использовали карбоксилированные Astramol™ полипропилениминовые дендримеры пяти генераций – DAB-dendr-(COOH)_x,

где $x = 4, 8, 16, 32$ и 64 , синтезированные фирмой DSM (Голландия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные карбоксилированные Astramol™ полипропилениминовые дендримеры содержат в периферийном слое карбоксильные группы, а во внутренней части молекулы – третичные аминогруппы. Ниже схематически показана молекула полиамфолитного дендримера пятой генерации (двумерное изображение), содержащего 64 периферийные карбоксильные группы и 62 внутренние третичные аминогруппы (DAB-dendr-(COOH)₆₄).



Амфолитные дендримеры пяти генераций синтезированы фирмой DSM (Голландия) кислотным гидролизом промежуточного продукта синтеза каждой генерации полипропилениминового дендримера, содержащего на периферии нитрильные группы (DAB-dendr-(CN)_x). Для этого к 15 г DAB-dendr-(CN)_x добавляли 150 мл концентрированной соляной кислоты, смесь выдерживали 24 ч, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После частичного концентрирования раствора в роторном испарителе продукт осаждали добавлением ацетона, осадок отделяли от супернатанта, промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре. По дан-

ном элементного анализа высушенного продукта и определения аниона Cl⁻ в водном растворе продукта методом argentометрического титрования полученные карбоксилированные дендримеры содержат 30 мас. % NH₄Cl.

В качестве линейных полиэлектролитов использовали полистиролсульфонат натрия (ПСС-Na) с $M = 10^5$ фирмы "Aldrich", диализованный через мембрану (15KD) фирмы "Serva"; полиакриловую кислоту (ПАК) с $M = 2.5 \times 10^5$ ("Aldrich"); поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭП) с $M = 2 \times 10^5$, полученный алкилированием поли-4-винилпиридина ("Aldrich") бромистым этилом [6] (степень

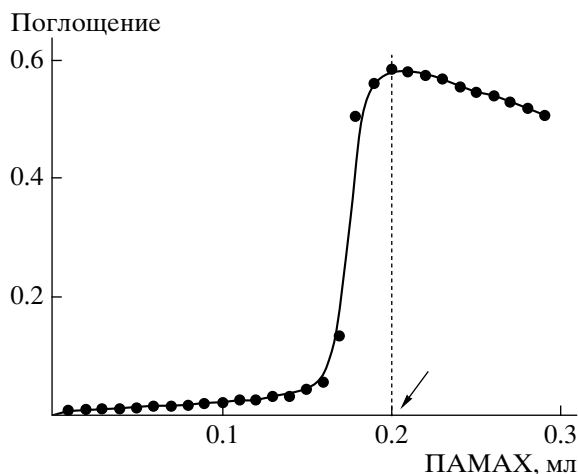


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования водного раствора DAB-dendr-(COOH)₆₄ (5×10^{-4} осново-моль/л) водным раствором линейного ПАМАХ (5×10^{-3} осново-моль/л), $V = 2$ мл, рН 10.5. Пояснения в тексте.

алкилирования по данным ИК-спектрофотометрии составляла $83 \pm 5\%$), и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид (**ПАМАХ**) с $M = 4 \times 10^5$ фирмы “CPS Chemical Company”.

Концентрацию DAB-dendr-(COOH)_x в водном растворе определяли потенциометрическим титрованием 0.1 N раствором NaOH или турбидиметрическим титрованием линейным ПАМАХ при рН > 10. Следует отметить, что метод турбидиметрического титрования полиамфолитного дендримера линейным ПСС-Na в кислых средах, используемый для определения концентрации катионных полипропилениминовых дендримеров [2], не дает надежных результатов. В то же время, как видно из рис. 1, кривая турбидиметрического титрования DAB-dendr-(COOH)_x линейным ПАМАХ в щелочной среде обнаруживает отчетливый максимум при эквимольном соотношении карбоксилатных групп дендримера и аминогрупп поликатиона, показанном на рисунке стрелкой. Поэтому данный метод применяли для определения концентрации полиамфолитного дендримера.

Потенциометрическое титрование водных растворов DAB-dendr-(COOH)_x и их смесей с линейными полиэлектролитами проводили, используя прибор “Mettler Toledo 340 pH-meter” с комбинированным электродом фирмы “Sigma”, турбидиметрическое титрование – с помощью

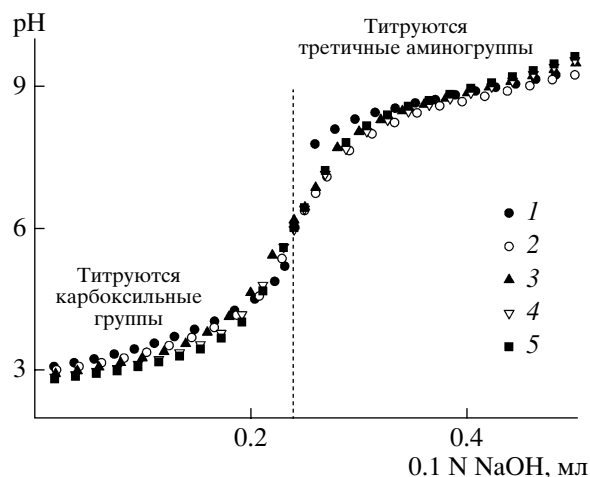


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования DAB-dendr-(COOH)_x со значениями $x = 4$ (1), 8 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5) в водных растворах 0.1 N NaOH. $[-COOH] = 5 \times 10^{-3}$ осново-моль/л, $V = 5$ мл, $T = 20^\circ\text{C}$.

спектрофотометра “Hitachi UV 150-20”. Оптическую плотность измеряли при $\lambda = 500$ нм. Тот же спектрофотометр применяли при определении концентрации ПСС-Na ($\lambda = 260$ нм, $\epsilon = 410$ л/моль см) и ПЭВП ($\lambda = 257$ нм, $\epsilon = 2600$ л/моль см) в водных растворах.

Осадки комплексов отделяли центрифугированием на “Centrifuge 5417C Eppendorf” при $\omega = 15000$ об/мин. Седиментационные исследования осуществляли на аналитической ультрацентрифуге “Spinco-E” фирмы “Beckman” (США), скорость вращения ротора $\omega = 60000$ об/мин в сканирующем варианте ($\lambda = 260$ нм).

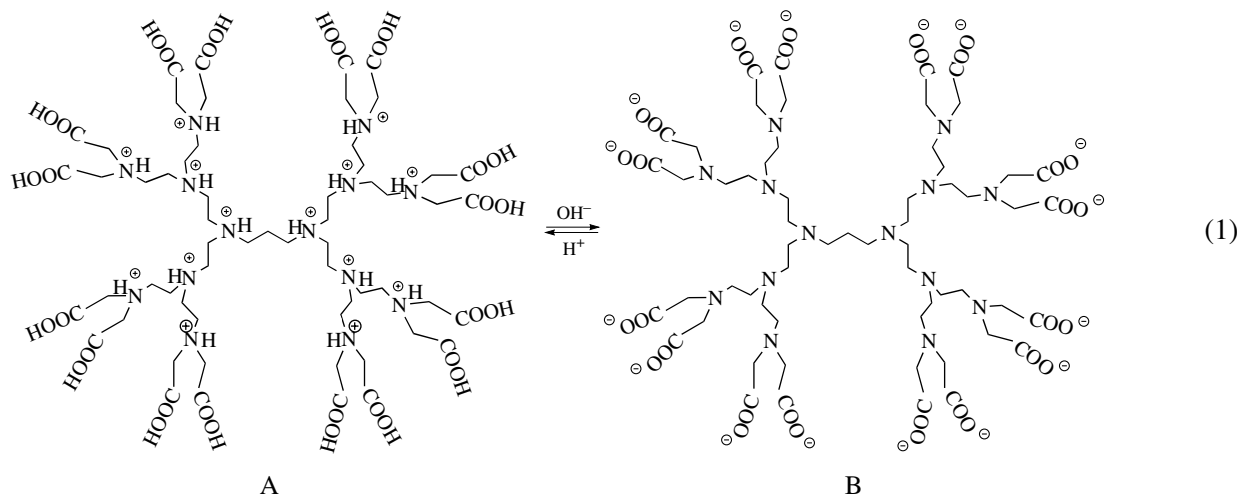
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства водных растворов полиамфолитных дендримеров

Кривые потенциометрического титрования амфолитных дендримеров пяти генераций натриевой щелочью в разбавленных водных растворах представлены на рис. 2. Исходное состояние дендримерных молекул соответствует протонированной форме, в которой карбоксильные группы не ионизованы, а третичные аминогруппы в ядре молекулы полностью заряжены. Это отвечает состоянию А на схеме (1), на которой опущены противоионы Na^+ и Cl^- карбоксилатных и протонированных аминогрупп соответственно. Добавление NaOH приводит к ионизации карбоксильных

групп с последующим образованием цвиттер-ионных пар ($-\text{COO}^- \text{ } ^+\text{NH}\leq$). Изoeлектрическая точка таких полиамфолитов в водных растворах лежит в области pH 5.0–6.0 [4], и выше этого значения pH происходит депротонирование аминогрупп.

При добавлении двух эквивалентов NaOH дендримерная молекула находится в состоянии В на схеме (I): периферийные карбоксильные группы полностью заряжены, а внутренние аминогруппы не заряжены.



В экспериментальной части отмечено, что образцы DAB-dendr-(COOH)_x, полученные кислотным гидролизом DAB-dendr-(CN)_x, содержат около 30 мас. % NH₄Cl. Для рабочих концентраций растворов DAB-dendr-(COOH)_x, составляющих в разных экспериментах 10⁻²–10⁻³ осново-моль/л (в расчете на карбоксильные группы), это создает ионную силу раствора в интервале 10⁻²–10⁻³ моль/л.

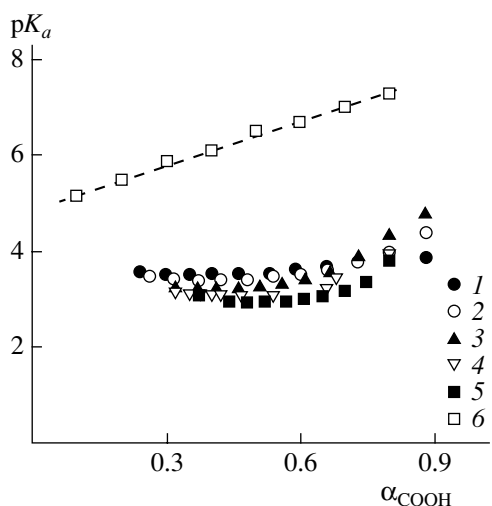


Рис. 3. Зависимость от степени диссоциации pK_a карбоксильных групп амфолитных дендримеров пяти поколений со значениями $x = 4$ (1), 8 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5), а также полиакриловой кислоты (6). $[-\text{COOH}] = 5 \times 10^{-3}$ осново-моль/л, $V = 5$ мл, $T = 20^\circ\text{C}$.

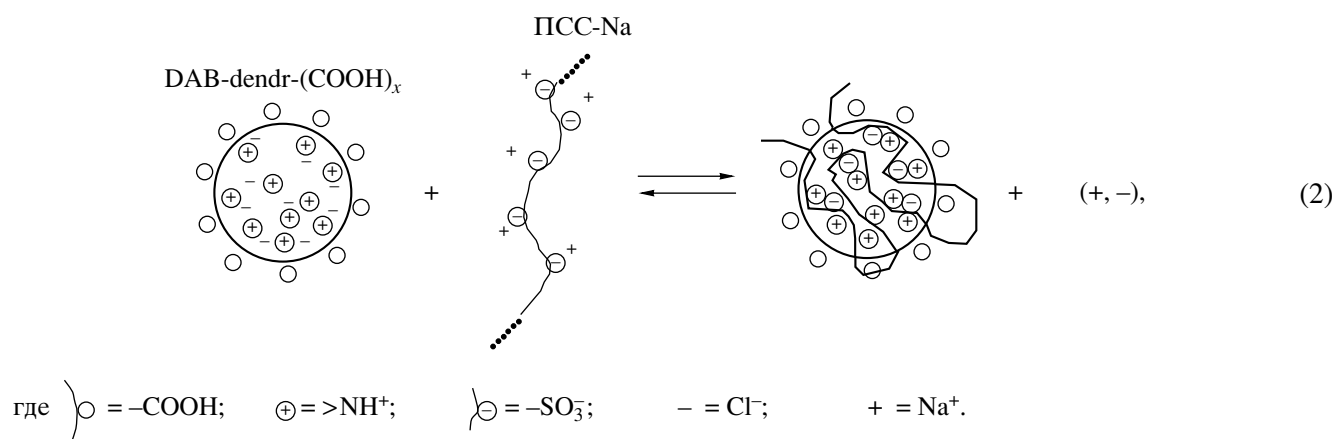
Используя уравнение Хендерсона–Хассельбаха, из данных потенциометрического титрования рассчитали значения кажущейся константы диссоциации карбоксильных групп дендримеров, $pK_a = \text{pH} - \lg[\alpha_{\text{COOH}}/(1 - \alpha_{\text{COOH}})]$. Полученные зависимости pK_a от степени диссоциации карбоксильных групп (α_{COOH}) для дендримеров пяти поколений представлены на рис. 3 (кривые 1–5), на котором для сравнения приведена такая же зависимость для линейной полиакриловой кислоты (кривая 6). Видно, что кислотность карбоксильных групп в амфолитном дендримере ($pK_a \approx 3$) намного выше по сравнению с обычными поликарбоновыми кислотами, например с ПАК ($pK_{a\text{хар}} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} pK_a \approx 4.8$).

К сожалению, количественно проанализировать щелочную ветвь кривой потенциометрического титрования не удастся, поскольку растворы амфолитных дендримеров содержат NH₄Cl, и области титрования третичных аминогрупп амфолитного дендримера и аммиака перекрываются. Тем не менее, по расположению основной части щелочной ветви в интервале pH 8–10 можно сделать вывод о существенно большей основности третичных аминогрупп дендримера по сравнению с такими же группами в полипропилениминовом дендримере, не содержащем карбоксильных

групп [7]. Очевидно, усиление кислотных и основных свойств ионогенных групп полиамфолитных дендримеров обусловлено их взаимным влиянием друг на друга. Кроме того, в отличие от поликарбоновых кислот pK_a карбоксильных групп амфолитных дендримеров практически не зависит от их степени диссоциации (рис. 3). Эти эффекты, характерные и для обычных синтетических полиамфолитов [8], обусловлены тем, что ионизирующиеся периферийные карбоксильные группы образуют цвиттер-ионные пары с внутренними протонированными аминогруппами. В результате в процессе титрования уменьшается суммарный положительный заряд молекулы. Действительно, как видно из рис. 3, при возрастании степени диссоциации карбоксильных групп α выше 0.6 (и одновременном уменьшении суммарного положительного заряда дендримерной молекулы) наблюдается увеличение pK_a , которое стремится к значениям, характерным для $pK_{a\text{хар}} \approx 4.8$ обычных поликарбоновых кислот.

Взаимодействие полиамфолитных дендримеров с линейными полианионами

Взаимодействие DAB-dendr-(COOH)_x с линейными полианионами (ПАК и ПСС-Na) изучено методами потенциометрического титрования, турбидиметрии и седиментации. В кислых средах при pH < pI, в которых карбоксильные группы DAB-dendr-(COOH)_x частично или полностью протонированы, а аминогруппы заряжены, молекула дендримера в целом заряжена положительно. Смешение водного раствора полианиона (ПСС-Na или ПА-Na) с кислым водным раствором DAB-dendr-(COOH)_x приводит к образованию водонерастворимого интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК), стабилизированного солевыми связями, образующимися между протонированными аминогруппами дендримера и сульфонатными (или карбоксилатными) группами линейного полианиона. Ниже схематически представлена реакция между полностью протонированным DAB-dendr-(COOH)_x и ПСС-Na.



В результате этой реакции в раствор выделяются малые противоионы (Na^+ и Cl^-), ранее иммобилизованные на цепи полианиона и в дендримерном поликатионе. Увеличение энтропии системы при высвобождении малых ионов и является движущей силой интерполиэлектролитной реакции соединения. Естественным следствием данной реакции является понижение кислотной функции карбоксильных групп дендримерной молекулы, не участвующих непосредственно в интерполиэлектролитной реакции с полианионом. Это следует из рис. 4, на котором приведена кривая потенциометрического титрования раствора экви-

мольной смеси амфолитного дендримера пятой генерации и полистиролсульфоната натрия 0.1 N раствором NaOH (кривая 1) в сравнении с кривой титрования свободного дендримера (кривая 2). Кривые 1 и 2 соответствуют зарядению карбоксильных групп DAB-dendr-(COOH)₆₄. Отметим, что ионизационное равновесие в исследуемой смешанной системе устанавливается медленно (в течение 15–20 мин). Это обусловлено образованием в кислых средах нерастворимого ИПЭК, который переходит в раствор только при pH \geq 4.5 (отмечено стрелкой). Видно, что кривая титрования карбоксильных групп дендримера, включен-

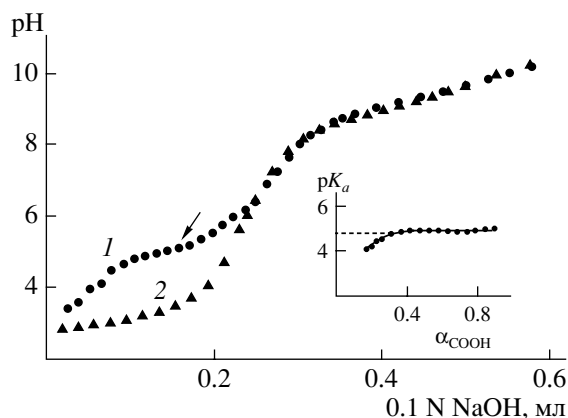


Рис. 4. Кривые потенциметрического титрования эквимольной смеси DAB-dendr-(COOH)₆₄-PSS-Na (1) и DAB-dendr-(COOH)₆₄ (2) 0.1 N раствором NaOH. $[-\text{COOH}] = 5 \times 10^{-3}$ основоль/л, $V = 5$ мл. На вставке показана зависимость pK_a карбоксильных групп DAB-dendr-(COOH)₆₄, включенного в ИПЭК, от степени диссоциации, рассчитанная из кривой 1. Пояснения в тексте.

ного в комплекс DAB-dendr-(COOH)₆₄-PSS-Na (кривая 1), расположена существенно выше по шкале pH по сравнению с кривой титрования свободного DAB-dendr-(COOH)₆₄ (кривая 2). Значение pK_a карбоксильных групп, рассчитанное из кривой титрования 1, оказалось равным 4.8–5.0 (при $\alpha_{\text{COOH}} > 0.3$), что совпадает со значением $pK_{a\text{хар}}$ полиакриловой кислоты (вставка на рис. 4).

Таблица 1. Состав нерастворимых ИПЭК, образующихся при взаимодействии эквимольных количеств DAB-dendr-(COOH)_x и PSS-Na при различных pH

Значение x в DAB-dendr-(COOH) _x	pH	$\phi_1 = [-\text{SO}_3^-] : [\geq\text{NH}^+]$
8	2.40	~1
16*	2.40	~1
32*	2.40	~1
64	2.40	~1
8*	3.65	~0.8
16*	3.60	~0.8
32*	3.55	~0.8
64*	3.50	~0.8
8	4.30	0.6–0.7
16*	4.50	0.6–0.7
32*	4.60	0.6–0.7
64	4.50	0.6–0.7

* Состав образцов определяли также элементным анализом.

Такое изменение константы диссоциации карбоксильных групп амфолитного дендримера при образовании ИПЭК (DAB-dendr-(COOH)₆₄-PSS-Na), очевидно, свидетельствует о том, что протонированные аминогруппы, вызывающие повышение кислотности групп COOH в молекуле свободного дендримера, образуют солевые связи с сульфонатными группами полианиона при включении дендримерных молекул в состав ИПЭК и перестают влиять на ионизационное равновесие карбоксильных групп.

Важнейшей фундаментальной характеристикой ИПЭК является его состав. Мы определили состав ИПЭК (DAB-dendr-(COOH)_x-PSS-Na), образующихся при различных значениях pH среды. В табл. 1 приведен состав ИПЭК ϕ_1 , выраженный в терминах отношения количества молей сульфонатных групп полианиона $[-\text{SO}_3^-]$ к количеству молей аминогрупп дендримера $[\geq\text{NH}^+]$, образующихся при взаимодействии эквимольных количеств DAB-dendr-(COOH)_x и PSS-Na. Чтобы определить ϕ_1 , нерастворимые ИПЭК отделяли от супернатантов центрифугированием ($\omega = 15000$ об/мин), после чего методом УФ-спектрофотометрии определяли количество PSS-Na в супернатантах. В условиях экспериментов, относящихся к данным табл. 1, PSS-Na в супернатантах обнаружен не был. В отсутствие PSS-Na количество DAB-dendr-(COOH)_x в супернатанте устанавливали турбидиметрическим титрованием его линейным ПАМАХ при pH 10, как описано в экспериментальной части. Кроме того, для некоторых образцов, отмеченных в табл. 1 звездочкой, состав ИПЭК также определяли методом элементного анализа высушенных образцов нерастворимого ИПЭК по соотношению содержания серы и азота. В табл. 1 приведены средние значения ϕ_1 , полученные на основании трех–пяти измерений для каждой системы. Видно, что стехиометричные ИПЭК, содержащие эквимольные количества амино- и сульфонатных групп, образуются только в сильно кислых средах (pH 2.4), в которых периферийные карбоксильные группы дендримерной молекулы полностью протонированы. При повышении степени диссоциации групп COOH (при возрастании pH) состав ИПЭК изменяется, уменьшается величина ϕ_1 , т.е. все меньшее количество звеньев линейного полианиона включается в частицу ИПЭК. Это обусловлено тем, что ионизирующиеся карбоксильные группы образуют цвиттер-ионные пары ($\geq\text{NH}^+ \text{OOC}^-$)

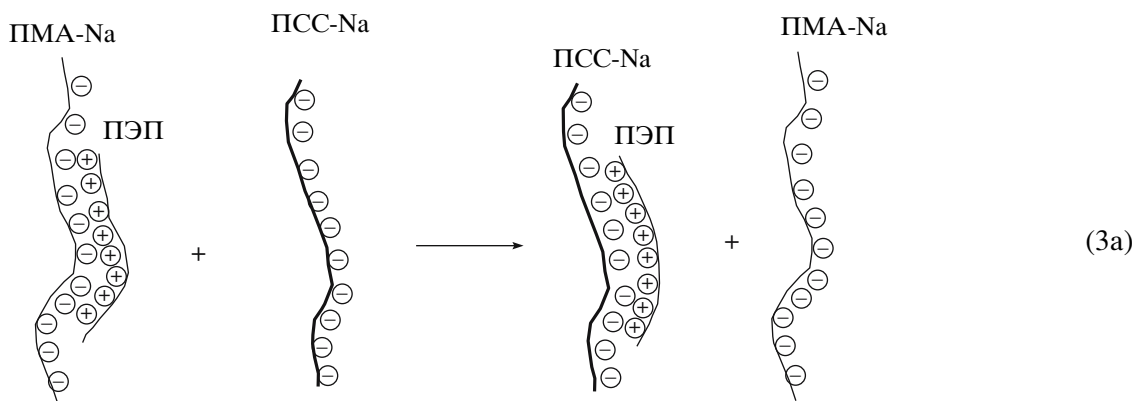
с протонированными аминогруппами DAB-dendr-(COOH)_x, выключая их из взаимодействия с SO₃⁻-группами полианиона. Тогда количество свободных положительно заряженных аминогрупп дендримера, не включенных в цвиттер-ионные пары, составляет $[\geq\text{NH}_{\text{своб}}^+] = [\geq\text{NH}^+] - [-\text{COO}^-] = [\geq\text{NH}^+] - \alpha[-\text{COOH}]$. При этом состав ИПЭК, выраженный в терминах отношения количества свободных аминогрупп ($\geq\text{NH}_{\text{своб}}^+$) к количеству сульфонатных групп ПСС-аниона $\phi_1^* = [-\text{SO}_3^-]/[\geq\text{NH}_{\text{своб}}^+]$, оказывается близким к единице во всем интервале рН реакционной смеси, в котором образуются нерастворимые ИПЭК. Иными словами, количество молей звеньев ПСС-Na в частице ИПЭК равно количеству молей свободных (не образовавших ионные пары со “своими” -COO⁻-группами) аминогрупп дендримерной молекулы.

Преимущественное образование внутримолекулярных цвиттер-ионных пар описано для комплексов линейных полиамфолитов, белков и

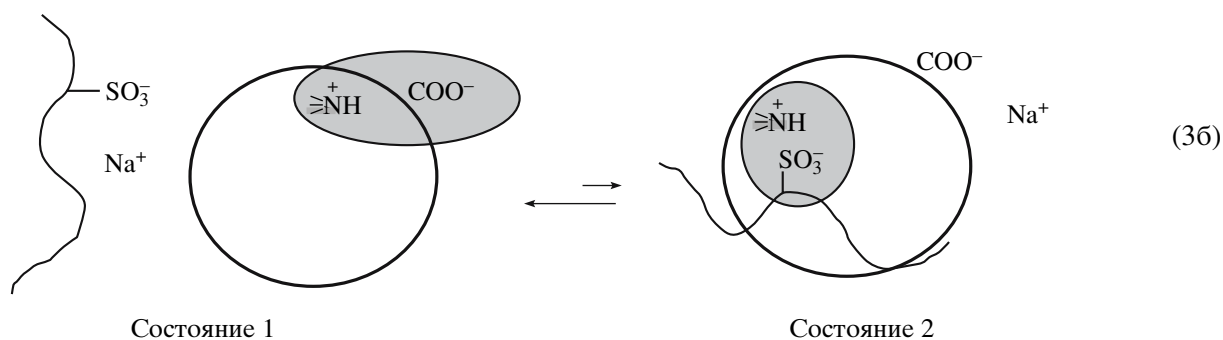
цвиттер-ионных ПАВ с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами [8–10]. Однако до сих пор в литературе описаны системы, в которых “внутренние” цвиттер-ионные пары полиамфолита образованы аминогруппой и карбоксилатной или сульфогруппой, а в качестве комплементарного полииона, образующего ИПЭК с полиамфолитом, использовали полиамин (обычно поли-4-винилпиридин или ПАМАХ) или поликарбовую кислоту вместо полисульфоаниона, как в настоящей работе.

В то же время из литературы известно, что линейные полианионы, содержащие сульфонатные или сульфатные группы (например, полиэтиленсульфат натрия, полистиросульфат натрия, гепарин) вытесняют карбоксилсодержащие полиэлектролиты из ИПЭК [11]. Реакция замещения схематически показана ниже на примере взаимодействия ИПЭК (полиметакрилат-анион (ПМА-Na)-ПЭП) с ПСС-Na (3а). Для краткости малые контрионы (Na⁺) на схеме не показаны.

Реакция замещения в смеси трех линейных полиэлектролитов



Реакция замещения в системе DAB-dendr-(COOH)_x-ПСС-Na



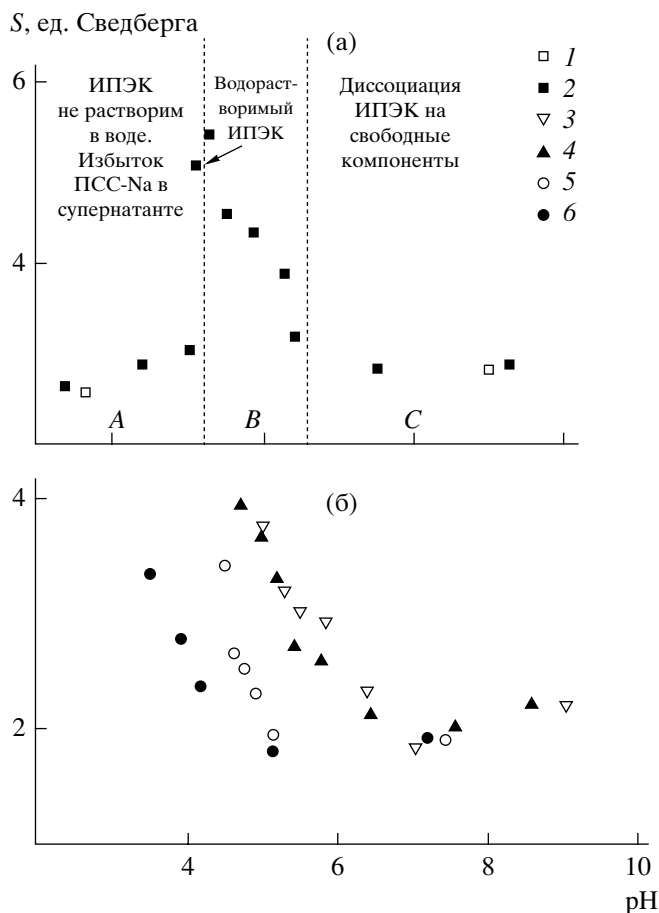


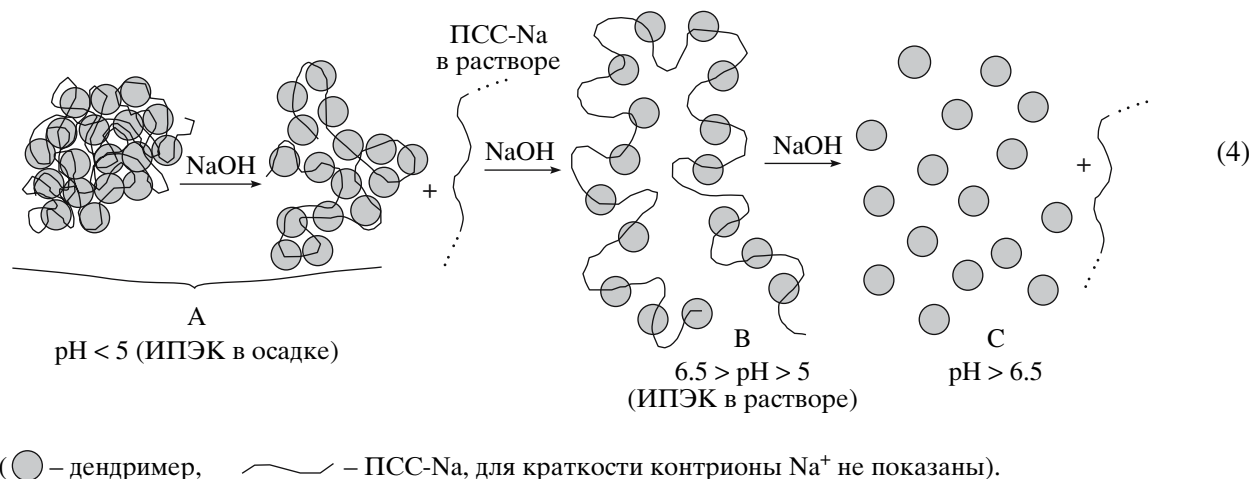
Рис. 5. Зависимость от pH коэффициентов седиментации чистого ПСС-На (1) и эквимольных смесей DAB-dendr-(COOH)_x и ПСС-На (2–6) при $x = 64$ (2), 32 (3), 16 (4), 8 (5) и 4 (6). Концентрация дендримера и ПСС-На – 5×10^{-3} основ. моль/л, $\omega = 60000$ об/мин, $T = 20^\circ\text{C}$.

Как показано выше, в случае полиамфолитных дендримеров такого замещения не происходит. Протонированная аминогруппа дендримера предпочитает образовать цвиттер-ионную пару со “своей” карбоксильной группой, так что равновесие реакции (2) нацело смещено влево, как изображено на схеме (3б). Иными словами, сульфогруппа ($-\text{SO}_3^-$) ПСС-аниона не способна замещать группу $-\text{COO}^-$ в дендримерном цвиттер-ионе. Это значит, что возможный выигрыш энергии при замене цвиттер-ионной пары $\geq \text{NH}^+ \text{OOC}-$ на ионную пару $\geq \text{NH}^+ \text{O}_3\text{S}-$ не компенсирует проигрыш энтропии в результате попадания Na^+ противоионов в осадок образующегося ИПЭК (правая часть схемы (3б)).

При повышении pH до 4.5–5.0 (для разных поколений дендримеров) эквимольные смеси DAB-dendr-(COOH)_x и ПСС-На становятся водорастворимыми. Это открывает возможности исследовать свойства растворов образующихся ИПЭК традиционными методами. В настоящей работе для изучения таких растворов использовали метод скоростной седиментации в сканирующем варианте. На рис. 5а представлены значения коэффициентов седиментации эквимольных смесей DAB-dendr-(COOH)₆₄–ПСС-На при различных pH реакционной смеси. Концентрация компонентов составляла 5×10^{-3} моль/л.

Сразу укажем, что в сильно кислых средах, в которых ИПЭК не растворимы, на седиментограммах супернатантов обнаруживается одна граница, скорость движения которой отвечает свободному ПСС-На. Количество ПСС-На растет по мере повышения pH среды, что согласуется с характером изменения состава ИПЭК при изменении pH среды (табл. 1). При $\text{pH} \geq 5.0$, при которых реакционная смесь становится растворимой, на седиментограммах обнаруживается также одна граница, но с намного более высоким значением коэффициента седиментации (показан стрелкой). Граница, по-видимому, соответствует агрегированным частицам ИПЭК. Отсутствие второй ступени свободного ПСС-На означает, что практически весь ПСС-На в таких условиях включен в состав ИПЭК. При дальнейшем повышении pH среды коэффициент седиментации ИПЭК уменьшается, и при $\text{pH} \approx 6.5$ на седиментограмме обнаруживается одна граница, отвечающая свободному ПСС-На. Это свидетельствует о полной диссоциации ИПЭК на свободный ПСС-На и DAB-dendr-(COOH)₆₄, не седиментирующий в данных условиях.

На основании результатов, приведенных на рис. 5а, реорганизацию частицы ИПЭК при изменении pH среды можно представить следующим образом:



В сильно кислых средах (область А на рис. 5а) все находящиеся во внутренней области аминогруппы молекулы амфолитного дендримера протонированы и способны взаимодействовать с линейным ПСС-полианионом с образованием водонерастворимого ИПЭК. Однако по мере повышения рН в области А увеличивается количество периферийных карбоксилатных групп ($-\text{COO}^-$), которые вовлекают все большее количество протонированных аминогрупп в дендримерные цвиттер-ионные пары (см. левую часть схемы (3б)). Вследствие этого все большее количество сульфонатных групп линейного полианиона высвобождается из поликомплексной частицы, и в раствор выделяется свободный ПСС- Na . При достижении порогового значения $\text{pH} \approx 5$ ИПЭК приобретает способность растворяться. Такой водорастворимый ИПЭК (область В на рис. 5а) содержит эквимольные количества аминогрупп дендримера и отрицательно заряженных звеньев линейного ПСС-полианиона, образующих друг с другом солевые связи. По мере повышения рН в области В все меньшее количество групп $-\text{SO}_3^-$ и $\geq \text{NH}^+$ компонентов образует солевые связи. При достижении $\text{pH} > \text{pI}$ (область С на рис. 5а) ИПЭК ($\text{DAB-dendr}-(\text{COO}^-)_{64} - \text{PSS-Na}$) диссоциирует на составляющие компоненты, и в области С сосуществуют свободный дендример и ПСС- Na .

На рис. 5б приведены зависимости коэффициента седиментации от рН для дендримеров остальных четырех поколений. Видно, что эквимольные смеси всех дендримеров с ПСС- Na ведут себя похожим образом. В то же время кривые, от-

ражающие постепенную диссоциацию ИПЭК при увеличении рН, закономерно смещаются в область более высоких значений рН при возрастании номера генерации дендримера и сгущаются для высоких генераций в районе изоэлектрической точки дендримера. Это отражает увеличение устойчивости ИПЭК к диссоциации на составляющие компоненты с повышением ММ дендримера. Такая картина хорошо согласуется с интерпретацией экспериментальных результатов, приведенных на рис. 5а.

Интерполиэлектродитные реакции амфолитных дендримеров и линейных поликатионов

В щелочных средах ($\text{pH} > 7$) молекулы амфолитных дендримеров несут отрицательный заряд, поскольку карбоксильные группы на периферии дендримерной молекулы практически полностью ионизованы, а внутренние третичные аминогруппы протонированы лишь частично. Иными словами, $\text{DAB-dendr}-(\text{COONa})_x$ в щелочных средах является полианионом, который способен вступать в интерполиэлектродитную реакцию с линейными поликатионами. Мы изучили взаимодействие $\text{DAB-dendr}-(\text{COONa})_x$ с линейными синтетическими четвертичными полиаминами – ПЭВП и ПАМАХ, положительно заряженными во всем интервале рН водных растворов.

В табл. 2 приведен состав нерастворимых ИПЭК ϕ_2 , выраженный в терминах отношения количества молей четвертичных аминогрупп линейного поликатиона [ПЭП] к количеству молей карбоксилатных групп дендримера [$-\text{COO}^-$] ($\phi_2 = [\text{ПЭП}]/[-\text{COO}^-]$), образующихся при взаимодей-

Таблица 2. Состав ИПЭК, образующихся при взаимодействии эквимольных количеств DAB-dendr-(COONa)_x и ПЭП при различных рН

ИПЭК	рН	$\varphi_2 = [\text{ПЭП}] : [-\text{COO}^-]$
DAB-dendr-(COO ⁻) ₃₂ -ПЭП	10.1	~1.0
	9.1	~0.65
	8	~0.5
	7	~0.4
DAB-dendr-(COO ⁻) ₆₄ -ПЭП	10	~1.0
	8.2	~0.6
	7.2	~0.4

ствии эквимольных количеств амфолитных дендримеров четвертой и пятой генераций и ПЭП. Чтобы найти φ_2 , нерастворимые ИПЭК отделяли от супернатантов центрифугированием, после чего методом УФ-спектрофотометрии определяли количество ПЭП в супернатантах. Оказалось, что в условиях экспериментов, относящихся к данным табл. 2, ПЭП в супернатантах отсутствует. Количество DAB-dendr-(COONa)_x в супернатанте устанавливали турбидиметрическим титрованием его линейным ПАМАХ при рН 10.

Из табл. 2 следует, что при рН ≥ 10.0 смешение эквимольных количеств DAB-dendr-(COONa)_x и ПЭП приводит к образованию стехиометричного ИПЭК, включающего эквимольные количества периферийных групп $-\text{COO}^-$ дендримера и поло-

жительно заряженных звеньев ПЭП. При понижении рН уменьшается количество звеньев линейного поликатиона в нерастворимом комплексе. Такое поведение аналогично рассмотренному выше для системы DAB-dendr-(COOH)_x-ПСС-Na с той только разницей, что в рассматриваемом случае ионизирующиеся аминогруппы дендримера вовлекают в цвиттер-ионные пары ($-\text{COO}^- + \text{NH}_2$) отрицательно заряженные периферийные группы $-\text{COO}^-$. В результате количество свободных групп $-\text{COO}^-$, не включенных в цвиттер-ионные пары и способных взаимодействовать со звеньями линейного поликатиона, падает, вследствие чего уменьшается содержание линейного поликатиона в ИПЭК и соответственно падает значение φ_2 .

При рН > 7 такие ИПЭК становятся водорастворимыми. Растворы ИПЭК были изучены нами методом скоростной седиментации. На рис. 6 в качестве примера приведены зависимости от рН коэффициента седиментации эквимольных смесей DAB-dendr-(COONa)_x четвертой и пятой генераций с ПЭП.

В области А на рис. 6, отвечающей щелочным средам, в супернатанте обнаруживается одна граница, коэффициент седиментации которой практически совпадает с таковым для свободного ПЭП, при этом количество ПЭП растет по мере понижения рН в области А. Такое поведение аналогично по характеру и по причинам, его вызывающим, поведению систем DAB-dendr-(COOH)_x-ПСС-Na, (рис. 5а, 5б). При рН ≈ 7.5 реакционная смесь растворяется, и на седиментограммах обнаруживается также одна граница, но с высоким значением коэффициента седиментации, относящимся, по-видимому, к агрегированным частицам водорастворимого ИПЭК. На седиментограммах отсутствует ступень свободного ПЭП. Иными словами, практически весь поликатион включен в состав ИПЭК. При дальнейшем понижении рН коэффициент седиментации ИПЭК уменьшается, и при рН $\leq 4 < \text{pI}$ на седиментограмме обнаруживается только одна граница, соответствующая свободному ПЭП. Это указывает на полную диссоциацию ИПЭК на свободные компоненты – ПЭП и DAB-dendr-(COONa)_x, не седиментирующих в данных условиях. Аналогично ведут себя эквимольные смеси дендримеров остальных трех генераций с ПЭП. В данном случае кривые, отражающие постепенную диссоциацию ИПЭК при уменьшении рН, закономерно смещаются в об-

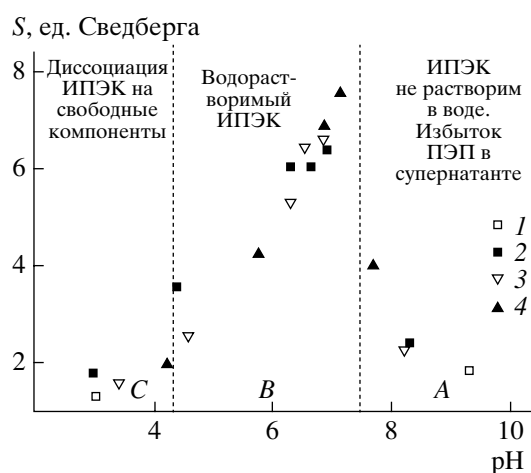


Рис. 6. Зависимость от рН коэффициента седиментации чистого ПЭП (1) и эквимольных смесей DAB-dendr-(COOH)_x и ПЭП (2–4) при $x = 64$ (2), 32 (3) и 16 (4). Концентрации дендримера и ПЭП – 5×10^{-3} осново-моль/л, $\omega = 60000$ об/мин, $T = 20^\circ\text{C}$.

ласть более низких значений рН при возрастании номера генерации дендримера.

Таким образом, полученные результаты показывают, что амфолитные дендримеры могут эффективно взаимодействовать как с линейными полианионами (при $pH < pI$), так и с линейными поликатионами (при $pH > pI$). Важно подчеркнуть, что территориальное разделение противоположных по знаку зарядов в изученных амфолитных дендримерных молекулах, отражается в различном строении интерполиэлектролитных комплексов, которые дендримеры образуют с линейными полиэлектролитами разного знака заряда. Взаимодействие с линейными поликатионами протекает на периферии дендримерной молекулы и выглядит как наворачивание поликатиона на карбоксилированную оболочку дендримерной молекулы. В реакции с линейными полианионами принимают участие внутренние третичные аминогруппы дендримера. Такое взаимодействие приводит к “втягиванию” линейного полианиона внутрь дендримерной молекулы. Существенно, что в средах, близких к нейтральным, можно незначительным изменением рН среды “переадресовывать” дендримерные молекулы к тем или иным химически комплементарным структурам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J., Brackman J. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 26. P. 9587.
2. Панова Т.В., Быкова Е.В., Рогачева В.Б., Joosten J., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т. 46. № 5. С. 783.
3. Панова Т.В., Рогачева В.Б., Зезин С.Б., Joosten J., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 2. С. 227.
4. Duijvenbode R.C., Rajanayagam A., Koper G.J.M., Baars M.W.P.L., de Waal B.F.M., Meijer E.W., Borkovec M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 1. P. 46.
5. Li Yingjie, Dubin Paul L. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 8426.
6. Кириш Ю.Э., Плужнов С.К., Шомина Т.С., Кабанов В.А., Каргин В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1970. Т. 12. № 1. С. 186.
7. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansochova M.F., Joosten J., Brackman J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
8. Kudaibergenov S. // *Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publ., 2002.
9. Скорикова Е.Е., Вихорева Г.А., Калужная Р.И., Зезин А.Б., Гальбрайт Л.С., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1988. Т. 30. № 1. С. 44.
10. Пышкина О.А., Сергеев В.Г., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 2006. Т. 48. № 10. С. 1903.
11. Изумрудов В.А., Бронич Т.К., Новикова М.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1982. Т. 24. № 2. С. 339.

Interaction of Ampholytic Dendrimers with Linear Polyelectrolytes

M. Ph. Zansokhova^a, V. B. Rogacheva^a, Zh. G. Gulyaeva^a,
A. B. Zezin^a, J. Joosten^b, and J. Brackman^b

^a Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^b DSM Research,
P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, the Netherlands
e-mail: vbr@genebee.msu.su

Abstract—The interaction of ampholytic propylenimine dendrimers containing peripheral carboxyl groups and inner tertiary amino groups with linear polyelectrolytes has been studied. Both in acidic and alkaline media up to $pH \sim pI$, dendritic polyampholytes can form interpolyelectrolyte complexes with flexible linear polyanions and polycations. A variation in the composition of complexes with a change in pH is associated with the formation of intramolecular zwitterion pairs in a dendrimer molecule. The ability of interpolyelectrolyte complexes to dissolve in water is shown to be determined by the degree of association of ionogenic groups of the dendrimer directly uninvolved in the formation of interpolyelectrolyte salt bonds stabilizing the complex. It has been demonstrated that the territorial distribution of carboxyl and tertiary amino groups in the polyampholyte dendrimers is reflected in different structures of interpolyelectrolyte complexes formed by dendrimers with oppositely charged linear polyions.

УДК 541.64:539.2

КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЫ ТЕРМОТРОПНЫХ АЛКИЛЕНАРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА С N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДОМ¹

© 2008 г. Л. К. Голова*, И. С. Макаров*, Е. В. Матухина**, С. А. Кушцов**,
Г. К. Шамбилова*, В. Г. Куличихин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский педагогический государственный университет
119992 Москва, ул. М. Пироговская, 1

Поступила в редакцию 27.03.2007 г.

Принята в печать 24.09.2007 г.

Исследованы процессы растворения термотропных алкиленароматических ЖК-сополиэфиров и изотропного поли-*m*-фениленизофталамида в высокополярном растворителе донорного типа – N-метилморфолин-N-оксиде. Установлено, что N-метилморфолин-N-оксид обладает высокой растворяющей способностью по отношению к гидрофобным синтетическим полимерам, при этом растворение полимеров сопряжено с образованием кристаллосольватов различного состава. С помощью методов поляризационной микроскопии, ДСК и РСА проанализированы стадии формирования кристаллосольватов и рассмотрено фазовое равновесие в системах, содержащих кристаллосольваты. Особое внимание уделено структурно-морфологическим особенностям таких гетерофазных систем.

ВВЕДЕНИЕ

Первое сообщение об использовании алифатических и циклоалифатических оксидов третичных аминов в качестве растворителей целлюлозы появилось в 30-х годах XX века [1]. Однако оно осталось практически не замеченным и не привлекло должного внимания исследователей. И только в конце 60-х годов проблема прямого растворения целлюлозы в экологически чистых аминоксидах получила бурное развитие. Дело в том, что ужесточившиеся экологические нормативы поставили под угрозу сокращения основные мировые производства целлюлозных волокон по экологически опасному вискозному способу. Сравнительные исследования растворяющей способности оксидов третичных аминов различной природы по отношению к целлюлозе, позволив-

шие выделить в качестве наиболее эффективно-го растворителя N-метилморфолин-N-оксид (ММО), выполнены в работе [2].

Высокую эффективность взаимодействия с группами ОН целлюлозы обеспечивает наличие в молекуле ММО семиполярной связи $=N \rightarrow O$ с двумя неподеленными электронными парами на атоме кислорода. ММО существует в трех термодинамически равновесных формах. Наибольшей растворяющей способностью обладает безводный ММО с $T_{пл} = 182^\circ\text{C}$. Наличие в молекуле безводного ММО на атоме кислорода двух свободных неподеленных электронных пар позволяет ей взаимодействовать с двумя протонодонорными группами. Однако безводная форма ММО термически неустойчива. Увеличение содержания воды в ММО приводит к формированию наиболее широко используемой моногидратной формы (МГ ММО), сочетающей в себе достаточно высокую реакционную активность с невысокой температурой плавления, равной 78°C , при содержании воды 13.3%. Третья, 2,5-гидратная форма ММО с двумя блокированными водой неподеленными

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” (проект “Разработка принципов создания нанокompозитов на основе природных полисахаридов”).

E-mail: glk@ips.ac.ru (Голова Людмила Константиновна).

электронными парами (содержание воды 28%, $T_{пл} = 38^\circ\text{C}$), растворителем не является и способна вызывать только набухание целлюлозы [3–8].

Целлюлозные материалы, в первую очередь волокна, сформованные из растворов целлюлозы в ММО, обладают уникальным комплексом свойств, таких как биоразлагаемость, высокие механические свойства, относительно высокая смачиваемость водой. Все это позволяет получать из них изделия бытового и технического назначения с хорошими эксплуатационными свойствами [9–15]. Сферу использования целлюлозы можно было бы существенно расширить, если бы удалось создать на ее основе молекулярные композиты с синтетическими полимерами, позволяющие улучшить деформационные свойства, регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс, повысить барьерные характеристики и т.д. Однако, несмотря на очевидную научную и практическую значимость этой проблемы, в литературе данное направление практически не отражено. В нашей ранней публикации [16] была сделана одна из первых попыток сорастворения целлюлозы с некоторыми ЖК-сополиэфирами (СПЭ) в ММО. Были изучены реологические свойства смесевых растворов. Полученные результаты позволяют рассчитывать на позитивное решение проблемы создания смесевых композиций целлюлозы с синтетическими полимерами через общие растворы в ММО.

В этой связи большой интерес представляет проведение детальных исследований эффективности ММО как растворителя по отношению к гидрофобным синтетическим полимерам различной природы, выявление общих закономерностей специфических взаимодействий ММО с полимерами и фазово-структурных особенностей образующихся растворов. Рассмотрению данных вопросов на примере алкиленароматических сополиэфиров и ароматического полиамида посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве “полимерных” объектов исследования выбраны полярные линейные термотропные алкиленароматические полиэфиры с мезогенными триадами на основе фумаровой и оксibenзойной кислот с гекса- (ГП-6) и декаметиленовыми (ГП-10) развязками и СПЭ с

различным содержанием элементарных звеньев исходных гомополимеров, а также СПЭ с мезогенными триадами из терефталевой и оксibenзойной кислот и декаметиленовыми (ПДТОБ) развязками. Методики синтеза и основные свойства используемых СПЭ описаны в работах [17–20], $M = (3–4) \times 10^4$. Наряду с ЖК-полимерами также исследовали растворимость в ММО аморфного ароматического полиамида – поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИА). В таблице приведены структурные формулы используемых полимеров и определенные нами ранее с помощью методов ДСК и поляризационной микроскопии температуры их основных фазовых переходов [21, 22].

Растворителями полимеров служили гидратные формы ММО – моногидратная и более высокоплавкая ($T_{пл} = 120–140^\circ\text{C}$), содержащая около 8–10% воды.

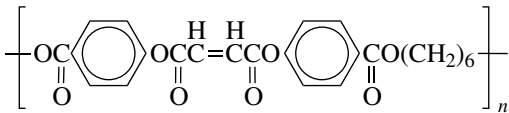
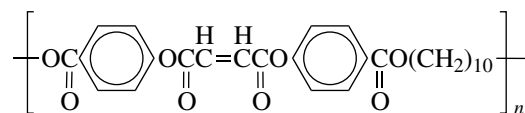
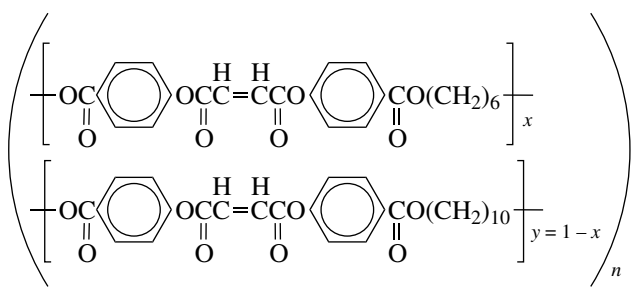
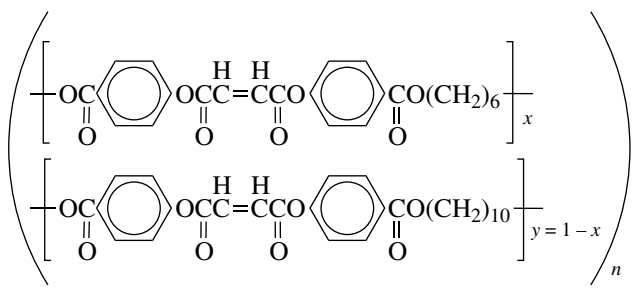
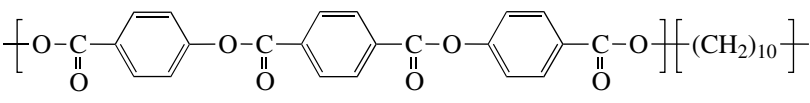
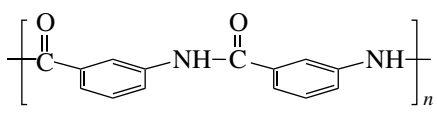
Растворы полимеров в ММО готовили механическим смешением порошкообразных компонентов с последующим нагреванием в лабораторных реакторах, снабженных перемешивающим устройством. Полноту растворения контролировали визуально, а также с помощью поляризационного микроскопа по оценке температуры перехода системы в полностью изотропное состояние.

Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер–ММО изучали на поляризационном микроскопе “Voetius” (VEB Kombinat Nadema, ГДР).

ДСК-исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре “Mettler-822e” при скорости нагревания 10 К/мин.

Для проведения рентгеноструктурных исследований использовали дифрактометры ДРОН-3 и ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), снабженные высокотемпературной камерой (точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$), и установку ИРИС-3.0 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы и фоторентгенограммы исследуемых образцов получали при съемке на просвет.

Температура фазовых переходов исследованных полимеров

Полимеры	Температура фазовых переходов, °С	
	кристалл – мезофаза	мезофаза – изотропная фаза
Полигексаметиленоксибензоилфумарат (ГП-6) 	185	210
Полидекаметилениоксибензоилфумарат (ГП-10) 	160	180
СПЭ гексаметиленоксибензоилфумарат (x)–декаметилениоксибензоилфумарат (y) (СПЭ I) (x : y = 1 : 2) 	137	170
СПЭ гексаметиленоксибензоилфумарат (x)–декаметилениоксибензоилфумарат (y) (СПЭ II) (x : y = 2 : 1) 	150	195
Полидекаметилтерефталоилоксибензоат (ПДТОБ) 	140	170
Поли-м-фениленизофталамид (ПМФИА) 	–	–

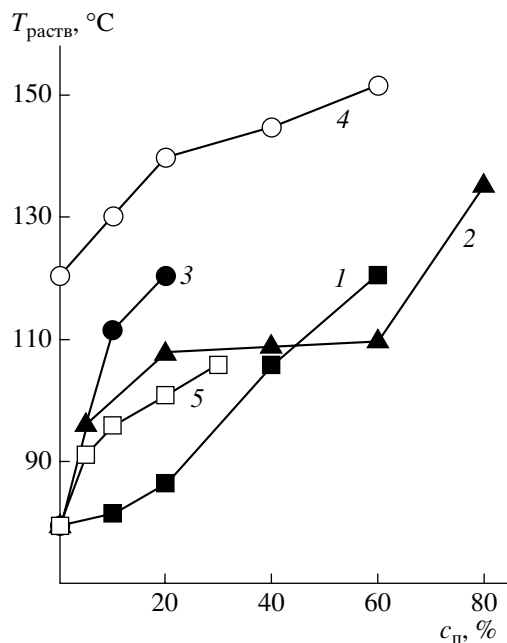


Рис. 1. Кривые растворимости ГП-6 в МГ ММО (1), ГП-10 в МГ ММО (2), ПДТОБ в МГ ММО (3), ПДТОБ в ММО (4) и ПМФИА в МГ ММО (5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллосольваты алкиленароматических сополиэфиров с ММО

Кривые растворимости исследуемых СПЭ и ПМФИА в ММО были построены (рис. 1) на основе визуальных наблюдений, а также по температурам перехода смесевых систем полимеров с МГ ММО в полностью изотропное однофазное состояние, соответствующим температурам растворения $T_{\text{раств}}$. Как видно (кривые 1–3 и 5), растворимость исследуемых полиэфиров и сополиэфиров в МГ ММО изменяется в ряду ГП-6 > ГП-10 > ПДТОБ. Получение растворов ПДТОБ в МГ ММО с концентрацией более 20% сопряжено с высокими температурами растворения (выше 160°C), что приводит к деструкции СПЭ, поэтому растворителем служил более высокоплавкий ММО, позволивший перевести в раствор до 60% ПДТОБ (кривая 4).

Таким образом, использование различных гидратных форм ММО в качестве растворяющих систем для исследуемых сополиэфиров позволяет заключить, что, как и в случае гидрофильных полимеров, растворяющая способность ММО по отношению к гидрофобным полимерам возрастает

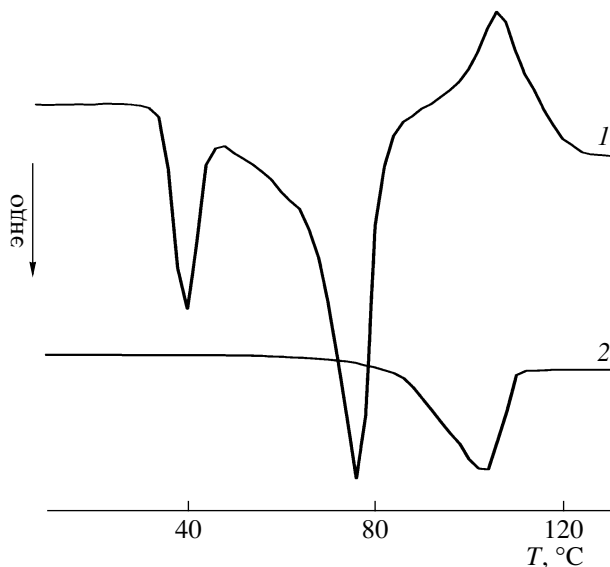


Рис. 2. ДСК-термограммы смеси, содержащей 40% ГП-10–60% МГ ММО при первом (1) и втором нагревании (2).

с уменьшением содержания воды и соответственно с повышением температуры плавления ММО.

При исследовании процессов растворения ГП и СПЭ в ММО методом ДСК установлено, что для всех систем характер полученных термограмм однотипен. В качестве примера на рис. 2 приведены термограммы системы, содержащей 40% ГП-10 в МГ ММО. Как видно (кривая 1), при нагревании смеси ГП-10 с МГ ММО вначале плавится низкотемпературная гидратная форма ММО (эндо-эффект с максимумом при 36°C), затем проявляется основной пик плавления МГ ММО (при 76°C). Из термограммы следует, что одновременно с плавлением ММО протекают процессы, сопровождающиеся экзо-эффектом. При повторном нагревании характер кривой меняется кардинальным образом: на термограмме присутствует только новый эндотермический пик; определяется по нему температура плавления (кривая 2) выше температуры плавления МГ ММО, но ниже температуры плавления исходного кристаллического сополиэфира. Выявленные зависимости дают возможность предположить, что между молекулами СПЭ и растворителя протекают взаимодействия с образованием в системе нового аддитивного соединения.

Более детальное исследование процесса растворения ГП-10 в МГ ММО методом ДСК позволило выявить эволюцию фазовых превращений

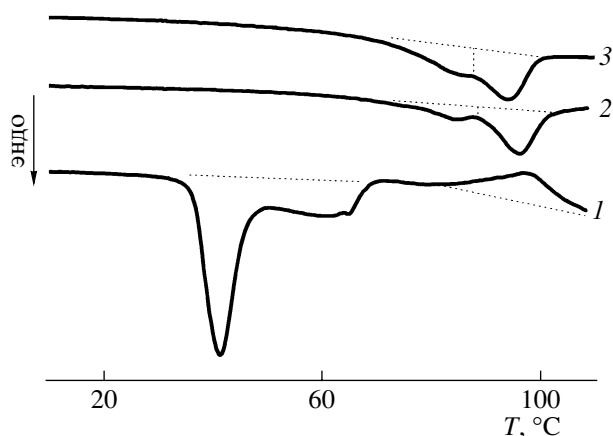


Рис. 3. ДСК-термограммы смеси, содержащей 40% ГП-10–60% МГ ММО, снятые после выдержки в течение 1 (1), 12 (2) и 24 ч (3) при 20°C.

при формировании новой фазы. Как показано на рис. 3 (кривая 1), термограмма образца, содержащего 40% ГП-10 и 60% МГ ММО, при повторном нагревании после выдерживания в течение 1 ч при комнатной температуре характеризуется наличием как эндо-пика, так и экзо-пика. Следовательно, процесс формирования вновь образующегося аддитивного соединения еще не завершен, однако положение пика плавления ММО сместилось в область более низкой температуры, что, вероятно, сопряжено с перераспределением воды в системе в процессе образования аддукта. По всей видимости, макромолекулы гидрофобных сополиэфиров предпочтительнее сокристаллизуются с образовавшимися при распаде МГ ММО более безводными гидратными формами ММО. Выделившаяся в результате этого процесса вода переходит в фазу растворителя, снижая его температуру плавления.

Визуальное наблюдение за процессами растворения и последующей кристаллизации подтвердило правомочность высказанного предположения. Так, установлено, что при охлаждении происходит фазовый распад однофазных растворов, и они становятся пастообразными, двухфазными. При увеличении времени кристаллизации вместо одного эндотермического пика плавления при 100°C (рис. 2, кривая 2) на ДСК-термограммах (рис. 3, кривые 2 и 3) появляются два широких перекрывающихся эндо-эффекта с максимумами при 85 и 95°C соответственно.

Проведенные рентгеноструктурные исследования этих образцов не выявили каких-либо существенных изменений структуры вновь сформированной фазы в процессе ее охлаждения, так что, наиболее вероятно, появление низкотемпературных эндо-эффектов на термограммах обусловлено увеличением содержания воды в сформировавшейся новой фазе. Однако, несмотря на явное образование новой (по всей видимости, кристаллосольватной фазы) в системах СПЭ–ММО по данным ДСК, достоверно идентифицировать структуру вновь образованного аддукта можно только рентгенографическим методом.

На рис. 4 представлены дифрактограммы исходных компонентов – ГП-10 и МГ ММО, а также раствора ГП-10 в МГ ММО при 20°C. Как видно, угловые положения рефлексов $2\theta_i$, зафиксированные для раствора, кардинально отличаются от значений $2\theta_i$ для МГ ММО и ГП-10. Однако следует отметить одну особенность дифрактограмм раствора и исходного ГП-10. Первые три рефлекса на дифрактограмме ГП-10 проявляются и на дифрактограмме раствора. Этот факт можно было бы рассматривать как совпадение, если не принимать во внимание, что указанные рефлексы не экваториальные [23]. В данном случае одинаковое угловое положение первых трех рефлексов на дифрактограммах ГП-10 и его раствора в МГ ММО свидетельствует о том, что молекулы МГ ММО, встраиваясь между молекулами полимера, изменяют межмолекулярную упорядоченность, не нарушая при этом его внутримолекулярную периодичность. В пользу данного предположения свидетельствуют результаты РСА, полученные при нагревании раствора (рис. 5). Как видно из рис. 5, дифрактограмма 40%-ного раствора ГП-10 при 120°C содержит три перекрывающихся аморфных гало с максимумами при $2\theta = 11.6^\circ$, 18.1° и 23.5° с соотношением интенсивностей $I_1 : I_2 : I_3 = 61 : 100 : 38$. Такой характер дифрактограммы не изменяется при нагревании образца до более высоких температур; это указывает на то, что при нагревании происходит его плавление без разложения (конгруэнтное плавление). Центр тяжести первых двух аморфных гало для раствора существенно смещен в область малых углов (больших межплоскостных расстояний) по сравнению с расплавом ГП-10, для которого кривая интенсивности аморфного рассеяния представляет собой одно аморфное гало с максимумом при

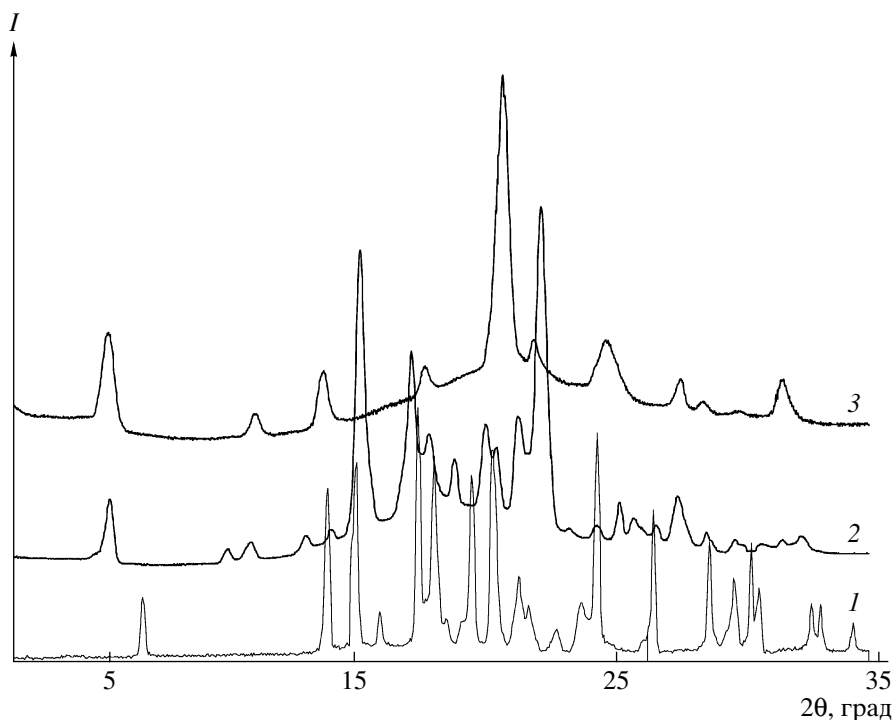


Рис. 4. Дифрактограммы растворителя МГ ММО (1), 40%-ного раствора ГП-10 в МГ ММО (2) и гомополимера ГП-10 (3) при 20°C.

$2\theta = 19.1^\circ$. Столь существенные изменения в распределении интенсивности аморфного рассеяния при переходе от ГП-10 к его раствору в МГ ММО свидетельствует об изменении статистики распределения межмолекулярных расстояний в сторону их увеличения.

Фоторентгенограмма закристаллизованного аддукта ГП-10 с МГ ММО [23] содержит большое число дебаевских колец с неравномерным распределением интенсивности (наличие дискретных пятен) вдоль колец, что указывает на крупнозернистую структуру сольвата с размером кристаллитов $L > 1000 \text{ \AA}$. Такие значения L не характерны для полимерных кристаллов, для которых, как правило, величины L не превышают 400 \AA . Полученные фоторентгенограммы ГП-10, МГ ММО и предполагаемого кристаллосольвата, образованного ГП-10 в растворе МГ ММО при концентрации 40%, характеризуются полным отсутствием идентичности их кристаллических решеток. Следовательно, структура кристаллических фаз принципиально различна.

Совокупность всех полученных результатов с достаточно высокой степенью достоверности позволяет заключить, что в процессе растворе-

ния СПЭ в МГ ММО при повышенных температурах и при последующем охлаждении этих растворов образуются новые структурные образования – кристаллосольваты (КС) СПЭ с ММО.

Фазовый состав кристаллосольватов зависит от мольного соотношения полимер–растворитель. При этом температурное положение эндпиков плавления КС на термограммах ДСК изменяется, достигая максимального и неизменного значения при мольном соотношении компонентов, отвечающем равновесному составу кристаллосольвата. Так, ДСК-термограммы систем, содержащих 20–60% ГП-10 в МГ ММО, характеризуются постоянными тепловыми эффектами при 100–105°C, что свидетельствует о равновесной природе сформировавшейся в этой области концентраций кристаллосольватной фазы. Факт формирования КС постоянного мольного состава также наглядно подтверждается наличием плато на кривой растворимости ГП-10 в МГ ММО (рис. 1, кривая 2) при 100–105°C, т.е. при температуре, соответствующей $T_{пл}$ кристаллосольватов ГП-10 с МГ ММО.

Полученные результаты хорошо соответствуют данным РСА. Дифрактограммы систем, со-

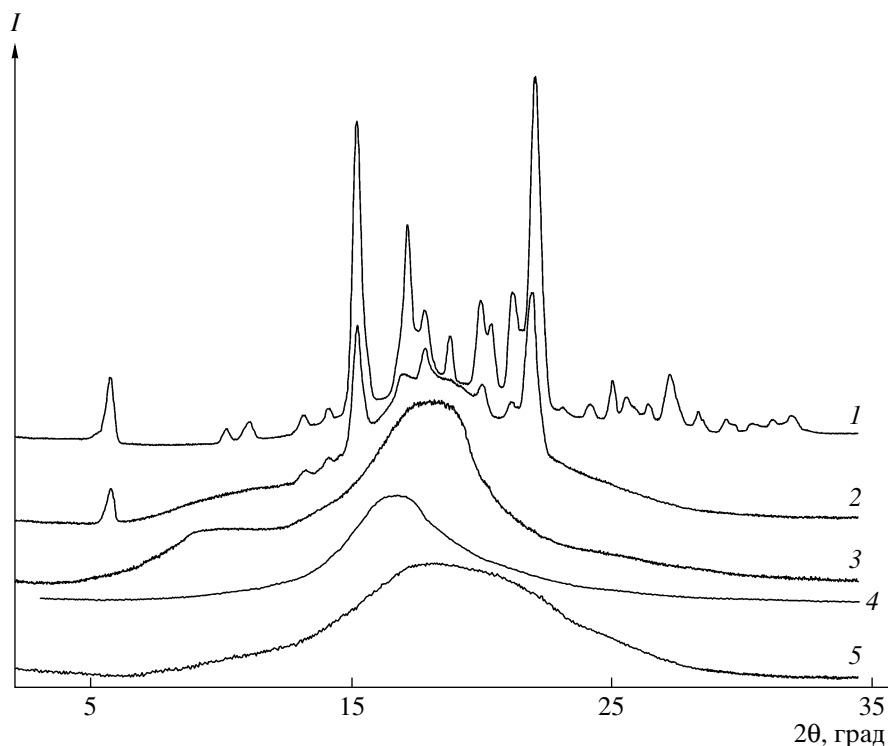


Рис. 5. Дифрактограммы 40%-ного раствора ГП-10 в МГ ММО при 20 (1), 110 (2), 120°C (3), а также МГ ММО при 90°C (4) и ГП-10 при 200°C (5).

державших 20–50 мас. % ГП-10 в МГ ММО, практически идентичны. Следовательно, в концентрационном интервале ГП-10 в МГ ММО, равном 20–40%, мольное соотношение полимера и растворителя, соответствующее 1 : 5, отвечает составу КС, что подтверждает рассмотренная совокупность полученных экспериментальных данных.

Исследование растворов в более широком концентрационном интервале позволило выявить изменения фазового равновесия систем. Так, при содержании ГП-10 в растворе МГ ММО, равном 10%, дифрактограмма раствора представляет собой суперпозицию рефлексов двух кристаллических фаз – КС и МГ ММО, т.е. при охлаждении наряду с кристаллизацией КС происходит кристаллизация свободных, не связанных с полимером молекул МГ ММО.

При увеличении содержания ГП-10 в растворе МГ ММО до 60% на дифрактограмме образца (рис. 6, кривая 1) наряду с рефлексами КС появляется малоугловой рефлекс при $2\theta = 2.99^\circ$ (межплоскостное расстояние $d = 29.61 \text{ \AA}$), соответствующий, как было ранее установлено в работе [23], равновесной упорядоченной высокотемператур-

ной термотропной ЖК-фазе, возникающей при нагревании исходного кристаллического полимера ГП-10 до 150–160°C (рис. 6, кривая 2). Следовательно, можно предположить, что раствор содержит две фазы: КС и полимер в ЖК-фазе. При детальном рассмотрении рис. 6 видно, что некристаллическая составляющая раствора характеризуется аморфным рассеянием, кривая распределения интенсивности $I_a(2\theta)$ которого практически совпадает с аналогичной кривой для ГП-10 в ЖК-состоянии (ср. кривые 1 и 2). Более того, учитывая различия температур, при которых были получены эти дифрактограммы (20°C для раствора и 160°C для ГП-10), логично предположить, что некристаллическая составляющая раствора содержит молекулы МГ ММО, а следовательно, упорядоченной компонентой раствора является лиотропная ЖК-фаза. При этом угловое положение малоуглового рефлекса, характеризующего межслоевую периодичность, не меняется при переходе от термотропной к лиотропной ЖК-фазе. Полярные молекулы МГ ММО, сконцентрированные в смектических слоях, образованных полярными мезогенными фрагментами макромолекул полиэфира, нарушают внутрисло-

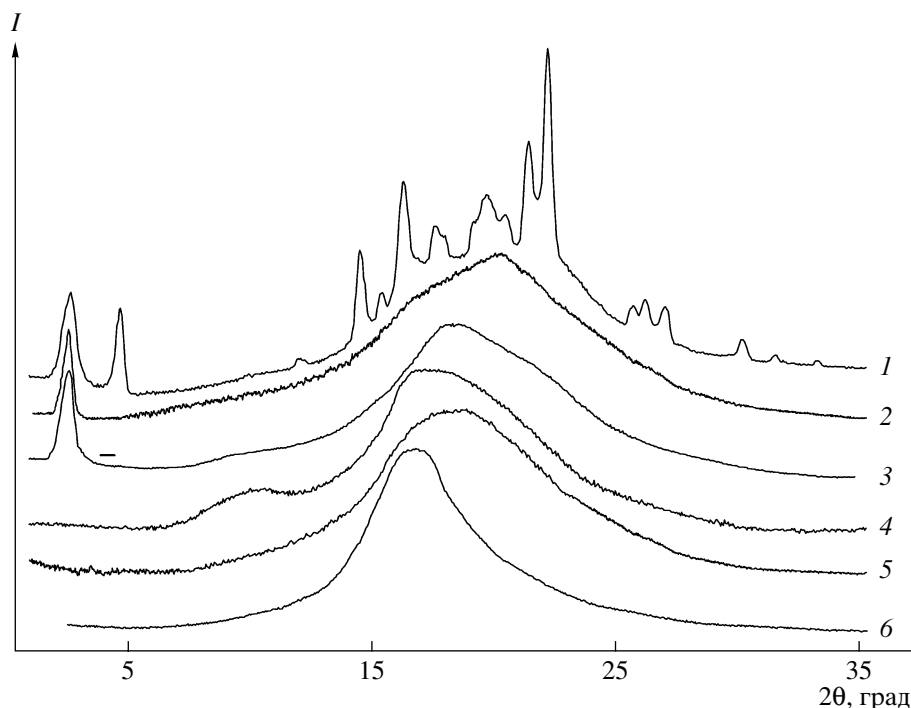


Рис. 6. Дифрактограммы 60%-ного раствора ГП-10 в МГ ММО при 20°C (1), ГП-10 при 160°C (2), 60%-ного раствора ГП-10 при 87 (3) и 120°C (4), ГП-10 при 165°C (5), а также МГ ММО при 90°C (6).

своей порядок, но не изменяют межслоевую периодичность, которая лимитируется гидрофобными алифатическими спейсерами. Структура образующейся ЖК-фазы в какой-то степени идентична структуре высокотемпературной термотропной мезофазе – SmC , образующейся при нагревании высокоупорядоченной 3D-фазы. Если в полимере переход 3D-фаза $\rightarrow SmC$ связан с потерей порядка в слое из-за увеличения молекулярной подвижности при его нагревании, то в высококонцентрированном растворе полимера в МГ ММО внутрислойный порядок нарушается за счет специфических взаимодействий мезогенных фрагментов ГП-10 с молекулами растворителя.

Отличительной особенностью образующихся КС является их повышенная устойчивость к воде, поскольку они сохраняют свою структуру при добавлении к системе воды в количестве более 80%, т.е. таком содержании воды, при котором индивидуальный ММО находится в жидком состоянии. По всей видимости, макромолекулы гидрофобного полимера экранируют чувствительные к воздействию воды молекулы ММО, в результате чего образуются “гидрофобизованные” кристалло- сольваты ГП-10 с МГ ММО.

Методом оптической микроскопии были изучены морфологические особенности КС. К известным из литературы морфологическим видам КС относятся в основном ограниченные образования (ромбы, параллелограммы), сферолиты и структуры типа “шиш-кебаб”. На рис. 7 воспроизведены микроскопические снимки КС, полученных в скрещенных поляроидах при сокристаллизации с МГ ММО сополимеров ГП-6, СПЭ I и ГП-10. Все кристалло-сольватные структурные формы представляют собой различные типы разветвленных кристаллов – дендритов. Формирование морфологии КС – многофакторный процесс, зависящий от природы полимера и условий кристаллизации. Так, в зависимости от концентрации раствора, его предыстории, времени выдерживания раствора при температуре выше точки плавления КС и скорости охлаждения изменяются не только размеры, но и детали морфологии структурных образований.

При охлаждении 40%-ного раствора ГП-6 в ММО со скоростью 4 К/мин на предметном столике поляризационного микроскопа удалось проследить эволюцию формирования дендрита, представленного на рис. 7а, т.е. наблюдать образование всех промежуточных стадий от много-

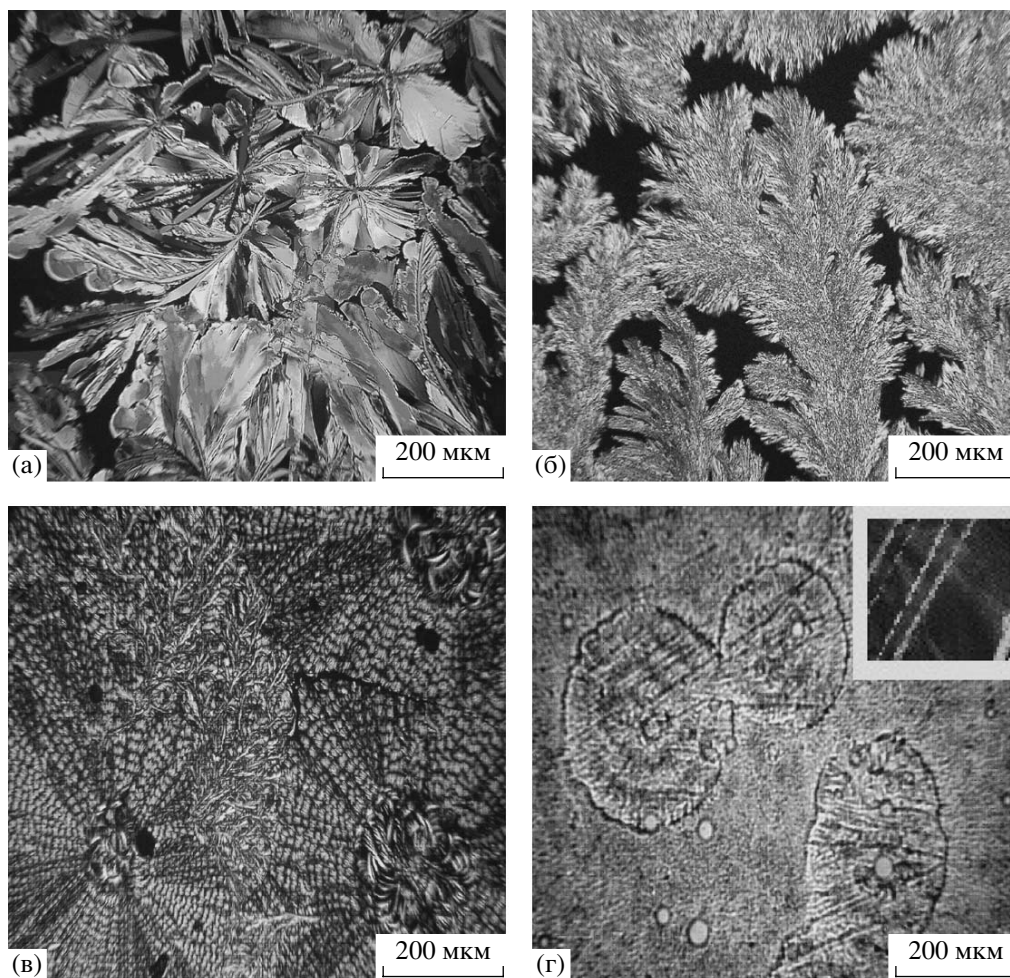


Рис. 7. Дендритные образования в системах: а – 40%-ный раствор ГП-6 в МГ ММО; б – 30%-ный раствор СПЭ (6 + 10) в МГ ММО; в – 40%-ный раствор ГП-10 в ММО; г – 10%-ный раствор ГП-10 в ММО.

гранных ламелей до сильно разветвленных дендритов. В самом начале кристаллизации формируются ромбовидные ламели, затем они группируются в дендриты с четырьмя и шестью разветвлениями; при дальнейшей кристаллизации толщина структур возрастает, и образуются многослойные дендриты в виде ромашек.

В случае 30%-ного раствора сополимера СПЭ I в ММО наблюдается наиболее типичная морфологическая картина КС – плавающий дендрит в растворе (рис. 7б), обладающий различной ориентацией вдоль осей кристалла, который затем формируется в ветвеобразный разветвленный дендрит.

Определенное влияние на формирование морфологии полимерных кристаллосольватных систем оказывает фазовый состав растворов. Так, в отличие микрофотографий равновесных КС,

представленных на рис. 7а–7в, микрофотография системы, содержащей 10% ГП-10 в МГ ММО (рис. 7г), отражает ее дефектность. Одновременная и независимая кристаллизация КС и МГ ММО приводит к наложению морфологических картин двух фаз. На микрофотографии образца наряду с дендритными образованиями КС той же морфологии, что и на рис. 7в, ярко проявляются реплики от игольчатых кристаллов МГ ММО (рис. 7г). Для лучшей идентификации фазы кристаллического МГ ММО на вставке рис. 7г представлена микрофотография кристаллического МГ ММО.

Совокупность полученных с помощью методов поляризационной микроскопии, ДСК и РСА экспериментальных данных, а именно, результатов исследования фазового состояния системы ГП-10–МГ ММО, определения температурно-

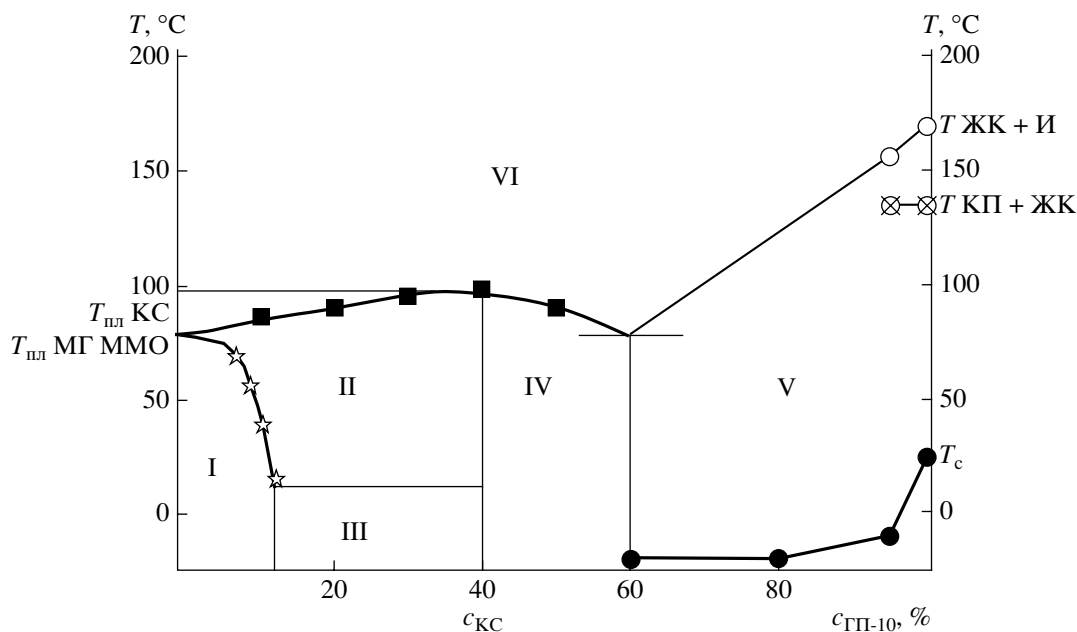


Рис. 8. Диаграмма фазового состояния для системы ГП-10–МГ ММО: I – К ММО + КС, II – РММО + КС, III – К ММО + КС, IV – КС + лиотропный жидкий кристалл, V – кристаллосольват + лиотропный жидкий кристалл + кристаллический полимер, VI – изотропный раствор.

концентрационных границ фазовых переходов, идентификации структуры сформировавшихся фаз, позволила построить диаграмму фазового состояния этой системы, представленную на рис. 8. Как следует из диаграммы, в области, лежащей ниже $T_{пл}$ МГ ММО и до массовой концентрации ГП-10 менее 15%, существует равновесие между двухфазными системами кристаллический растворитель (К ММО) + КС и расплав растворителя (РММО) + КС. Выше температуры плавления МГ ММО и до равновесной концентрации КС (40%, мольное соотношение МГ ММО : ГП-10 = 5 : 1), отвечающей составу КС, существует равновесие между РММО + КС и изотропным раствором.

Бинодаль определяет температурно-концентрационную границу перехода двухфазной системы в изотропный раствор. Резкий изгиб кривой фазового равновесия между фазами К ММО + КС и РММО + КС обусловлен изменением состава фазы ММО + H_2O + ГП-10 в процессе образования КС. Формирование КС-фазы, по всей видимости, сопряжено с перераспределением воды в системе, а именно, с отрывом молекул H_2O от МГ ММО, связанного с ГП-10, и перемещением их в фазу растворителя, что приводит к уменьшению $T_{пл}$ фазы МГ ММО и соответственно измене-

нию хода кривой равновесия. Дополнительным объяснением изменения фазового равновесия системы является совпадение кривой ликвидуса с кривыми фазовой диаграммы ММО– H_2O в работе [10].

При концентрации ГП-10, превышающей концентрацию КС, наступает равновесие между фазами КС + лиотропный жидкий кристалл и изотропным раствором. Об образовании лиотропной ЖК-фазы свидетельствуют рассмотренные выше данные РСА и ход концентрационной кривой температуры стеклования.

Анализ фазового равновесия в области концентраций ГП-10 более 80% затруднен, поскольку система находится в твердообразном состоянии, но эволюция T_c дает основание предполагать, что при этом составе системы формируется фаза, содержащая кристаллосольват–лиотропный жидкий кристалл–кристаллический полимер.

Все изложенное выше дает возможность сделать заключение о высокой растворяющей способности ММО не только по отношению к гидрофильным гидроксилсодержащим природным полимерам, но и гидрофобным СПЭ, причем степень эффективности взаимодействия ММО с

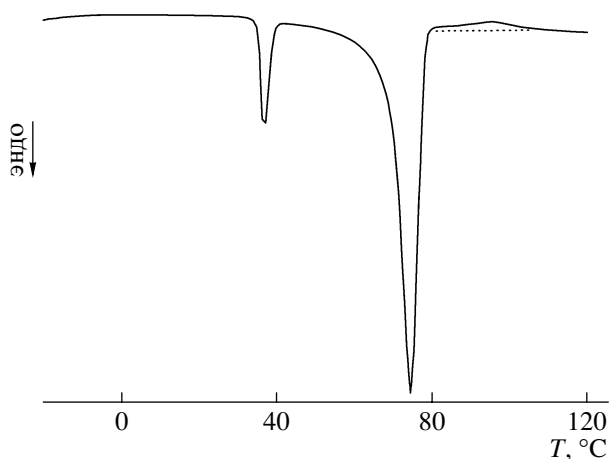


Рис. 9. ДСК-термограмма смеси, содержащей 5% ПМФИА в МГ ММО.

алкиленароматическими СПЭ возрастает с уменьшением длины и объемной доли гибкой алифатической составляющей в макромолекулах СПЭ.

Выявленный характер фазово-структурных превращений на всех стадиях процесса взаимодействия макромолекул СПЭ с ММО позволяет представить цепь “событий”, приводящих к образованию кристаллосольватов СПЭ с МГ ММО. Вначале молекулы МГ ММО, являющиеся селективными по отношению к полярным ароматическим фрагментам макромолекул СПЭ, в результате электроно-донорно-акцепторных взаимодействий блокируют их, т.е. сольватируют, нарушая внутрислойный порядок и переводя систему в ЖК-сольватную фазу. Последующее присоединение молекул МГ ММО вызывает более глубокие сольватационные процессы, приводящие к полной потере слоевой периодичности исходной полимерной структуры. Переведенные в раствор макромолекулы СПЭ образуют с молекулами МГ ММО новые межмолекулярные образования – сольватные аддукты, которые при последующем охлаждении раствора образуют КС-фазу.

Интересным аспектом кристаллосольватобразования в системе СПЭ–МГ ММО является миграция воды в растворе в процессе формирования КС, приводящая к изменению фазового состояния системы. Так, при повышенных температурах аморфизованный сольват – однофазная система, но в процессе кристаллизации гидрофобные полярные группы макромолекул СПЭ

вытесняют из МГ ММО молекулы воды в фазу свободного растворителя, в результате чего происходит фазовое расслоение и система становится двухфазной. Фаза КС находится в равновесии с жидким раствором обводненного ММО.

Кристаллосольваты ПМФИА/ММО

Ароматический полиамид – ПМФИА, подобно термотропным алкиленароматическим СПЭ, достаточно легко растворяется в МГ ММО. Как видно из представленного ранее рис. 1 (кривая б), полученные растворы содержали более 30% ПМФИА.

Исследование растворения ПМФИА методом ДСК позволило установить, что при сохранении общих тенденций, выявленных при растворении СПЭ в ММО, а именно, формирования в процессе растворения аддитивных соединений – КС, протекающие при растворении ПМФИА в ММО процессы сольватобразования имеют более сложный характер. Так, на ДСК-термограммах смесей, содержащих 5–10% ПМФИА в МГ ММО, как и на ДСК-термограммах смесей СПЭ–МГ ММО, наряду с эндотермическими пиками плавления бигидрата ММО ($T_{пл} = 36^\circ\text{C}$) и МГ ММО ($T_{пл} = 78^\circ\text{C}$) присутствуют экзотермические пики с максимумом при 86–94°C, свидетельствующие об образовании новых аддитивных соединений ПМФИА с МГ ММО (рис. 9).

При повторном нагревании на термограммах ДСК появляется широкий асимметричный эндотермический пик, температурное положение максимума которого перемещается в диапазоне 78–87°C в зависимости от фазового состава смеси. Такой характер эндотермического пика обусловлен, вероятно, наложением эндотермических пиков плавления двух фаз – фазы МГ ММО и вновь образованной КС-фазы из-за близости их температур плавления.

Ход кривых термограмм ДСК растворов ПМФИА различного фазового состава, полученных в высокоплавком ММО ($T_{пл} = 110\text{--}120^\circ\text{C}$), идентичен кривым термограмм растворов ПМФИА в МГ ММО, отличаясь только положением максимумов экзотермических пиков образующихся КС. Значения $T_{пл}$ полученных КС даже при одном и том же фазовом составе системы лежат в широком интервале от 103 до 135°C.

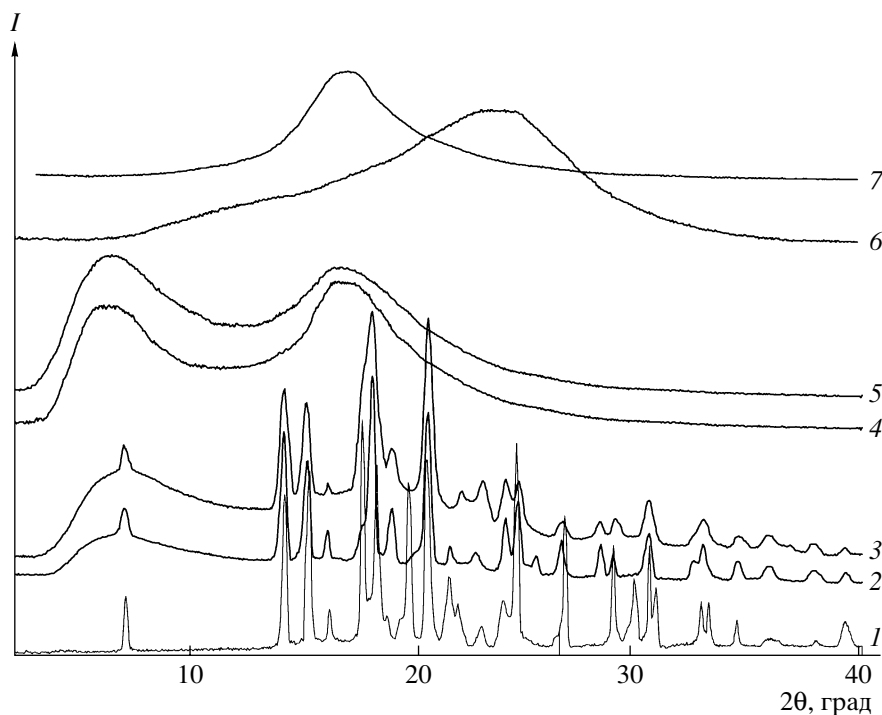


Рис. 10. Дифрактограммы МГ ММО (1), 5%-ных (2) и 15%-ных (3) растворов ПМФИА в МГ ММО при 20°C, 5% (4) и 15%-ных (5) растворов ПМФИА в МГ ММО при 90°C, ПМФИА (6), а также расплава МГ ММО при 95°C (7).

Проведены рентгеноструктурные исследования 5–20%-ных растворов ПМФИА в МГ ММО и в высокоплавком ММО. Анализ дифрактограмм дает возможность заключить, что в зависимости от гидратной формы используемого ММО возможно образование различных типов упорядоченных сольватных систем. На рис. 10 приведены сравнительные дифрактограммы 5 и 15%-ных растворов ПМФИА в МГ ММО, а также индивидуальных компонентов этой системы при разной температуре. Дифрактограмма ПМФИА (рис. 10, кривая 6) содержит два перекрывающихся аморфных гало с максимумами при $2\theta^* \sim 13.9^\circ$ и 23.3° , интегральные интенсивности которых соотносятся как 1 : 5 ($I_1 : I_2 = 1 : 5$). Дифрактограмма индивидуального МГ ММО при 20°C (рис. 10, кривая 1) содержит набор рефлексов, угловые положения которых соответствуют данным работы [7]. Картина рассеяния расплава МГ ММО (рис. 10, кривая 7) характеризуется наличием одного аморфного гало при $2\theta^* \sim 16.9^\circ$. Для растворов ПМФИА в МГ ММО картины рассеяния качественно иные (рис. 10, кривые 2 и 3). Они характеризуются аморфным пиком в области $2\theta_1 \sim 6.8^\circ$ и определенным набором достаточно

хорошо разрешенных рефлексов в области $2\theta_2 = 17^\circ\text{--}30^\circ$. При нагревании растворов до 95°C аморфное гало при $2\theta_1$ сохраняется с небольшим смещением в сторону малых углов (до 6.5°), а в области $2\theta_2$ все рефлексы пропадают и появляется аморфное гало с максимумом при $2\theta_2 \sim 16.8^\circ$.

Сравнивая распределение интенсивности аморфного рассеяния для индивидуального ПМФИА и МГ ММО, а также их растворов, можно предположить, что образующиеся растворы не однофазны. При этом аморфная фаза раствора образована преимущественно макромолекулами ПМФИА, сольватированными вследствие специфических взаимодействий молекулами растворителя. Другая фаза раствора обогащена молекулами растворителя и характеризуется рассеянием при $2\theta_2 \sim 16.8^\circ$. Возможность формирования таких фазовых структур подтверждается значениями средних межмолекулярных расстояний $d = 13.0\text{--}13.6 \text{ \AA}$, рассчитанных из углового положения первого аморфного гало при $2\theta_1$, и увеличением отношения интегральных интенсивностей первого и второго аморфного гало ($I_1 : I_2$) с ростом содержания ПМФИА в растворе.

Структурная неоднородность раствора подтверждается и особенностью его кристаллизации при охлаждении, а также зависимостью относительной интегральной интенсивности аморфного гало при $2\theta_1$ ($I_{отн1}$) от содержания ПМФИА в растворе. Действительно, как видно из рис. 10 (кривые 2 и 3), кристаллизуется только та фаза растворов, которая обогащена молекулами МГ ММО. При этом угловые положения основных рефлексов практически не зависят от концентрации раствора. Однако нельзя не отметить и тот факт, что угловые положения некоторых рефлексов на дифрактограммах закристаллизованной фазы соответствуют МГ ММО (рис. 10, кривая 1), но полуширина рефлексов новой фазы существенно больше, чем у индивидуального МГ ММО. Приведенные экспериментальные факты можно было бы объяснить с позиции обычного уменьшения размеров кристаллитов МГ ММО и наличием дефектных кристаллических областей за счет включения макромолекул ПМФИА в кристаллы растворителя. При этом увеличение дефектности кристаллов МГ ММО непременно должно было бы привести к депрессии $T_{пл}$ системы. Однако вопреки классическим представлениям о взаимосвязи $T_{пл}$ кристаллов со степенью их структурного совершенства в нашем случае наблюдаются зависимости противоположного характера, $T_{пл}$ закристаллизованной системы ПМФИА–МГ ММО более чем на 10° превышает $T_{пл}$ растворителя. Закристаллизовавшаяся фаза, по всей видимости, представляет собой кристаллосольватный комплекс, основой которого являются кристаллы ММО, с встроенными в них в определенных мольных отношениях макромолекулами ПМФИА. Включение макромолекул гидрофобного полимера в кристаллическую ячейку МГ ММО неизбежно приведет к отрыву молекул воды от МГ ММО и перемещению ее в фазу полимерного аморфного сольвата ПМФИА с ММО. Факт перераспределения воды в растворах гидрофобный полимер–МГ ММО был уже нами зафиксирован выше при исследовании фазового состояния системы ГП-10 + МГ ММО в процессе формирования КС.

В отличие от кристаллосольватной фазы в фазе полимерного аморфного сольвата ПМФИА с МГ ММО при охлаждении никаких структурных изменений не происходит. Положение аморфного гало при $2\theta_1$ на дифрактограммах сохраняется

практически неизменным, лишь незначительно смещаясь в область больших углов (меньших межмолекулярных расстояний), при этом величина $I_{отн1}$ больше для 15%-ного раствора.

Исследования, проведенные с помощью поляризационной микроскопии, позволили более наглядно проследить за процессами фазово-структурных превращений в системе ПМФИА–МГ ММО в режимах нагревание–охлаждение. Оказалось, что все исследуемые образцы анизотропны и плавятся, переходя в изотропное состояние при $86\text{--}87^\circ\text{C}$, т.е. при температуре, как было показано выше, превышающей $T_{пл}$ индивидуального МГ ММО более чем на 10°C . При охлаждении изотропных растворов вначале появляются анизотропные сферолиты (рис. 11а), на которых формируется вторая фаза, образуя оптически прозрачные экваториальные кольцевые текстуры (рис. 10б). Изменяя условия охлаждения раствора, можно сформировать только одну фазу, морфология которой характеризуется ярко выраженными кольцевыми текстурами (рис. 10в).

В случае более концентрированных 15%-ных растворов на образующихся сферолитах формируются кольцевые полосы (кольцевые картины погасания) с регулярной периодичностью (рис. 10г).

Дифрактограммы растворов ПМФИА в высокоплавком ММО (рис. 12) характеризуются наличием только одного аморфного гало в области больших углов с максимумом при $2\theta^* \sim 19.1^\circ$, на фоне которого локализован ряд дискретных брэгговских рефлексов.

При нагревании до 125°C наблюдается плавление упорядоченной фазы, возрастание интенсивности аморфного гало и смещение углового положения его максимума в область малых углов до $2\theta^* \sim 17.7^\circ$. Отметим, что значение $2\theta^*$ для раствора ПМФИА при 20 и 125°C заметно отличается от аналогичной величины для расплава ММО ($2\theta^* \sim 16.9^\circ$). Учитывая этот факт, а также особенности дифрактограммы индивидуального ПМФИА (рис. 12, кривая 5) – наличия двух перекрывающихся аморфных гало с максимумами при $2\theta^* \sim 13.9^\circ$ и 23.3° ($I_1 : I_2 = 1 : 5$), можно считать данный раствор однофазным. Температура плавления КС, полученного в высокоплавком ММО существенно выше и равна $120\text{--}123^\circ\text{C}$. Таким образом, при меньшем содержании воды в ММО,

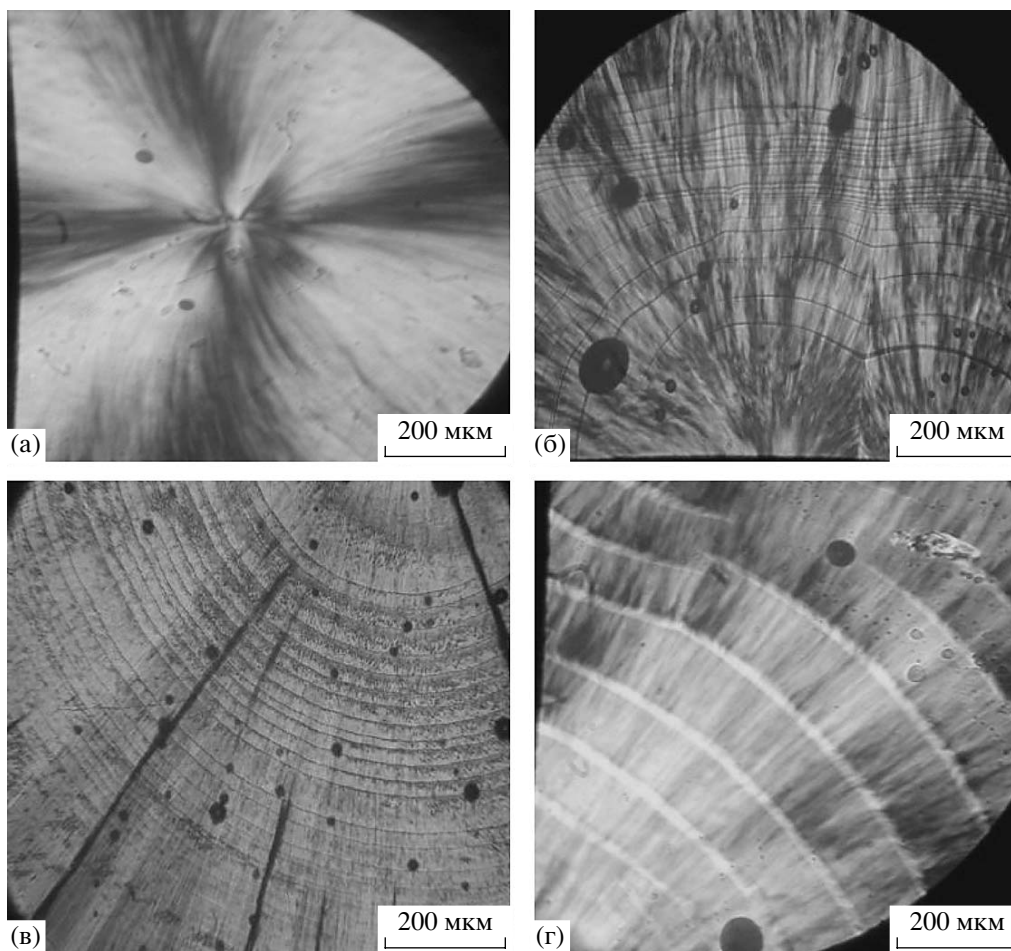


Рис. 11. Микрофотографии, полученные при различных условиях охлаждения 5% (а–в) и 15%-ных растворов ПМФИА в МГ ММО (г).

формируются высокоплавкая кристаллосольватная фаза ПМФИА с ММО. Морфология образующихся кристаллосольватных структур в системе ПМФИА–ММО различна. Так, КС, полученные с МГ ММО, являются типичными сферолитами, на которые накладываются кольцевые текстуры аморфного сольвата (рис. 11), а КС, полученные с высокоплавким ММО, – дендритные сферолиты (рис. 13).

В способности полимеров образовывать кристаллосольваты ничего необычного нет. К настоящему времени в литературе накопилось достаточно большое количество работ, посвященных этой проблеме. В работах [24, 25] проведен детальный анализ условий образования, фазового состояния, свойств и структурно-морфологических особенностей кристаллосольватов полимеров. Известные из литературы полимеры, образующие кристаллосольваты, преимущественно

относятся к классу ЖК-полимеров [26, 27]. Это обусловлено тем фактом, что переработка ряда ЖК-полимеров может осуществляться только через растворенное состояние, так как температура их активного термического распада лежит существенно ниже температуры плавления. Хотя, с другой стороны, большого многообразия КС-систем трудно ожидать, поскольку, как правило, указанные полимеры растворимы только в относительно узком круге растворителей. В этой связи ММО, являясь новым высокоэффективным растворителем как по отношению к полиэфирам, так и полиамидам, позволяет не только существенно расширить круг кристаллосольватов, но и более детально определить роль растворителя в их формировании.

Традиционно известные из литературы полимерные кристаллосольватные системы образуются в результате сокристаллизации растворите-

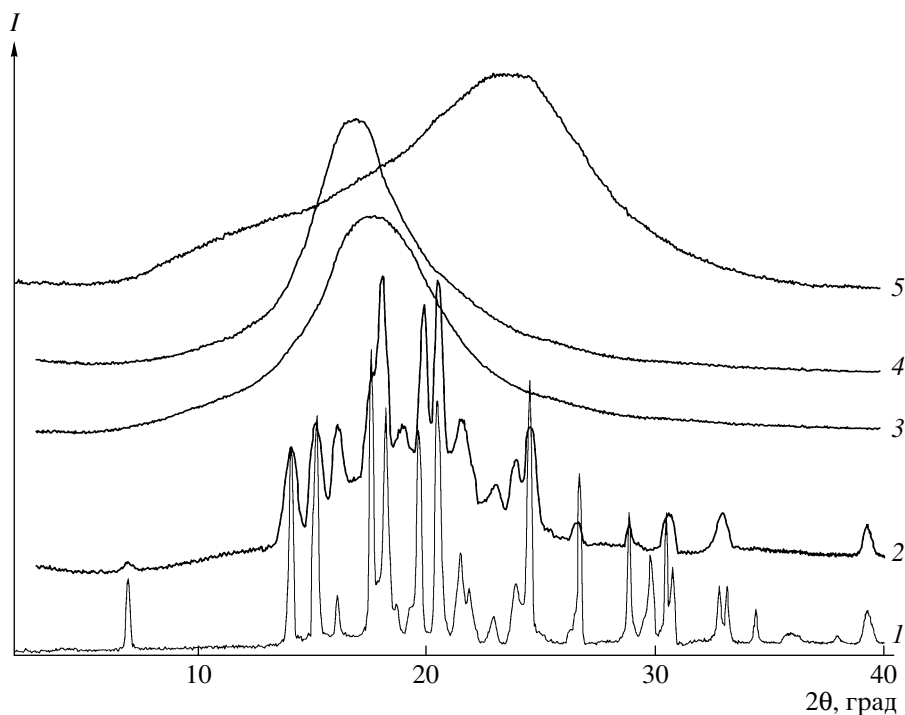


Рис. 12. Дифрактограммы ММО (1), 20%-ных растворов ПМФИА в ММО при 20 (2), 125°C (3), а также расплава ММО при 125°C (4) и ПМФИА (5).

ля и полимера. Более того, такие растворители, как гексаметиленфосфортриамид или N-метилпирролидон, образуют полимерные КС даже с аморфными полимерами, в частности, с ПМФИА

[28]. В отличие от известных полимерных КС, полученных из растворов, в системе ПМФИА–МГ ММО формируются две сольватные фазы различной природы – полимерный аморфный сольват ПМФИА с МГ ММО и КС ММО с ПМФИА, по сути являющийся не полимерным КС, а кристаллом молекулярного комплекса или просто кристаллосольватом.

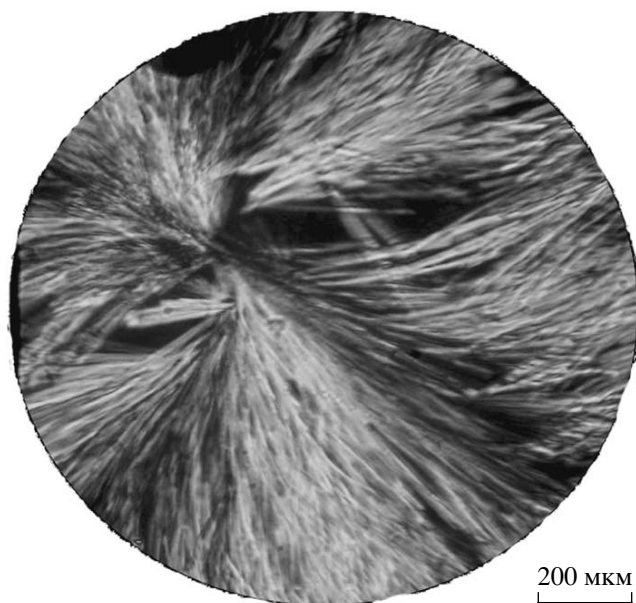


Рис. 13. Микрофотография кристаллосольвата ПМФИА с ММО, полученного в высокоплавком ММО.

Хотелось бы остановиться еще на одной особенности полученных систем ПМФИА–ММО, она обусловлена природой ПМФИА как аморфного высокомолекулярного гидрофобного полимера. Высокая подвижность гибкоцепных макромолекул ПМФИА в термодинамически хорошем растворителе, каким является ММО, определенным образом определяет кинетику процесса формирования КС и осложняет возможность получения равновесной кристаллосольватной фазы. Даже структура наиболее регулярного и высокоплавкого КС, формирующегося в ММО, характеризуется столь высокой лабильностью и зависимостью от множества факторов, что возникают большие экспериментальные трудности для получения его равновесной формы постоянного состава. Так, при использовании морфологического описания процессов формирования

кристаллосольватов ПМФИА с ММО было установлено, что в зависимости от гидратной формы растворителя, предыстории КС, т.е. кинетики растворения, концентрации раствора, а также времени выдерживания раствора при температурах выше температуры плавления кристаллосольвата и скорости охлаждения, структурные элементы сферолитов могут претерпевать столь существенные изменения, что их морфологическая идентификация становится практически невозможной. Более того, согласно полученным данным ДСК и РСА, при определенных условиях система при охлаждении не кристаллизуется, сохраняя аморфную структуру.

Наличие двух кристаллосольватных форм ПМФИА с ММО и определенные экспериментальные трудности получения равновесных КС осложняют определение границ фазовых переходов и рассмотрение фазового равновесия в этих системах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что уникальные свойства ММО как высокополярного донорного растворителя, обеспечивают ему высокую растворяющую способность не только по отношению к гидрофильным полимерам, но и к гидрофобным жидкокристаллическим СПЭ и ароматическим полиамамидам, сопровождая процессы растворения образованием КС различной природы. Высокая растворимость целлюлозы и исследуемых полимеров в ММО дает возможность рассчитывать на их совместимость в растворах ММО на молекулярном уровне в определенном температурно-концентрационном интервале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Graenacher C., Sallman N.* Pat. 2179181 USA. 1939.
2. *Johnson D.L.* Pat. 3447939 USA. 1969.
3. *Franks N., Varga J.K.* Pat. 4196282 USA. 1979.
4. *Chanzy H., Pequy A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1980. V. 18. № 5. P. 1137.
5. *Maia E., Pequy A., Perez S.* // *Acta Crystallogr.* 1981. V. 37. № 10. P. 1858.
6. *Maia E., Perez S.* // *Acta Crystallogr.* 1982. V. 38. № 5. P. 849.
7. *Chanzy H., Maia E., Perez S.* // *Acta Crystallogr.* 1982. V. 38. № 5. P. 852.
8. *Голова Л.К., Куличихин В.Г., Папков С.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 27. № 9. С. 1795.
9. *Kruger I.R.* // *Lenzinger Berichte.* 1994. V. 9. P. 49.
10. *Chanzy H., Nawrot S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1982. V. 20. № 10. P. 1924.
11. *Cousley H.A., Smith S.B.* // *Lenzinger Ber.* 1996. № 75. P. 51.
12. *Голова Л.К.* // *Хим. волокна.* 1996. № 1. С. 13.
13. *Blaisse F.B.* // *Leader its Textile.* 1999. № 1. P. 16.
14. *Голова Л.К.* // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 46. № 1. С. 49.
15. *Голова Л.К., Бородина О.Е., Рудинская Г.Я., Папков С.П.* // *Хим. волокна.* 2001. № 2. С. 52.
16. *Куличихин В.Г., Древаль В.Е., Шаталова А.М., Голова Л.К., Билибин А.Ю.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 12. С. 2199.
17. *Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S.* // *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1986. V. 6. P. 601.
18. *Skrifvars M.* Ph. D. Chem. Helsinki: Univ. Helsinki, 2000.
19. *Jackson W., Kuhfuss H.F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1976. V. 14. P. 2043.
20. *Билибин А.Ю., Шепелевский А.А., Френкель С.Я., Скороходов С.С.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1980. Т. 22. № 10. С. 739.
21. *Голова Л.К., Матухина Е.В., Купцов С.А., Кузнецова Л.К., Макаров И.С., Билибин А.Ю., Куличихин В.Г.* // Тез. докл. III Междунар. науч. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация". Иваново, 2004. С. 17.
22. *Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Плотникова Е.П., Шамбилова Г.К., Купцов С.А., Матухина Е.В., Билибин А.Ю.* // Тез. докл. 22 Симп. по реологии. Валдай, 2004. С. 37.
23. *Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Плотникова Е.П., Матухина Е.В., Макаров И.С., Билибин А.Ю., Куличихин В.Г.* // Тез. докл. Малого полимерного конгресса, Москва, 2005. С. 44.

24. *Иовлева М.М., Панков С.П.* // *Высокомолек. соед.* А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
25. *Parikov S.P.* // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 54. P. 75.
26. *Cohen Y., Adams W.W.* // *Polymer.* 1996. V. 37. № 13. P. 2767.
27. *Cohen Y., Saruyama Y., Thomas E.L.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 5. P. 1161.
28. *Толкачев Ю.А., Фиалковский О.П., Краснов Е.П.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1976. Т. 18. № 8. С. 563.

Crystal Solvates of Thermotropic Alkylene-aromatic Copolyesters and Poly(*m*-phenyleneisophthalamide) with N-Methylmorpholine-N-oxide

L. K. Golova^a, I. S. Makarov^a, E. V. Matukhina^b,
S. A. Kuptsov^a, G. K. Shambilova^a, and V. G. Kulichikhin^a

^a *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

^b *Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: glk@ips.ac.ru

Abstract—The dissolution of thermotropic alkylene-aromatic LC copolyesters and isotropic poly(*m*-phenyleneisophthalamide) in a high-polarity donor solvent N-methylmorpholine-N-oxide has been studied. It has been demonstrated that N-methylmorpholine-N-oxide shows high dissolving ability with respect to hydrophobic synthetic polymers. In this case, the dissolution of the polymers is accompanied by the formation of crystal solvates of different compositions. With the use of polarization microscopy, DCS, and X-ray diffraction, the stages of formation of crystal solvates have been examined and the phase equilibrium in systems containing crystal solvates has been investigated. Special attention is given to the structural and morphological features of such heterophase systems.

УДК 541.64:539.3

МНОГОУРОВНЕВОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕН: НОВЫЙ ПОДХОД, ОСНОВАННЫЙ НА МОДЕЛИРОВАНИИ ДИСКРЕТНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

© 2008 г. Philippe Viot*, Ivan Iordanoff**, Dominique Bernard**

*LAMEFIP, ENSAM de Bordeaux

Esplanade des arts et metiers, 33405 Talence Cedex, France

**ICMCB, CNRS, Univ. Bordeaux I

87 av. du Dr A. SCHWEITZER, 33608 PESSAC, France

Пены являются многоуровневыми материалами: агломерированные гранулы (размер которых порядка миллиметров) состоят из микроскопических пор (размером порядка десятков микрон). Размер образца пены – макроскопический уровень, гранула рассматривается как мезоскопический уровень, а размер отдельной поры (ячейки пены) определяет микроскопический уровень. Механический отклик материала на динамическую нагрузку включает три области поведения: упругие деформации, пластический отклик и уплотнение. Первая часть этой работы заключалась в выяснении характера механического поведения пен в зависимости от плотности и скорости деформирования. Второй шаг – наблюдение и анализ физических явлений при пластическом течении. С помощью различных методов, таких как высокоскоростная киносъемка, сканирующая электронная микроскопия, микротомография, были изучены прогиб стенок гранул и ячеек, сильная локализация повреждений. Третья задача работы состояла в построении модели, адаптированной к многоуровневой структуре пены. С учетом дискретного характера микроструктуры пены для изучения связи между микроскопической структурой и макроскопическими свойствами материала развита модель дискретных элементов.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные пены широко применяют для обеспечения пассивной безопасности потребительских товаров (например, в виде упаковочных материалов для электронного оборудования) или для защиты самих потребителей (различные защитные шлемы, наколенники и т.п. [1]). Ячеистые материалы классифицируются как пены с открытыми или замкнутыми порами [2]. Существует два различных вида пеноматериалов – пены, состоящие из микроскопических ячеек (обычно их используют в панелях для температурной или звуковой изоляции при строительстве), и пены, в которых гранулы (их размеры составляют миллиметры, и они определяют мезоструктуру материала) состоят из микроскопических ячеек (рис. 1, 2). Последние могут, следовательно, рассматриваться как многоуровневые материалы.

Морфология пен определяется в процессе их производства: гранулы пенопласта помещают в пресс-форму, в которой они сплавляются друг с другом под действием горячего пара и давления. Такая промышленная технология позволяет создавать из пенопластов изделия различной формы, поэтому многоуровневые пены часто используются для изготовления несущих элементов в спортивной (шлемы), автомобильной (энергопоглощающие буферы) или авиационной промышленности (в качестве базовых материалов для многослойных композитов). Основой для производства пен могут быть такие полимеры, как ПП (рис. 1а, б) и ПС (рис. 1в), или природный ячеистый материал, например агломерированная пробка (рис. 1г). Структура пен является многоуровневой – размер гранул составляет 2–4 мм, а размер ячеек не превышает нескольких десятков микрон (рис. 2).

Размер пор изучаемых в данной работе пен из ПП и ПС, произведенных компанией “Knauf”, относительно одинаковый (диаметр составляет

E-mail: ivan.iordanoff@lamef.bordeaux.ensam.fr (Ivan Iordanoff).

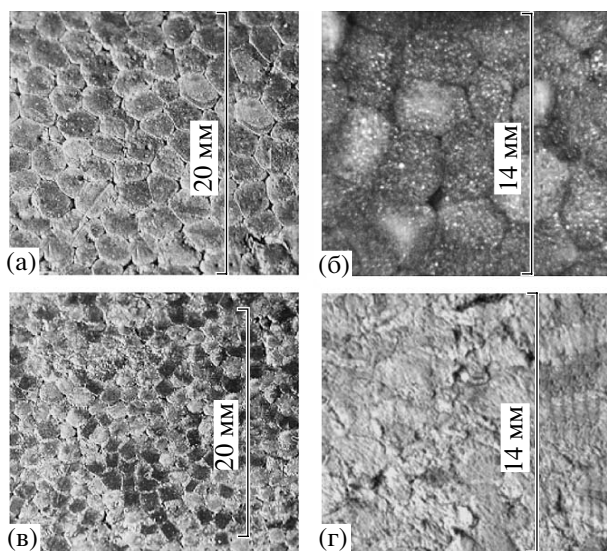


Рис. 1. Структура исследованных многомасштабных пен: а, б – пена ПП производства компании “Кнауф” (а) и компании JSP (б), в – пена ПС производства компании “Кнауф”, г – пробка.

~60 мкм, рис. 2а, в). Структура пены ПП, предоставленной компанией JSP, гетерогенна (диаметр пор может достигать 100 мкм, рис. 2б). Что касается пробки, то форма ее ячеек не является сферической, и они могут приближенно рассматриваться как трубки диаметром ~25 мкм.

Механическое поведение ячеистых материалов хорошо изучено. Реакция пены на статическое или динамическое сжатие характеризуется тремя режимами: после упругого участка следует стадия деформирования при постоянном напряжении, соответствующая пластическому течению. Наконец, в области больших деформаций в результате уплотнения пены появляется участок упрочнения. Во многих работах обсуждается влияние на механическое поведение пен таких параметров, как плотность, скорость нагружения и температура [2, 3]. Однако известно мало работ, в которых исследуют макроскопическую реакцию пористых материалов, учитывая многоуровневый характер их структуры и наблюдаемые в процессе нагружения явления (локальную неоднородность деформаций, потерю устойчивости в результате прогиба стенок гранул) [4].

Обычно модели механического поведения пен, отражающие упругий участок, пластическое течение и стадию упрочнения, строятся на основе осреднения механического отклика ячейки в пе-

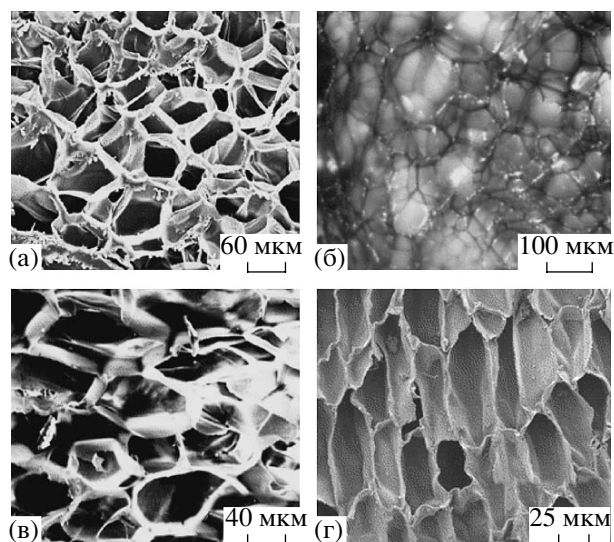


Рис. 2. Снимки исследованных многомасштабных пен, полученные методом СЭМ: а, б – пена ПП производства компании “Кнауф” (а) и компании JSP (б), в – пена ПС производства компании “Кнауф”, г – пробка.

риодической структуре пены. Ячейка описывается как простой геометрический объем (куб, правильный многогранник или более сложная тетракайдекаэдрическая ячейка, составленная из стержней и стенок) [5]. Свойства этой ячейки определяются деформационным поведением стержней и стенок, что дает возможность смоделировать упругий отклик, пластическое течение и режим уплотнения. Упругий участок соответствует сжатию стержней и стенок, причиной возникновения пластического плато является прогиб стержней и растяжение стенок, и, наконец, уплотнение наблюдается, когда объем ячейки стремится к нулю. На основе такого подхода можно моделировать изменение средних размеров ячеек (диаметр, толщина стенки), учитывая механические свойства базового материала пены. Осреднение данной макроскопической модели для определения макроскопического отклика ячеистого материала – заключительный шаг такого подхода. Этот численный метод хорошо работает, если пена одномасштабная и в процессе деформирования не происходит локализации деформаций. Для многомасштабных пен необходимо развитие другого подхода, учитывающего существование двух характерных размеров морфологии пены – мезоскопического масштаба гранул и микроскопического масштаба ячеек.

Настоящая статья представляет исследование, целью которого является описание поведения многомасштабных пен при динамическом нагружении. Во-первых, для выявления характера макроскопического поведения пен были проведены испытания в условиях динамического сжатия. Во-вторых, с целью выявления физических явлений, вызванных высокоскоростным сжатием, структура пены проанализирована до, в процессе и после ударного нагружения. Наконец, представлена модель дискретных элементов. В данном исследовании для построения модели учитывали только два масштаба. Пену моделировали как ансамбль ячеек. Первые результаты показали хорошее качественное согласие с экспериментальными данными. Это позволило провести физические исследования связей между локальным и макроскопическим поведением материала.

ПОВЕДЕНИЕ ПЕНЫ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Макроскопический отклик ячеистого материала

Исследовали четыре ячеистых материала – пенопласты на основе ПП и ПС и агломерированную пробку. Для пен ПП и ПС производства компании “Knauf” были изучены образцы с четырьмя значениями плотности ρ в диапазоне 60–110 кг/м³. Плотность пен ПП компании JSP составляла 35, 75 и 85 кг/м³. Материал из пробки был только один и имел плотность 270 кг/м³.

Механические свойства ячеистых материалов изучали при помощи универсальной испытательной машины “Zwick” для определения деформационного поведения пен при квазистатическом сжатии. Для испытаний при промежуточных скоростях сжатия $\dot{\epsilon}$, близких к 100 с⁻¹, использовали копер с вертикально падающим грузом. Эти испытания дают возможность оценить макроскопический отклик материалов. Для полноты описания механического поведения и осуществления динамического сжатия при постоянных скоростях деформирования было разработано новое устройство на основе инерционного махового колеса. Данное устройство позволяет нагружать материал со скоростью 100–500 с⁻¹. Наконец, для определения реакции пены при очень высоких скоростях $\dot{\epsilon} = 1500$ с⁻¹ были использованы стержни Хопкинсона.

Чтобы охарактеризовать макроскопический отклик пены при испытаниях на этих устройствах, напряжение σ вычисляли как отношение измеренной силы к величине исходного сечения S_0 (коэффициент Пуассона очень мал, и величина текущего сечения S может считаться постоянной).

Что касается деформаций, предварительные исследования показали, что в процессе ударного нагружения может возникать локализация деформаций [4, 6]. Собственно говоря, трудно оценить локальную деформацию (как и локальные напряжения), измеряя перемещение сжимающего поршня. Однако целью этой части работы является описание макроскопического поведения ячеистых материалов и получение соответствующих экспериментальных данных. Таким образом, истинная деформация ϵ может быть рассчитана как среднее значение логарифма отношения текущей высоты образца $h(t)$ (являющейся функцией времени) к его начальной высоте h_0 : $\epsilon(t) = \ln(h(t)/h_0)$.

Результаты, приведенные на рис. 3, получены при сжатии со скоростью 100 с⁻¹ образцов ПП и ПС (фирмы “Knauf”) с плотностью $\rho = 95$ кг/м³, а также агломерированной пробки ($\rho = 270$ кг/м³). Характер изменения напряжения как функции времени одинаков для трех указанных ячеистых материалов. В проведенных испытаниях продолжительность сжатия составляла ~10 мс. Изменение напряжения соответствует классическому поведению пены: за упругим участком следует пластическое плато, и в конце – уплотнение. Хотя на приборах для динамических испытаний трудно надежно оценить упругие модули, полученные результаты позволяют сравнивать характер упругого поведения пен. Отклики пен ПС и ПП с одинаковой плотностью (предоставленных одними и теми же производителями) выглядят схожими. Поскольку модуль Юнга ПП и ПС близок, можно считать, что упругий отклик этих пен также одинаков. Поскольку предел текучести ПС в 2 раза меньше, чем ПП, уровень пластического плато для пен ПС соответствует меньшему напряжению. Таким образом, напряжение в области плато текучести σ_{pl} для пен ПП выше, чем для ПС. Испытания показали, что это соображение остается верным при любой плотности. Наклон плато напряжения E_{pl} (называемый тангенциальным модулем) для пены ПП также выше, чем для ПС.

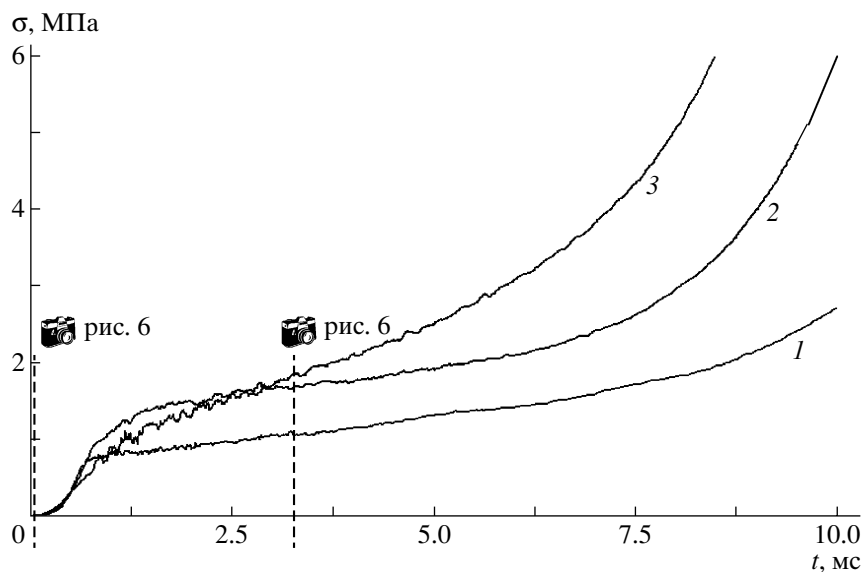


Рис. 3. Зависимость напряжения σ от времени t при динамическом сжатии ($\dot{\epsilon} = 100 \text{ c}^{-1}$) пен ПС (1) и ПП (2) с плотностью 95 кг/м^3 , а также пробки (3).

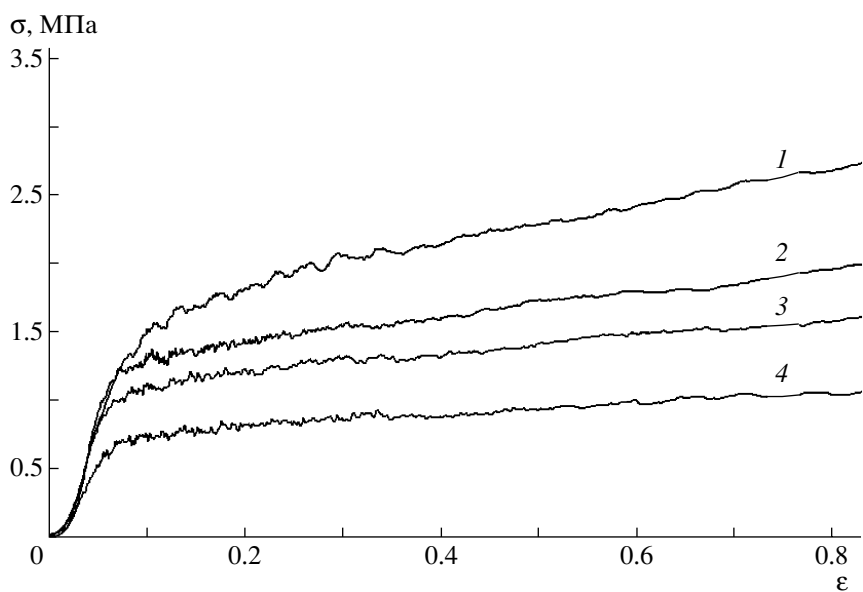


Рис. 4. Зависимости напряжения σ от истинной деформации ϵ при динамическом сжатии ($\dot{\epsilon} = 100 \text{ c}^{-1}$) четырех пен ПП с $\rho = 108$ (1), 87.9 (2), 78.7 (3) и 61.6 кг/м^3 (4).

Используя маховик, провели эксперименты по динамическому сжатию пен с разной плотностью. Например, на рис. 4 представлены зависимости напряжение–деформация четырех пен ПП (фирмы “Knauf”) с плотностью $\rho = 61\text{--}108 \text{ кг/м}^3$. Показаны только участки упругого и пластического деформирования. Следует отметить возрастание упругого модуля при увеличении плотности пен.

Эти результаты, полученные при испытаниях на маховике, подтверждают выводы Gibson и Ashby [1]. Аналогичный результат справедлив для предела текучести σ_{pl} . Напряжение σ_{pl} выше для материалов с большей плотностью. Более высокая плотность, очевидно, отвечает большему содержанию ПП в единице объема, или из-за большего количества ячеек в нем, или из-за увеличения

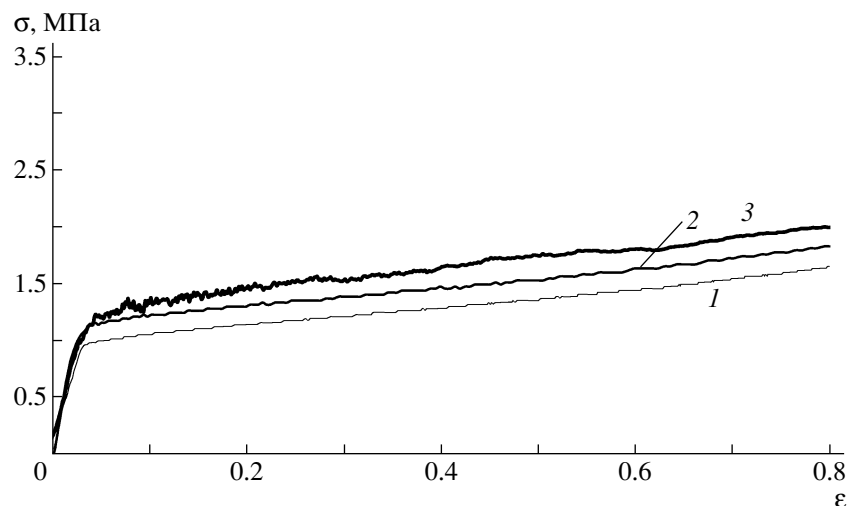


Рис. 5. Зависимости напряжения σ от истинной деформации ε при сжатии пены ПП (плотность 95 кг/м^3) со скоростью $\dot{\varepsilon} = 6 \times 10^{-4}$ (1), 6×10^{-2} (2) и 96 с^{-1} (3).

толщины их стенок. В любом случае представляется логичным, что чем выше плотность пены, тем она устойчивее. И, наконец, плотность влияет на величину E_{pl} . Тангенциальный модуль плато напряжения выше для образцов с повышенной плотностью.

Сжатие пен было выполнено при нескольких скоростях деформации. На рис. 5 показаны диаграммы напряжение–деформация для пены ПП (фирмы “Knauf”) с плотностью 95 кг/м^3 . Аналогичные результаты получены для других пен. В целом при динамическом сжатии отмечен рост напряжения на плато σ_{pl} с повышением скорости деформации. Этот факт объясняется двумя причинами. Во-первых, для полимерных материалов характерно вязкопластическое поведение, и в данном случае влияние скорости нагружения может быть значительным. Во-вторых, изучаемые материалы являются пенами с закрытыми порами, и заключенный в них газ существенно влияет на результаты. Остаточная деформация образцов пены (после сжатия с разной скоростью) выше при квазистатическом нагружении. Можно предположить, что воздушные пузырьки, заключенные внутри ячеек пены, могут выдавливаться за время нагружения. Наоборот, в условиях динамического сжатия большая часть воздуха остается внутри ячеек, что обуславливает восстановление формы образца [6].

Мезоскопические явления

Испытания на динамическое сжатие, выполненные при помощи махового колеса, регистрировали скоростной камерой “Phantom V7” со скоростью 6688 кадров в секунду (время между двумя картинками составляет 150 мкс и время экспозиции 30 мкс) и разрешением 800×600 точек. Для каждой исследованной пены такие короткие фильмы выявили сильную локализацию деформаций на участке пластического плато. Фильмы позволили получить изображения перед началом деформирования ($t = 0 \text{ мс}$) и в процессе динамического сжатия в момент времени $t = 3 \text{ мс}$ для пен ПП и ПС (“Knauf”), пены ПП (JSP) и для агломерированной пробки (рис. 6). Начальные изображения (при $t = 0 \text{ мс}$) демонстрируют пузырьковую структуру этих пен на поверхности образцов. Вторая серия изображений (при $t = 3 \text{ мс}$) – это деформированный образец на участке пластического плато, поскольку данные, представленные на рис. 4, показали, что плато достигается через 1.1 мс после начала деформирования. Визуальное сравнение картин деформирования для двух указанных моментов времени позволяет заметить сильную локализацию деформаций. Подчеркнем (в частности, для ПС на рис. 6б), что некоторые ячейки, очевидно, повреждены (затемненные области). Разрушения характерны для центра образца. Поврежденный слой перпендикулярен направлению сжатия, и ячейки, расположенные выше или ниже этого слоя, кажутся неповрежденными. Анало-

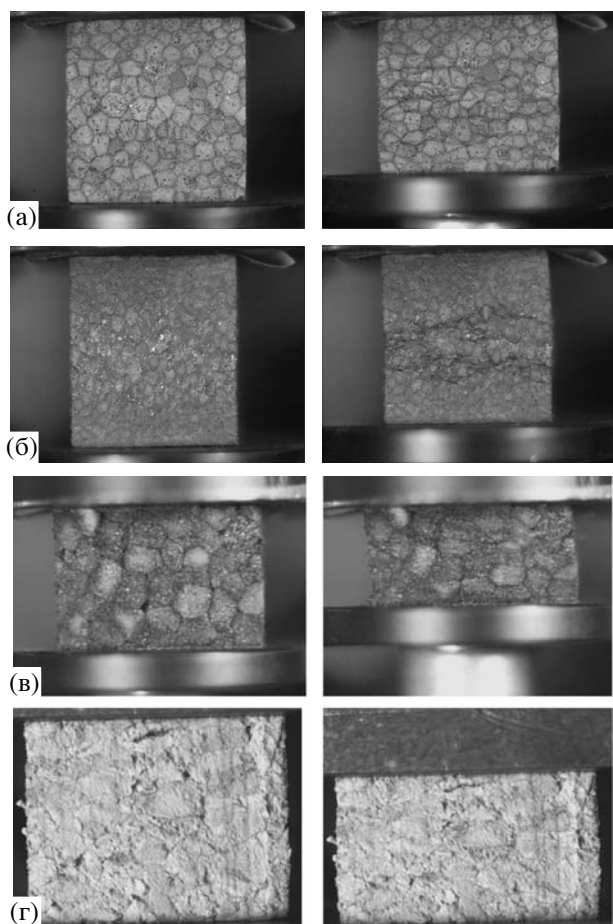


Рис. 6. Фотографии образцов пен ПП (а) и ПС (б) производства компании “Knauf”, ПП (в) производства компании JSP, а также пробки (г) до (слева) и во время динамического сжатия по прошествии 3 мс (справа). Показана локализация деформаций.

гичные наблюдения сделаны для пены ПП (рис. 6а): поврежденный материал располагается в центре образца.

Однако представляется, что начальное положение поврежденного слоя случайно. В некоторых случаях повреждения появляются в зонах образца, контактирующих со сжимающими элементами. Для образца пены ПП фирмы JSP дефектный слой расположен в нижней части образца, тогда как зерна в верхней части под воздействием сжатия остаются неповрежденными. Такие же наблюдения сделаны для агломерированной пробки.

Для завершения этой части исследования и подтверждения вывода о неоднородности деформирования пен был выполнен микрографический

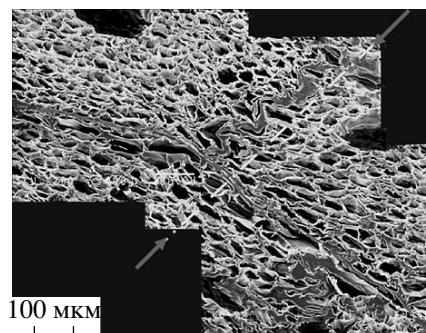


Рис. 7. СЭМ-фотография среза образца пены ПП после динамического сжатия. Стрелкой показано направление нагружения.

анализ сжатых образцов. Изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 7), демонстрирует картину остаточных деформаций в пене ПП после удара. На промежуточном (мезоскопическом) масштабе можно наблюдать много полос пластически деформированных ячеек со смятыми под воздействием нагрузки тонкими стенками. Другие полосы, еще неповрежденные, сохранили свою первоначальную форму. Этот механизм повреждения путем локального прогиба стенок ячейки объясняет форму зависимостей напряжения от деформации – пластическое плато соответствует процессу потери устойчивости ячеек пены. На мезоскопическом масштабе стенки гранулы также подвержены изгибу. Сложная форма изогнутых стенок зависит главным образом от локальной жесткости соседних ячеек. Следовательно, механизм повреждения может рассматриваться как многомасштабный.

Анализ изображений позволяет обнаружить локализацию деформаций в ячеистых материалах в процессе динамического сжатия. Основным механизмом повреждения, наблюдаемым в этих пенах, является изгиб стенок гранул и ячеек. И, наконец, если повреждения появляются в случайном месте, в слоях, перпендикулярных направлению сжатия, их исходное положение не может быть предсказано заранее. В качестве первоначальной гипотезы можно предположить, что изменение плотности гранулы также может влиять на положение поврежденных ячеек.

*Влияние плотности гранулы
на локальную деформацию*

Чтобы дополнить наблюдаемую картину и изучить характер деформирования структуры пены на различных масштабах, был использован метод микротомографии. Он заключается в выполнении нескольких последовательных ударных нагружений образца с помощью копра с падающим грузом и построении микротомограммы после каждого удара [7, 8]. Изображения структуры пены получены перед первым ударом и после каждого динамического сжатия. Устройство для динамического сжатия было усовершенствовано для того, чтобы контролировать максимальную деформацию образца при каждом ударе и поддерживать образец в сжатом состоянии во время микротомографических измерений¹. Этот подход показал трехмерное строение пены.

Результаты, описанные в данном разделе, основаны на наблюдениях, относящихся к вертикальной плоскости внутри трехмерной микротомограммы малого образца диаметром и высотой 10 мм.

На рис. 8 показано вертикальное сечение образца перед сжатием. Элементы изображения с высокой интенсивностью соответствуют областям плотного материала (например, внутри стенки гранулы). Реконструированное изображение отличается хорошим качеством, поскольку можно заметить большие пузыри воздуха, образовавшиеся в процессе получения пористых гранул. Также хорошо различима структура закрытых ячеек. На большом масштабе геометрию спрессованных зерен можно определить как классическую многогранную структуру. Эта геометрия обнаруживается методом последовательных ударов с возрастающей силой. В настоящем исследовании выделен характер изменения геометрии пяти зерен после каждого удара. Плотность каждого зерна различна. Корреляция между плотностью и деформацией была исследована на примере этой выделенной части образца пены. Для лучшего распознавания структуры зерна в изучаемой области (рис. 8) был применен цифровой фильтр. Такой же фильтр использован для

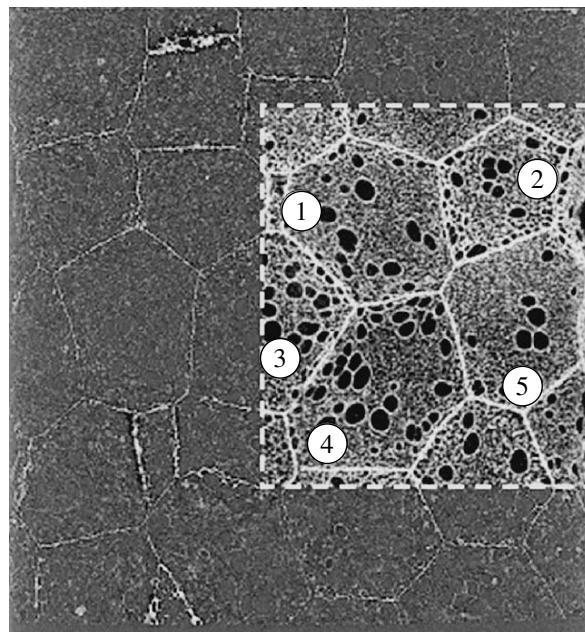


Рис. 8. Вертикальное сечение, полученное методом микротомографии, образца пены ПП перед нагружением. Цифры – номера гранул.

улучшения качества изображений, полученных после каждого удара (рис. 9).

На первых изображениях хорошо видно деформированное состояние каждого зерна. Анализ деформации стенки гранулы (рис. 10) свидетельствует о том, что на мезоскопическом масштабе нагружение нельзя рассматривать как одноосное сжатие. Локальное нагружение оказывается более сложным, поскольку локальные деформации стенок гранулы соответствуют деформированию, представляющему собой комбинацию сжатия и сдвига.

По этим микротомограммам измерена вертикальная (вдоль оси сжатия) деформация ϵ , а изменение плотности между гранулами можно оценить, исходя из среднего уровня “серости” каждой гранулы [8].

После первого удара исследуемые пять гранул слегка деформировались. При этом величина деформации не превышала 4%, тогда как макроскопическая деформация образца составляет 10% (таблица). Анализ деформированного состояния всего образца показывает, что фактически деформация локализована в верхней и нижней частях образца, вблизи пуансонов. Уже после пер-

¹ Результаты, представленные в этой статье, получены в лаборатории BM05 Европейского центра синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF) в Гренобле (Франция).

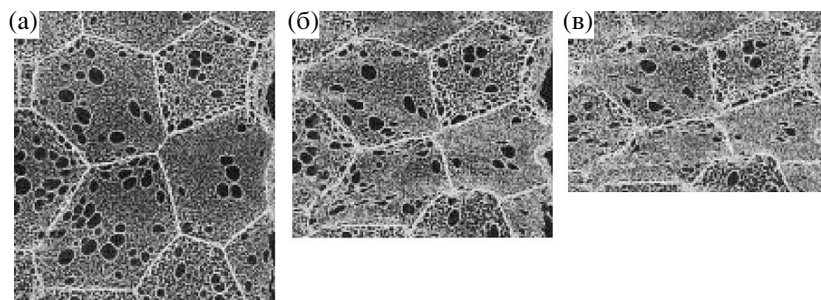


Рис. 9. Вертикальные сечения, полученные методом микротомографии, одного и того же образца пены ПП после нескольких последовательных ударных нагрузений: а – первый удар, б – второй, в – третий.

вого удара можно заметить возникающую неоднородность деформирования.

Макроскопическая деформация при повторном ударном нагружении того же образца составляла 30%. На рис. 9б можно обнаружить сильную деформацию пяти выделенных зерен. Это наблюдение подтверждается конкретными численными значениями деформаций гранул (таблица). Очевидны и значительные различия между деформациями отдельных гранул: деформация четвертой гранулы в 4 раза больше, чем деформация второй гранулы, тогда как плотность (оцененная из среднего уровня “серости”) последней значительно выше.

Если сравнить плотность гранул (или уровни “серости”) и их деформацию, то оказывается не-

возможным установить корреляцию между этими двумя параметрами – более высокая плотность гранулы вовсе не влечет уменьшение ее деформации. Наоборот, в некоторых случаях более плотные гранулы оказываются более деформированными. Такие наблюдения соответствуют ситуации, имеющей место после третьего удара (приложенная деформация составляет 50%). Также можно отметить сильную неоднородность деформирования гранул и отсутствие прямой зависимости между плотностью и степенью деформации гранул. Наконец, после четвертого удара (деформация образца 70%) деформация гранул становится более однородной, поскольку в данном случае реализуется уплотнение всего образца.

Проведенное исследование, основанное на использовании возможностей метода микротомографии, подтвердило сильную локализацию деформации гранул в процессе динамического сжатия. Анализ полученных результатов также показывает, что простое соотношение между плотностью гранул и их деформацией установить нельзя.

Локализация повреждений в ячеистом материале зависит от комбинации нескольких факторов, таких как локальная плотность, наличие дефектов в структуре пены и особенности ее морфологии на мезо- и микромасштабах. Представляется реалистичным предположение о том, что в наиболее пористых гранулах возникают случайно расположенные ослабленные зоны. Именно в них происходят локальные коллапсы структуры, которые передаются по слоям к соседним гранулам. Комбинированное влияние структурной морфологии и неоднородного распределения плотности

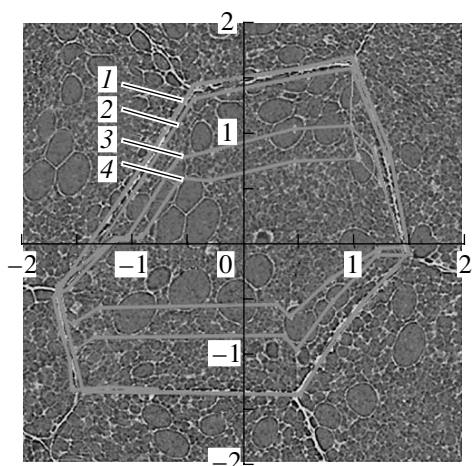


Рис. 10. Изменение вертикальных сечений (полученных методом микротомографии) одной и той же гранулы ПП (номер 4 на рис. 8) после нескольких последовательных нагружений: 1 – до нагружения, 2–4 – после первого, второго и третьего ударов соответственно.

Деформация нескольких гранул при последовательных ударных нагружениях

Гранула	Поверхность точек	Плотность, кг/м ³	Деформация, %			
			удар 1	удар 2	удар 3	удар 4
1	250522	77.7	-3.7	-20.0	-34.0	-61.6
2	153920	81.3	-1.7	-8.6	-24.2	-54.5
3	245959	77.6	0.0	-24.0	-41.2	-64.3
4	274272	78.2	-4.0	-41.4	-59.2	-72.9
5	225409	81.2	-4.0	-35.2	-50.6	-67.3
Образец	4.6×10^6	82.2	-10.0	-30.0	-50.0	-70.0

порождает характерное поле деформаций при динамическом сжатии.

Чтобы воспроизвести обнаруженные локальные процессы и механическое поведение материала, необходимо моделирование многоуровневой структуры пены. Для этого предложена модель дискретных элементов.

ВЫБОР МОДЕЛИ ДИСКРЕТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Способность передавать нагрузку при неоднородном распределении сил – известное свойство гранулированных материалов [9]. Известным примером является формирование сводов в зернохранилищах [10]. Данный факт означает, что даже в том случае, когда к гранулированному материалу приложено постоянное давление, распределение локальной нагрузки на зерна оказывается гетерогенным. Это происходит не из-за неоднородности свойств материала, а в силу внутренней геометрической структуры гранулированных материалов. Идея настоящего исследования заключается в рассмотрении ячеистого материала как специального случая гранулированной среды. Именно этим можно объяснить схлопывание ячеек вследствие локальной концентрации силы. Чтобы исследовать данное явление, необходимо предложить модель гранулированной структуры ячеистых материалов. В настоящей работе модель дискретных элементов, основанная на принципе молекулярной динамики, была адаптирована для ячеистого материала.

Область моделирования

Модель (рис. 11) относится к двумерной области, включающей в себя следующее.

Нижнюю закрепленную стенку, составленную из дисков.

Ячеистый материал, образованный совокупностью круглых частиц. Каждая такая частица представляет ячейку. Радиус частиц описывается нормальным распределением вблизи среднего значения. Это предположение позволяет избежать эффектов упорядочения и воспроизвести стохастическое распределение размеров ячеек. Во всех численных экспериментах ширина распределения равна 25%.

Верхнюю стенку, состоящую из дисков и представляющую собой поршень.

Периодические граничные условия, соответствующие плоской деформации. Такой выбор позволяет проанализировать зависимости сила–перемещение вдоль вертикальной оси.

Численное интегрирование

В соответствии с классическим моделированием методом дискретных элементов использована

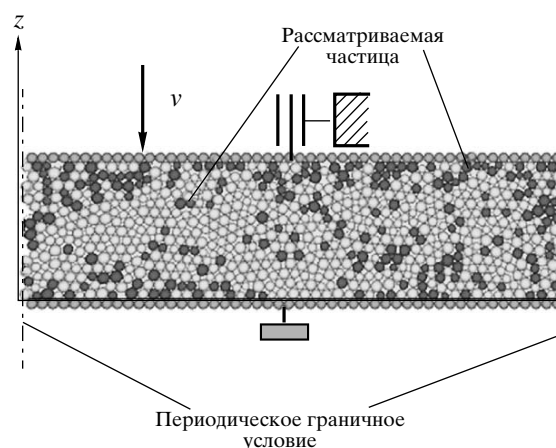


Рис. 11. Область моделирования.

явная схема интегрирования: если положение $\mathbf{P}_i^t(x_i^t, y_i^t, z_i^t)$, скорость $\mathbf{V}_i^t(\dot{x}_i^t, \dot{y}_i^t, \dot{z}_i^t)$ и ускорение $\mathbf{A}_i^t(\ddot{x}_i^t, \ddot{y}_i^t, \ddot{z}_i^t)$ частицы в момент времени t известны, то положение в момент времени $t + dt$ задается алгоритмом Верле: $\mathbf{P}_i^{t+dt} = \mathbf{P}_i^t + \mathbf{V}_i^{t+dt} dt + \mathbf{A}_i^{t+dt} \frac{dt^2}{2}$. Затем можно определить все точки контактов между частицами внутри рассматриваемой области и вычислить величину перекрытия δ . После этого силы взаимодействия частиц рассчитываются на основе заданной зависимости сила–смещение. Второй закон Ньютона позволяет вычислить новые значения ускорений частиц $\mathbf{A}_i^{t+dt}(\ddot{x}_i^{t+dt}, \ddot{y}_i^{t+dt}, \ddot{z}_i^{t+dt})$. В конечном счете алгоритм Верле позволяет определить скорость частиц в момент времени $t + dt$: $\mathbf{V}_i^{t+dt} = \mathbf{V}_i^t + \left(\frac{\mathbf{A}_i^t + \mathbf{A}_i^{t+dt}}{2} \right) dt$.

Реализация предложенного численного подхода достаточно проста. Однако использование указанного алгоритма затрудняет выбор оптимальной величины временного шага. Временной шаг должен быть достаточно малым, чтобы локализовать все контакты частиц, но в то же время достаточно длинным, чтобы избежать неопозволенного увеличения времени счета.

Выбор характера взаимодействия

Усилия взаимодействия между частицами представляют собой силы, действующие между парой ячеек, которые определяются механическими свойствами материала. В настоящей работе выбран простой линейный закон вязкоупругого локального взаимодействия. Если δ обозначает перекрытие двух дисков, то принимается, что сила их взаимодействия F_c имеет вид $F_c = -K_{12}\delta - 2\alpha\sqrt{K_{12}M_{12}}\dot{\delta}$, где K_{12} – комбинированная жесткость двух контактирующих ячеек, α – коэффи-

циент вязкости, $M_{12} = M_1M_2/(M_1 + M_2)$ – эквивалентная масса контактирующих частиц.

Безразмерные параметры

Модель, представленная в настоящей работе, является достаточно упрощенной по сравнению с реальными пенами. Поэтому следует ожидать, что полученные результаты будут носить преимущественно качественный характер. Данный факт позволяет использовать безразмерные координаты, что дает возможность более эффективно сравнивать параметры моделирования. Масштаб длины выбран равным среднему радиусу R , масштаб массы определен как средняя масса сферы M , масштаб времени – как характерное время колебания пружинной системы, состоящей из двух частиц массы M и пружины с жесткостью контакта K : $\sqrt{M/K}$.

Использование этих параметров позволяет выразить приложенное напряжение в безразмерном виде как $\bar{P}_n = PR/K$, а безразмерную скорость сжатия как $\bar{v}_n = \frac{v_n}{R} \sqrt{\frac{M}{K}}$. Поскольку исследуются динамические эффекты, важно подчеркнуть, что выражение $R\sqrt{K/M}$ представляет скорость звука в исследуемом ячеистом материале. Тогда безразмерная скорость сжатия v_n – это отношение между скоростью удара и скоростью звука в материале.

Поведение ячейки

Представленная выше модель является классической для гранулированных сред. Главная отличительная особенность ячеистого материала по сравнению с гранулированной средой состоит в способности ячеек схлопываться (терять устойчивость). Предложенная модель была усовершенствована для моделирования явления схлопывания ячейки. Тензор сил вычисляется для каждой ячейки следующим образом:

$$\Phi_p = \frac{1}{D} \left(\begin{array}{cc} \sum F_x L_x & \sum F_x L_z \\ \sum F_z L_x & \sum F_z L_z \end{array} \right)$$

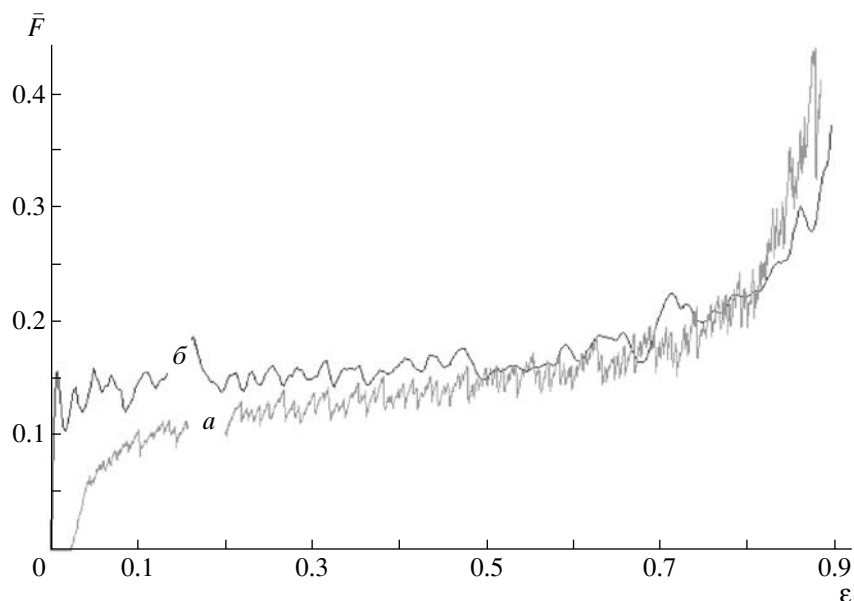


Рис. 12. Зависимости безразмерного сжимающего усилия \bar{F} от деформации ϵ при скорости сжатия 1.67×10^{-4} (а) и 1.67×10^{-1} (б).

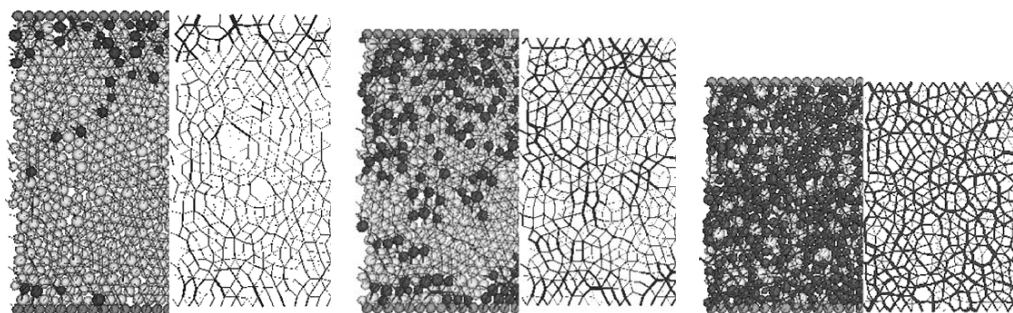


Рис. 13. Повреждения ячеек и распределение сил (характеризуемых толщиной линий) в процессе сжатия с низкой скоростью нагружения.

Суммирование осуществляется по всем силам, действующим со стороны соседей рассматриваемой ячейки. L_x и L_z – проекции на оси x и z вектора, соединяющего рассматриваемую ячейку с соседней, F_x и F_z – проекции силы взаимодействия между соседними ячейками.

Такое определение тензора сил аналогично выражению для тензора напряжений в гранулированных средах [11]. Далее вычисляется сила F_e , соответствующая эквивалентному напряжению Треска. Когда F_e достигает некоторого критического значения F_1 , диаметр сферы уменьшается до тех пор, пока не выполнится одно из условий: $F_e < F_1$ или $D = D_{\min}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Квазистатическое сжатие

Первый численный эксперимент проведен при низкой скорости сжатия $v = 1.67 \times 10^{-4}$. Построена зависимость безразмерной сжимающей силы от деформации (рис. 12, кривая *a*). Общая форма этой кривой хорошо согласуется с макроскопическим поведением пен (рис. 3 и 5). Анализ (рис. 13) также показывает, как развиваются повреждения в процессе нагружения. Светлые диски обозначают неповрежденные ячейки, темные – поврежденные. Из расчетов следует, что в начале процесса сжатия должна наблюдаться значительная

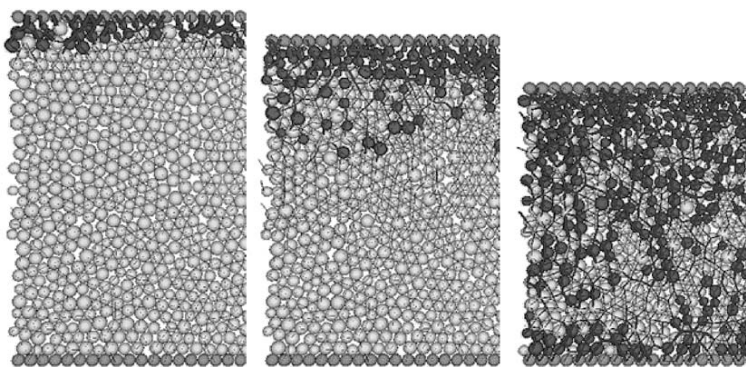


Рис. 14. Повреждения ячеек и распределение сил (характеризуемых толщиной линий) в процессе сжатия с высокой скоростью нагружения.

неоднородность повреждений. Это же подтверждают экспериментальные исследования. Вся деформация сосредоточена в малом количестве ячеек. Ячейки, находящиеся в середине рассматриваемой области, не повреждены, подобно тому, как показано на рис. 9а. В данном численном эксперименте механические свойства ячеек принимались одинаковыми. Значит, неоднородность повреждений не может быть следствием механической неоднородности (такой, например, как плотность).

Параллельно с расчетом деформаций было определено пространственное распределение сил. Толщина линий на рис. 13 пропорциональна величине силы, сжимающей диски. Видно, что в начале сжатия распределение сил существенно неоднородно, что и объясняет локализацию повреждения.

Проведенное исследование подтверждает, что геометрические свойства ячеистых материалов на микроуровне оказывают решающее влияние на передачу усилия через ячейки и, следовательно, ведут к неоднородности повреждений. При возрастании нагрузки количество поврежденных дисков увеличивается, и распределение сил становится более однородным. Это также согласуется с представленными выше экспериментальными результатами.

Динамическое сжатие

Следующий численный эксперимент проводился для высокой скорости сжатия 1.67×10^{-1} (рис. 12, кривая б). Характер изменения усилий

также соответствует экспериментальным результатам, представленным на рис. 5. Жесткость материала на участке упругого нагружения выше, и величина силы, соответствующей переходу от упругого поведения к пластическим деформациям, также выше. На рис. 14 показана эволюция повреждений дисков и распределения сил во время сжатия. В рассматриваемом случае скорость нагружения оказывается такого же порядка, что и скорость звука в материале. Вследствие этого повреждения локализованы вблизи зоны удара, и распределение сил в указанной узкой области оказывается более однородным. Это порождает коллапс всех ячеек вблизи зоны удара. Переход от участка упругого нагружения к плато менее продолжителен и соответствует большему значению безразмерной сжимающей нагрузки. Затем зона повреждений следует за распространением волны сжатия. Представляется, что в данном случае динамический эффект имеет преобладающее влияние по сравнению с локальным распределением сил.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты по динамическому сжатию нескольких структурно многоуровневых ячеистых материалов (пен) позволили оценить характер их макроскопического отклика на нагрузку. Оценено влияние двух основных параметров (плотности и скорости нагружения) на механическое поведение пены. Увеличение плотности влечет за собой рост напряжения на плато (в пределе текучести). Также показано, что влияние скорости деформирования на механический отклик материала со-

стоит в возрастании предела текучести с повышением скорости деформирования.

Дополнительный анализ деформированных образцов при помощи высокотехнологичных аппаратов (высокоскоростной камеры, СЭМ, микротомографии) продемонстрировал, что повреждение пены всегда возникает в слоях, перпендикулярных направлению нагрузки, и развивается из этой области. При дальнейшем нагружении неоднородность поля деформаций в материале становится значительной. Механизм деформирования как тонких стенок ячеек, так и стенок больших гранул состоит главным образом в потере устойчивости при изгибе. Этот механизм повреждений (путем локального прогиба стенок ячейки и гранулы) объясняет вид диаграмм напряжение–деформация. Плато пластических деформаций соответствует развитию процесса потери устойчивости структуры пены. Таким образом, механизм повреждения является многоуровневым.

Зарождение и распространение потери устойчивости – процесс сложный, и локализация повреждений в структуре ячеистого материала зависит от комбинации локальной плотности зерен и морфологии пены на мезо- и микромасштабах. Можно предположить, что существует комбинированный эффект многоуровневой структуры и неоднородной плотности, который создает специфическое поле деформаций при динамическом сжатии. Последняя стадия деформации – уплотнение пены.

Завершающей задачей работы являлось создание модели, способной отразить поведение пены на разных масштабах: как различные стадии (упругую, пластическую, уплотнение) макроскопического поведения, так и распространение локальных повреждений в результате потери устойчивости мезо- или микроструктур. Был предложен новый численный подход для моделирования структуры ячейки на основе модели дискретных элементов. Эта модель лишь в упрощенной форме представляет структуру реальной пены. Рассмотрены только два масштаба – отдельная ячейка и пена в целом. Для расчетов использованы наиболее простые предположения о механических свойствах ячеек – упругость материала, которая при достижении некоторого предела теку-

чести приводит к коллапсу. Результаты первых численных исследований показывают хорошее согласие с экспериментальными макро- и мезонаблюдениями. Численное моделирование позволяет провести анализ локального распределения сил. Расчеты продемонстрировали, каким образом распределение сил, связанное с локальной геометрией материала, оказывает определяющее влияние на поведение пены и локализацию повреждений. Полученная информация представляет собой важное дополнение к экспериментальным данным. Выполненная работа подтверждает полезность использования модели дискретных элементов для изучения механических свойств пен. Модель должна быть усовершенствована по двум направлениям. Во-первых, необходимо принять более реалистичную трехуровневую структуру материала, учитывающую масштаб ячейки и масштаб гранулы, и, во-вторых, следует точнее отразить особенности механического поведения материала, из которого изготовлены пены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mills N.J., Lyn G.* // Materials and Science in Sports / Ed. by F.H. Froes, S.J. Haake. Warrendale, PA, 2001, P. 105.
2. *Chen W., Lu F., Winfree N.* // Experimental Mechanics. 2002. V. 42. № 1. P. 1.
3. *Mills N.J.* // Proc. 3 Nordic Meeting on Materials and Mechanics. Aalborg, Denmark, 2000. P. 45.
4. *Viot Ph., Vacher P.* Identification of foam behavior under dynamic loading by the use of particle imaging techniques. *Revue Materiaux et Techniques. Hors série 39–43.* 2004.
5. *Patel M.R., Finnie I.* // J. Mater. 1970. V. 5. № 4. P. 909.
6. *Viot P., Beani F., Lataillade J.-L.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 5829.
7. *Viot P., Bernard D.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 1277.
8. *Viot Ph., Bernard D., Plougonven E.* // J. Mater. Sci. (in press).
9. *Bouchaud J.-P., Cates M.E., Claudin P.* // J. phys. I. France. 1995. V. 5. P. 639.
10. *Knowlton T.M., Carson J.W., Klinzing G.E., Yang W.-C.* // Chem. Eng Prog. 1994. V. 90. P. 44.
11. *Christoffersen J., Mehrabadi M.M., Nemat-Nasser S.* // J. Appl. Mech. 1981. V. 48. P. 339.

Multiscale Description of Polymeric Foam Behavior: A New Approach Based on Discrete Element Modeling

Philippe Viot^a, Ivan Iordanoff^b, and Dominique Bernard^b

^a LAMEFIP, ENSAM de Bordeaux, Esplanade des arts et métiers, 33405 Talence Cedex, France

^b ICMCB, CNRS, Univ. Bordeaux 1, 87 av. du Dr A. Schweitzer, 33608 PESSAC, France

e-mail: ivan.iordanoff@lamef.bordeaux.ensam.fr

Abstract—The mechanical behavior of polymeric foams depends on several parameters, such as temperature, material density, and strain rate. The studied foams are multiscale materials; agglomerated beads (bead scale is millimetric) are composed of microscopic closed cells (a few tens of microns). The response of the material to dynamic loading consists of three regions: an elastic phase, a plastic phase, and densification. The first part of this work has been the identification of the behavior of these multiscale foams in terms of density and strain rate. Some results are presented in this paper. From these first dynamic results, the second step has been the observation and the analysis of the physical phenomena initiated during the yield plateau. Buckling of the bead and cell wall and strong damage localization were studied with several devices and techniques such as high-speed camera, SEM, and microtomography. The final objective is the development of a model adapted to the multiscale structure of the foam. The first step of this numerical approach consists in the modeling of the microstructure. Due to the microscopic discrete aspect of the foam, a Discrete Element Model has been developed to study the relationship between microscopic properties and the macroscopic behavior of foam.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ПРИ МАЛЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ НА МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2008 г. D. Pessey*, N. Bahlouli*, S. Ahzi*, **, M. A. Khaleel*

**Université Louis Pasteur, IMFS (UMR 7507)
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

***Pacific Northwest National Laboratory
906 Battelle Blvd., Richland, WA 99352, USA*

Механические свойства двух композитов на основе ПП исследованы в области малых деформаций в диапазоне скоростей растяжения, отвечающих квазистатической области. Объекты исследования – наполненный тальком и ненаполненный ударопрочные ПП. Механический отклик обоих материалов чувствителен к скорости деформации и нелинеен, несмотря на малую степень вытяжки. Для выяснения механизма деформирования методом сканирующей электронной микроскопии исследована эволюция микроструктуры материала. Для описания свойств исследованных материалов использованы две модели – трехпараметрическая нелинейная модель, основанная на экспериментальных результатах, и микромеханическая модель, описывающая упруго-вязкопластичное поведение композиционных материалов. Предсказанные этими моделями кривые напряжение–деформация удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних двадцати лет материалы на основе частично кристаллических полиолефинов широко применяют в промышленном производстве благодаря легкости их переработки и хорошим механическим характеристикам при относительно малом удельном весе. В частности, смеси и композиты на основе ПП применяют в качестве автомобильных деталей, которые подвергаются воздействию нагрузки в широком диапазоне скоростей деформаций и в области больших неупругих деформаций [1]. Это потребовало систематического изучения механического поведения таких материалов [2–6]. Исследования показали, что наполнитель может существенно изменять физические и механические свойства полимеров. Следовательно, добавлением жесткого наполнителя (например, талька или CaCO_3) можно добиться увеличения модуля упругости материала, его стабильности и т.д. Однако введение наполнителя в больших концентрациях может привести к противоположным эффектам, затруднениям при переработке и в возрастании хрупкости материала. На ударопрочность композита влияет добавление такого наполнителя, как, на-

пример, тальк [7–12]. Большинство публикаций, касающихся наполнения ПП минеральными наполнителями, посвящены исследованиям влияния объемной доли наполнителя на морфологию и механические свойства материала [13]. Так, было показано, что наполнение тальком значительно улучшает ударопрочность ПП, если последний смешан с такими эластомерами, как сополимеры стирола с бутадиеном или этилена с пропиленом и диеном [14]. В работе [15] было рассмотрено влияние наполнения CaSO_4 на кристаллизацию и морфологию ПП.

Полимеры с сетчатой структурой, такие как сополимеры этилена с пропиленом, этилена с пропиленом и диеном, блок-сополимеры стирола с бутадиеном и сополимеры этилена с винилацетатом, добавляют к ПП для улучшения его ударной вязкости. Однако при этом снижается его модуль упругости. Были проведены исследования с использованием различных наполнителей, имеющие целью одновременное увеличение ударопрочности и жесткости ПП. Большинство указанных работ основывались на чисто эмпирическом подходе. Более того, основная масса экспериментальных данных, описанных в литературе, посвя-

E-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr (Said Ahzi).

цена реологическим исследованиям [14, 16–19]. Здесь следует также упомянуть работу [20], в которой были измерены пластические деформации при различной температуре, и работу [21], в которой были изучены деформационные характеристики ПП при сжатии с разной скоростью.

В данной работе рассматривается деформационный отклик ненаполненного и наполненного тальком ударопрочного ПП. Хорошо известно, что для полимеров, их смесей и полимерных композитов такой отклик зависит как от температуры, так и от скорости деформации. Для количественного описания полученных результатов были предложены две различные модели, позволяющие вычислить диаграммы напряжение–деформация и сравнить их с экспериментальными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Объектами исследования являлись ударопрочный ПП марки 108MF97 и ударопрочный ПП, наполненный тальком марки 7510 производства фирмы SABIC®. Из каждого материала литьем под давлением при 235°C на установке “Billion Visumat 1000 Press” изготовили пластины прямоугольной формы размером 120 × 300 × 3 мм. Из пластин вырезали лопатки параллельно направлению литья. Длина рабочей части 59, ширина 10 и толщина 3 мм.

Точный состав материалов был определен в предыдущих исследованиях. Ненаполненный ударопрочный ПП (108MF97) содержал 22 об. % резины, наполненный тальком ударопрочный ПП (7510) – 12 об. % порошка талька и 20 об. % частиц резины. Размер частиц талька ~8 мкм, частиц резины – менее 1 мкм. Размер оценивали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Испытания

Эксперименты по одноосному растяжению осуществляли на приборе “INSTRON” с сервоприводом при 25°C. Перед испытаниями все образцы выдерживали как минимум 72 ч при комнатной

температуре. Эксперимент выполняли при постоянной скорости перемещения зажимов, равной 10⁻⁴, 10⁻³ и 10⁻² мм/с. Соответствующая скорость деформации составляла 0.17 × 10⁻⁴, 0.17 × 10⁻³ и 0.17 × 10⁻² с⁻¹. Растяжение проводили до деформации, составляющей <20%. Из-за малости деформации пренебрегали разницей инженерных и истинных напряжений. Каждую диаграмму (рис. 1) получали осреднением по пяти образцам.

На каждой кривой виден максимум, который трактовали как начало пластических деформаций (“течения”) материала. Из полученных диаграмм вычисляли три параметра: модуль Юнга E – по наклону начального участка кривой (рис. 2а), предел текучести σ_y как напряжение в максимуме кривой (рис. 2б) и деформацию, отвечающую пределу текучести ϵ_y в пике деформационной кривой (рис. 2в).

Микроструктуру образцов исследовали методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе SEM JEOL 6700F. Этим же методом оценивали дисперсию частиц резины и талька, а также уровень адгезии частиц наполнителя. Для изучения эволюции микроструктуры из рабочей части образцов после нагружения делали микроскопы криоскопическим способом [22]. Для создания электропроводящего слоя их покрывали тонкой пленкой золота.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механический отклик и свойства материала

Диаграммы σ – ϵ , полученные при растяжении образцов с различной скоростью, показаны на рис. 1 для ударопрочного ПП, ненаполненного и наполненного тальком. При квазистатическом нагружении для обоих материалов виден отклик, характерный для термопластов. После начального упругого участка развивается пластическая деформация. При достижении предела текучести наблюдается нелинейная область, в которой происходит размягчение материала. Ни на одном из образцов при растяжении не происходило образование шейки, но на всех появлялась зона побеления в рабочей части, растущая по мере увеличения степени вытяжки. Это свидетельствует о ка-

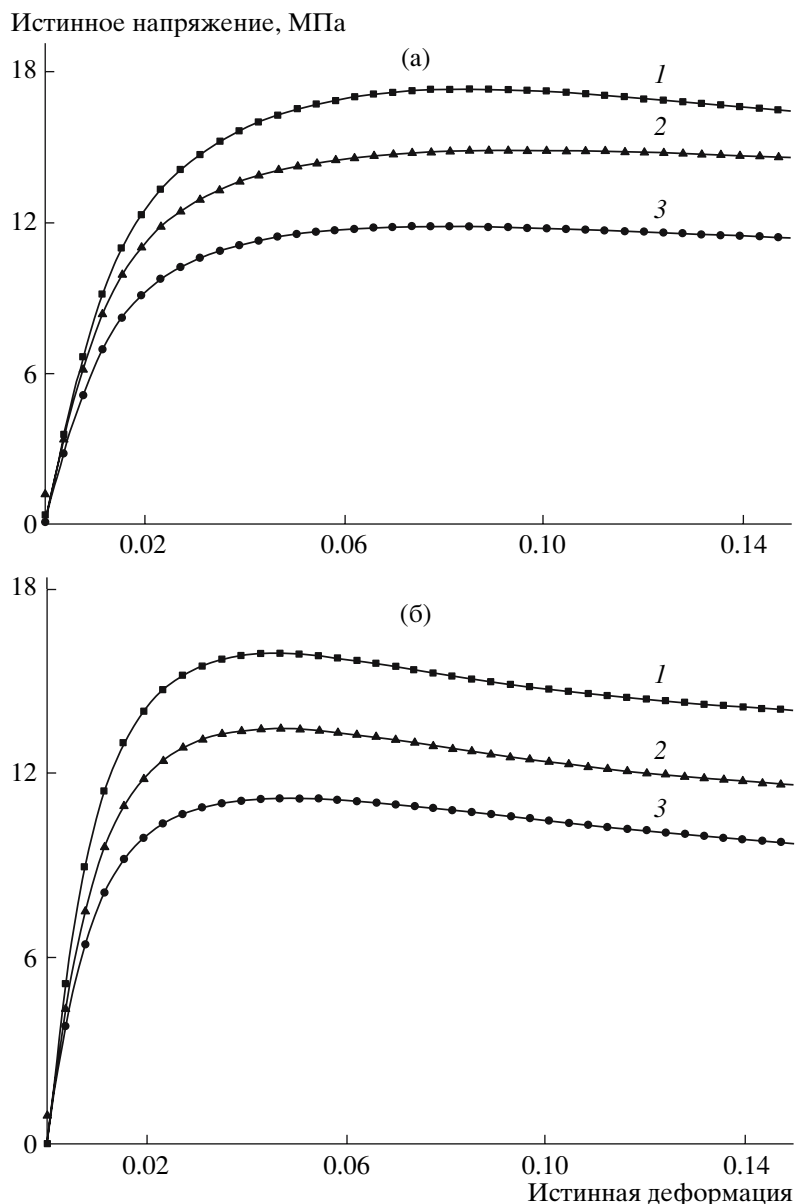


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация при одноосном растяжении для ударопрочного ПП 108MF97 (а) и наполненного тальком ударопрочного ПП 7510 (б) для скорости деформации 0.17×10^{-2} (1), 0.17×10^{-3} (2) и $0.17 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (3).

витаии, вызванной присутствием частиц резины. Также предполагалось, что все эксперименты при выбранных скоростях деформирования проходили в изотермических условиях [21, 23].

Рисунок 1 также отражает влияние скорости деформации. Наклон начального участка (т.е. модуль Юнга) чувствителен к скорости растяжения, еще больше она влияет на предел текучести – обе величины возрастают по мере увеличения скорости. Из графиков $E-\ln\dot{\epsilon}$, $\sigma_y-\ln\dot{\epsilon}$ и $\epsilon_y-\ln\dot{\epsilon}$ (рис. 2)

следует, что модуль Юнга и предел текучести при квазистатическом нагружении линейно зависят от $\ln\dot{\epsilon}$ (рис. 2а, 2б). В то же время на деформацию в пределах текучести скорость деформации влияет слабо.

Результаты СЭМ

Типичная поверхность разрушения для наполненного резиной ПП (108MF97) без деформации и после растяжения на 20% соответственно пока-

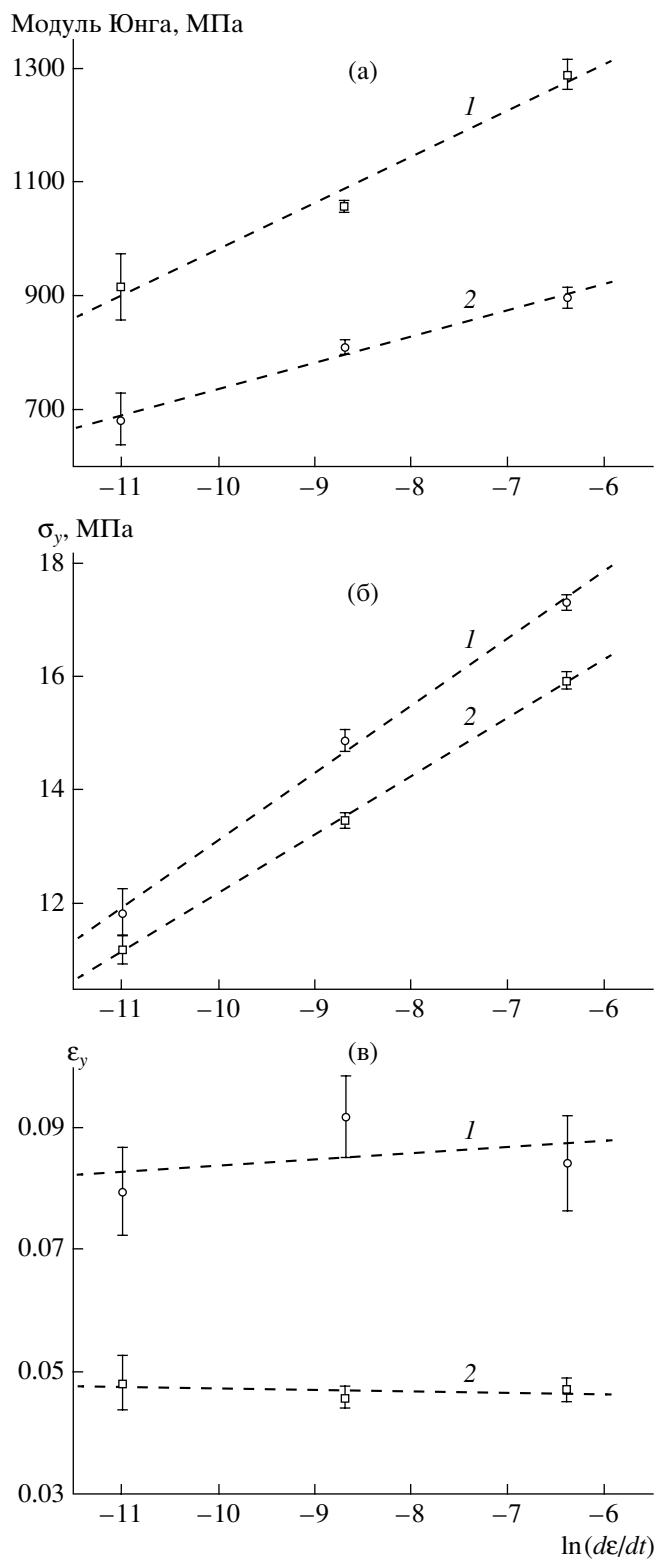


Рис. 2. Зависимости модуля упругости (а), предела текучести (б) и деформации в пределе текучести (в) от скорости деформации для материалов 108MF97 (1) и 7510 (2).

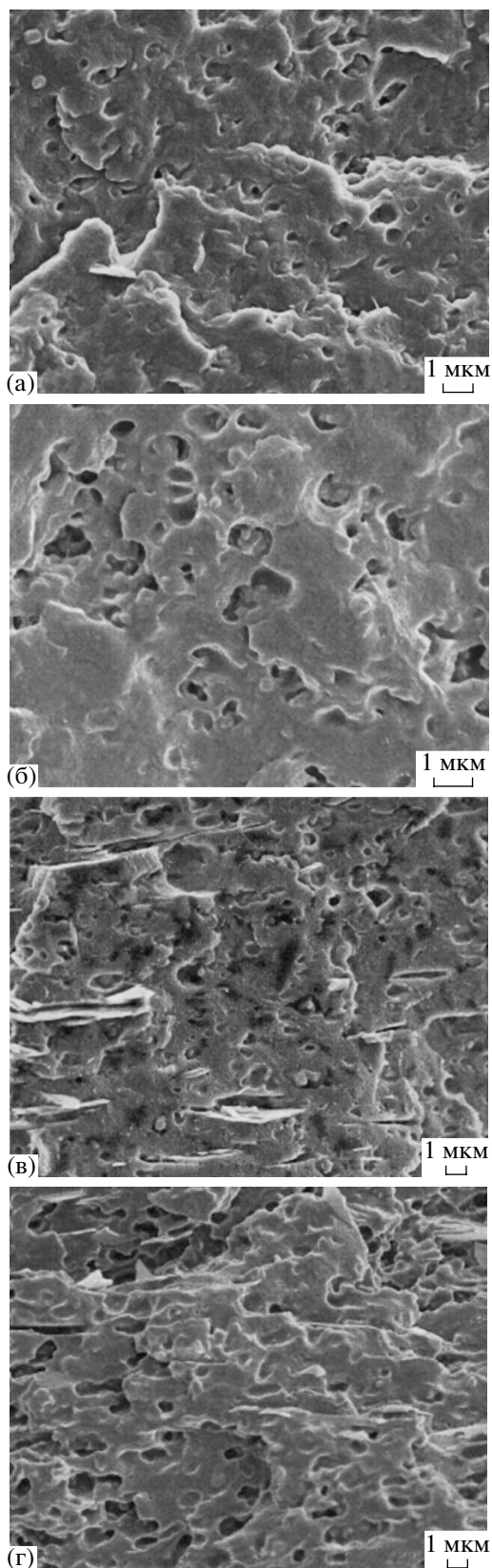


Рис. 3. Микрофотографии, полученные методом СЭМ, криоскопических сколов материалов без деформации (а, в) и после растяжения на 20% (б, г). Материалы: 108MF97 (а, б) и 7510 (в, г).

зана на рис. 3а и 3в. На рис. 3а видно, что фронт разрушения проходит преимущественно через материал матрицы. Это указывает на то, что матрица разрушается при напряжениях, меньших, чем напряжение, при котором возможно отслоение частиц наполнителя от ПП. Данный факт подтверждает наличие хорошей адгезии между фазами. Вокруг частиц резины образуются поры, и фронт разрушения проходит через них (рис. 3б). Наблюдаемая на этой микрофотографии кавитация объясняет рост зоны побеления при растяжении образца. Никакой фибриллизации материала матрицы не происходит, возможно, из-за небольшой степени вытяжки.

Что касается морфологии материала на рис. 3в, то в наполненном тальком ПП (7510) в недеформированном состоянии частицы резины и талька однородно распределены в матрице. В таком случае фронт разрушения пройдет, по-видимому, через границы раздела между матрицей и наполнителем. Это свидетельствует о том, что в указанном материале адгезия между частицами каучука и ПП слабая.

На рис. 3г представлена микроструктура образца после вытяжки на 20%. Видно, что частицы талька выстраиваются в направлении, параллельном линии нагружения. Кавитация здесь менее выражена, чем для ненаполненного материала (рис. 3в). Эффекты одновременного наполнения жесткими и каучуковыми частицами были исследованы методом СЭМ [24]. Основным механизмом диссипации энергии в таких материалах является кавитация и отслоение матрицы от частиц резины. Однако добавление талька ограничивает кавитацию.

МОДЕЛЬ

Два материала, о которых идет речь в данной статье, представляют собой многофазные композиты с частично кристаллической матрицей. Для моделирования макроскопического поведения этих материалов использовали два разных подхода. Первый из них – макроскопический, второй базируется на микромеханике.

Одномерная макроскопическая модель

Упруго-вязкопластическая модель, предложенная в работе [25], учитывает зависимость мо-

дуля упругости и предела текучести от скорости деформации согласно следующим уравнениям:

$$E(\dot{\varepsilon}) = E_0 \left(1 + \lambda_1 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \quad (1)$$

$$\sigma_Y(\dot{\varepsilon}) = \sigma_{Y_0} \left(1 + \lambda_2 \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \quad (2)$$

Здесь E_0 , σ_{Y_0} и $\dot{\varepsilon}_0$ – относительные упругий модуль, предел текучести и скорость деформации соответственно, $\lambda_{1,2}$ – коэффициенты. Значения $\lambda_{1,2}$ вычисляли подгонкой кривых к экспериментальным данным, показанным на рис. 2а и 2б.

В модели предполагается, что полная деформация вычисляется как сумма упругой и неупругой составляющих ε_e и ε_i :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_i \quad (3)$$

Считается, что упругие деформации не зависят от пути деформирования и связаны с модулем упругости материала соотношением

$$\varepsilon_e = \frac{\sigma}{E(\dot{\varepsilon})}, \quad (4)$$

где E – модуль упругости, зависящий от скорости деформации, σ – напряжение. Неупругая деформация ε_i является функцией как напряжения, так и полной деформации:

$$\varepsilon_i = \beta(\dot{\varepsilon})\sigma\varepsilon^m \quad (5)$$

(β – параметр податливости, m – показатель степени). Комбинируя записанные выше уравнения, получим

$$\sigma = \frac{E(\dot{\varepsilon})\varepsilon}{1 + E(\dot{\varepsilon})\beta(\dot{\varepsilon})\varepsilon^m} \quad (6)$$

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{E + (1-m)E^2\beta\varepsilon^m}{(1 + E\beta\varepsilon^m)^2} \quad (7)$$

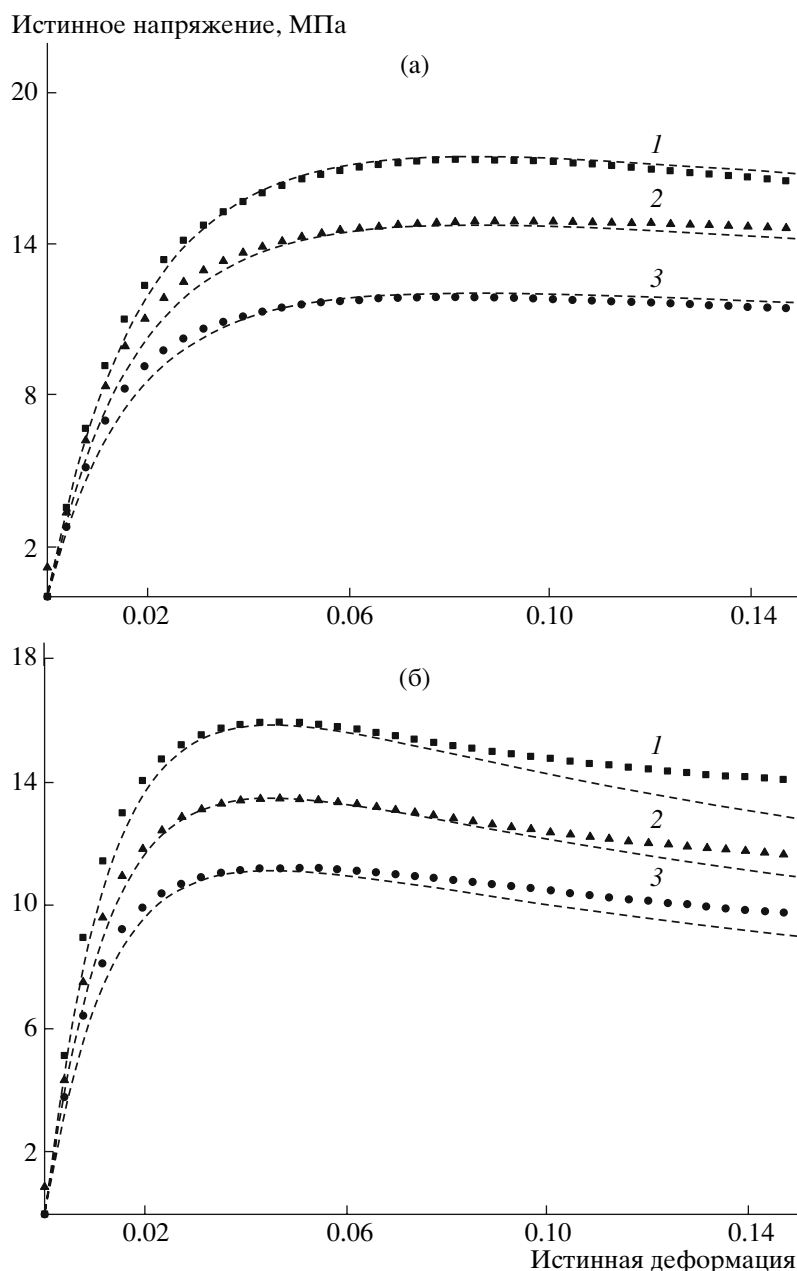


Рис. 4. Сравнение расчетов с использованием моделей [25] (а, б) и [26] (в, г) с экспериментальными данными для материалов 108MF97 (а, в) и 7510 (б, г) при одноосном растяжении со скоростью деформации 0.17×10^{-2} (1), 0.17×10^{-3} (2) и $0.17 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (3); штриховые кривые – результаты моделирования.

Для m и β из выражений (6), (7) находим

$$\begin{cases} m = \frac{E\varepsilon_y}{E\varepsilon_y - \sigma_y} \\ \beta = \frac{1}{(m-1)E\varepsilon_y^m} \end{cases} \quad (8)$$

Как было показано в разделе, посвященном экспериментальным результатам, влиянием скоро-

сти деформации на деформацию в пределе текучести можно пренебречь. Следовательно, ε_y – константа, и она вычисляется как среднее из результатов измерений.

Микромеханическое моделирование

Данный подход основывается на предложенной в работе [26] упруго-пластической двухфазной модели композита. Впервые он был приме-

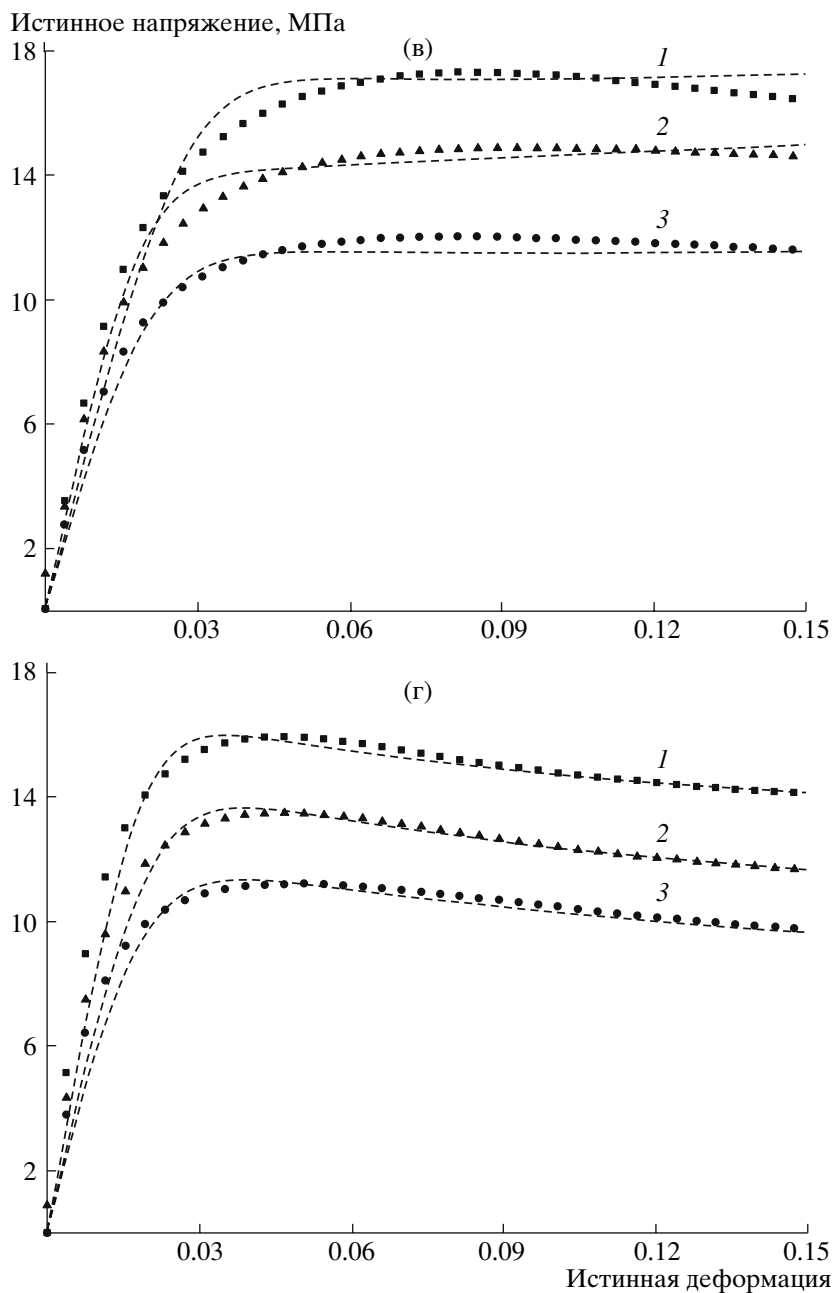


Рис. 4. Окончание.

нен для моделирования механического отклика наполненной кварцем отвержденной смолы SL5170. Здесь этот же метод использован для исследованных материалов. Ниже будет дано лишь краткое описание модели, детали можно найти в работе [26].

При построении модели были приняты несколько предположений. Рассматривался двухфазный материал, состоящий из матрицы (смеси ПП с сополимером этилена с пропиленом и ди-

ном) и дисперсного наполнителя (талька). Предполагается, что существует идеальная адгезия между матрицей и тальком. Последний рассматривался как материал, способный только к упругим деформациям. Эффективные модули упругости композита вычисляли методом самосогласования.

Для учета вязкопластического отклика [26] был использован закон пластических деформаций, предложенный в работе [27]. Он связывает

скорость деформации при пластическом течении $\dot{\gamma}$ со сдвиговыми напряжениями τ :

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0 \exp \left[-\frac{AS_0}{\theta} \left(1 - \left(\frac{\tau}{S_0} \right)^{5/6} \right) \right], \quad (9)$$

где A – параметр материала, S_0 – сопротивление пластическому течению, $\dot{\gamma}_0$ – скорость сдвига, θ – абсолютная температура.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры материала, такие как модуль Юнга E , предел текучести σ_{Y_0} , коэффициенты скоростной зависимости $\lambda_{1,2}$ вычисляли непосредственно из экспериментальных диаграмм напряжение–деформация. Некоторые другие параметры взяты из литературы. Сравнение расчетов по макроскопической модели с экспериментальными данными для обоих материалов приведено на рис. 4а, б. Такое же сравнение для микромеханической модели представлено на рис. 4в, г.

Из сопоставления расчетных кривых с экспериментом видно, что обе модели достаточно точно учитывают влияние скорости деформации, и полученные с их помощью деформационные диаграммы хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Однако по мере увеличения деформаций появляются расхождения предсказаний макроскопической модели с экспериментом (рис. 4а, 4б). Наблюдаются отклонения от экспериментальных диаграмм и для кривых, рассчитанных по микромеханической модели, но они носят несколько иной характер.

Тем не менее, даже эти предварительные расчеты свидетельствуют о работоспособности обеих моделей. Естественно, что в дальнейшем необходимо учесть кавитацию вблизи включений и допустить возможность больших деформаций. Также необходимо учесть факт ориентации макромолекул, сказывающейся на деформационном отклике материала (упрочнении). В микромеханическую модель этот эффект включен, чего нельзя сказать о макроскопической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены механические свойства и чувствительность к скорости деформации в ре-

жиме одноосного нагружения двух материалов – ударопрочного ПП и того же материала, наполненного тальком. Кривые напряжение–деформация в области малых деформаций были получены для скоростей в диапазоне 10^{-5} – 10^{-3} с $^{-1}$. Отклик обоих материалов чувствителен к скорости деформации, причем модуль упругости и предел текучести зависят от нее схожим образом.

Для анализа экспериментальных данных были применены две разные модели. Первая – это трехпараметрическая нелинейная макроскопическая модель. При всей своей простоте она достаточно хорошо описывает деформационные кривые как ненаполненного, так и наполненного материала. Вторая – упруго-вязкопластическая микромеханическая модель. Результаты моделирования диаграмм σ – ϵ с использованием обеих моделей хорошо согласуются с экспериментальными данными для обоих материалов.

Однако в моделях необходимо дополнительно учесть кавитацию и отслоения включений, а также возможность достижения больших деформаций. Для микромеханического моделирования также следует рассмотреть ориентационные эффекты.

Авторы благодарны за финансовую поддержку данной работы “Ministère de la Recherche et de l’Innovation” (France). Мы также признательны Jacques Faerber за эксперименты по СЭМ, а Claude Raveyre и Roger Schmitt за изготовление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broge J.L. // Autom. Eng Int. 2002. V. 108. P. 70.
2. Fond C., G'sell C. // Méc. Indus. 2002. V. 3. P. 431.
3. Duffo P., Monnase B., Haudin J.M., G'Sell C., Dahoun A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 701.
4. Friedrich K., Karsch U.A. // Fiber Sci. Tech. 1983. V. 18. № 1. P. 37.
5. Maiti S., Sharma N.K.K. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 4605.
6. Alonso M., Velasco J.I., De Saja J.A. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. P. 255.
7. Silva A.L.N., Rocha M.C.G., Moraes M.A.R., Valente C.A.R., Coutinho F.M.B. // Polym. Test. 2002. V. 21. P. 57.

8. *Echevarria G.C., Eguizabal J.I.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. P. 1213.
9. *Premalal H.G.B., Ismael H., Baharin A.* // Polym. Test. 2002. V. 21. P. 833.
10. *Denac M., Musil V., Smit I., Ranogajec F.* // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 82. P. 263.
11. *Güíterrez S.D., Perez M.A.R., Saja J.A., Velasco J.I.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 5345.
12. *Hadal R.S., Dasari A., Rohrmann J., Misra R.D.K.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 372. P. 296.
13. *Zhou Y., Mallick P.K.* // Polym. Eng. Sci. 2002. V. 42. P. 2449.
14. *Stamhuis J.E.* // Polym. Compos. 1998. V. 9. P. 280.
15. *Radhakrisnan S., Saujanaya C.* // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1069.
16. *Premphet K., Horanont P.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 76. P. 1929.
17. *Kolarik J., Jancar J.* // J. Polym. 1996. V. 33. P. 4961.
18. *Hornsby P.R., Premphet K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. P. 587.
19. *Oksuz M., Yildirim H.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 96. P. 1126.
20. *Hartmann B., Lee G.F., Wong W.* // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 825.
21. *Arruda E.M., Ahzi S., Li S., Ganesan A.* // ASME J. Eng. Mater. Techno. 1997. V. 119. P. 216.
22. *Dasari A., Misra R.D.K.* // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 358. P. 356.
23. *Chou S.C., Robertson K.D., Rainey J.H.* // Exp. Mech. 1973. V. 13. № 10. P. 422.
24. *Tam W.Y., Cheung T.Y.H., Li R.K.Y.* // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 1525.
25. *Zhou Y., Mallick P.K.* // Polym. Eng. Sci. 2002. V. 42. P. 2461.
26. *Wu Z., Ahzi S., Arruda E.A., Makradi A.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 4605.
27. *Argon A.S.* // Phil. Mag. 1973. V. 28. № 4. P. 839.

Strain Rate Effects on the Mechanical Response of Polypropylene-Based Composites Deformed at Small Strains

D. Pessey^a, N. Bahlouli^a, S. Ahzi^{a, b}, and M. A. Khaleel^a

^a *Université Louis Pasteur, IMFS (UMR 7507),
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

^b *Pacific Northwest National Laboratory,
906 Battelle Blvd., Richland, WA 99352 USA*

e-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr

Abstract—The mechanical properties and response of two polypropylene (PP)-based composites have been determined for small strains and for a range of strain rates in the quasi-static domain. These two materials are talc-filled and unfilled high-impact PP. Uniaxial tensile tests were performed at different strain rates in order to characterize the mechanical response and the strain rate effect. The experimental results showed that both unfilled and talc-filled high-impact PP were sensitive to strain rate and exhibited nonlinear behavior even at relatively low strains. SEM analysis was conducted to obtain a better comprehension of deformation mechanisms involved during loading by observations of the microstructure evolution. For each of these two materials, two existing modeling approaches are proposed. The first one is a three-parameter nonlinear constitutive model based on the experimental results. The second is a micromechanically based approach for the elastic–viscoplastic behavior of the composite materials. The stress–strain curves predicted by these models are in fairly good agreement with our experimental results.

УДК 541.64:539(2+3)

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ

© 2008 г. Н. Н. Волкова, В. П. Тарасов, Л. Н. Ерофеев

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., ул. Ак. Семенова, 1*

Методом ЯМР-спектроскопии исследованы закономерности изменения ММР межузловых цепей в сшитых полиэфируретановых эластомерах, подвергнутых деформации. При растяжении образца ММР изменяется немонотонно. Характер изменений указывает на то, что разрывы некоторых цепей сопровождаются образованием новых связей и появлением фрагментов сетки с короткими цепями. Предел прочности и термостабильность полиэфируретановых эластомеров экстремально зависят от ширины ММР межузловых цепей. Механическое воздействие (давление со сдвигом, растирание) на густосшитые неотожженные полиэпоксиды сопровождается изменением их надмолекулярной структуры, что в свою очередь приводит к росту термической стабильности образцов.

Для создания адекватных моделей разрушения полимерных материалов и прогнозирования их физико-механических свойств необходимо иметь правильное представление о характере изменений многоуровневой структуры полимеров под действием внешних факторов. Особенности трудности представляет исследование структуры неразстворимых и неплавких сетчатых полимеров [1]. Тем не менее современные методы исследования, например ЯМР-спектроскопия, при определенных условиях позволяют получать данные о строении сеток как на химическом, так и на топологическом и надмолекулярном уровнях.

Современная теория ЯМР для эластомеров, базирующаяся на взаимосвязи топологической структуры с молекулярной подвижностью, вызывает характеристики ССИ с концентрацией сшивок [2–6] и с функцией ММР межузловых цепей [6–10] и дает возможность следить за изменениями указанных параметров в процессе синтеза, термо- и механодеструкции эластомеров [4, 9–12]. В случае густосшитых полимеров и композитов на их основе ЯМР-измерения позволяют исследовать изменение фазового состава, степени упорядоченности и микрогетерогенности густых сеток в реальном времени.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей эволюции структуры полимерных сеток в условиях деформации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на импульсном ЯМР-спектрометре РИ-23-03 с резонансной частотой протонов 60 МГц при 413 К, используя метод Хана. Каждую точку кривой ССИ получали из 60 накоплений. Перед измерением образцы эластомеров, выдержанных в течение определенного времени при комнатной температуре в вакууме при постоянной растягивающей нагрузке или при постоянной деформации, оставляли определенное время в недеформированном состоянии для релаксации.

За кинетикой термических превращений следили по тепловыделению с помощью автоматического дифференциального микрокалориметра ДАК (Черноголовка). Для калориметрических измерений использовали герметизированные ампулы с навеской образца 0.5 г и начальным давлением 0.1 Па.

Кинетику термической деструкции изучали по относительному уменьшению массы образца $\Delta m/m_0$ с помощью вакуумных термовесов АТВ-14 при остаточном давлении 0.1 Па в интервале 523–600 К. Навеска m_0 составляла 35–40 мг. Кинетиче-

E-mail: nvolkova@icp.ac.ru (Волкова Нина Николаевна).

ские кривые при деструкции полиуретанов описывали уравнениями первого порядка, по которым определяли константы скорости, из арреунисовских зависимостей находили эффективные энергии активации E .

Объектами исследования служили полиэфируретановые эластомеры (ПЭУ)¹, синтезированные из линейного полиэфирдиола, 2,4-толуилендиизоцианата и 1,1,1-триметилпропана [9].

Неотожженные пленки полиэпоксиамины толщиной $\delta = 0.02\text{--}2.05$ мм получены поликонденсацией стехиометрической смеси эпоксидиановой смолы ЭД-20 и *m*-фенилендиамин [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ топологической структуры редкосшитых полимеров основан на существовании однозначной связи молекулярных параметров полимерной сетки с высокотемпературными (373–473 К) спектрами ЯМР, когда влияние факторов, маскирующих эту связь, таких, например, как межцепные взаимодействия, сравнительно невелико [3]. В этом случае ЯМР-спектр сетки может рассматриваться как сумма спектров отдельных полимерных цепей. Для ССИ отдельной цепи из N мономерных звеньев, характеризующейся междузловым вектором (соединяющим концы цепей) длины R , составляющим угол θ с направлением постоянного магнитного поля, было найдено [9, 10]

$$G(t, R, N, \theta) = \exp(-\omega_{\text{лок}}^2 t^2 (1 - 3\cos^2\theta)^2 R^4/N^4), \quad (1)$$

где $\omega_{\text{лок}}$ – величина, пропорциональная локальному дипольному полю, создаваемому спинами, расположенными на рассматриваемой цепи. Для гауссовых цепей $R^2 \sim N$ и $R^2/N^2 \sim 1/N$.

ССИ всего образца $G(t)$ находится путем суммирования вкладов отдельных цепей, т.е. усреднением по изотропному распределению ориентации R и по цепям с различным N [9, 10]:

$$G(t) = \int_0^{\infty} dN P_w(N) G_0(t, N), \quad (2)$$

¹ ПЭУ синтезированы и охарактеризованы (эффективная концентрация междузловых цепей v_e , разрывное напряжение σ_p , коэффициенты полидисперсности k [13]) Ю.А. Ольховым в ИПХФ РАН.

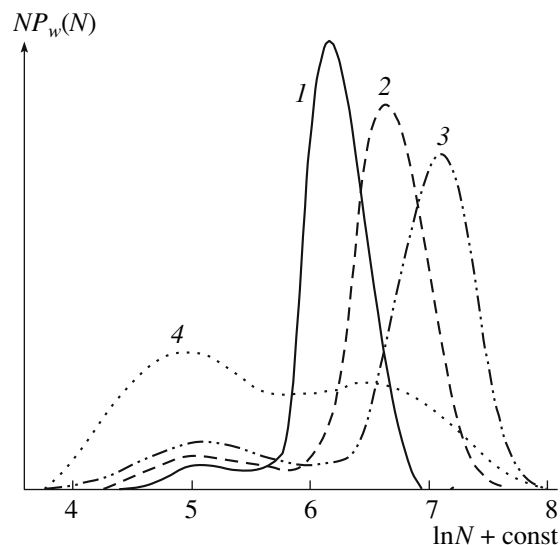


Рис. 1. Функции распределения по длинам междузловых цепей сшитого ПЭУ после нагружения в течение 21 суток при 300 К. Напряжение растяжения $\sigma = 0$ (1), 0.75 (2), 1.0 (3) и 1.25 МПа (4).

где $P_w(N)$ – функция распределения по длинам цепей между сшивками, линейно связанная с ММР, а $G_0(t, N)$ соответствует ССИ сетки, в которой все цепи имеют одинаковую длину N .

Поскольку диапазон изменения длины цепей N может составлять до трех порядков, функции ММР удобно изображать в зависимости от $\ln N$. При этом, чтобы площадь под пиком функции ММР была пропорциональна массе цепей соответствующей длины, необходимо умножить массовую функцию $P_w(N)$ на N . Ниже использована именно такая форма графического представления функций ММР.

На рис. 1 представлены функции ММР для сшитых ПЭУ, выдержанных в течение 21 суток при трех различных напряжениях σ . Исходной сетке эластомера соответствует бимодальная функция распределения, а изменения распределений под нагрузкой зависят от величины σ . С повышением σ правый пик, относящийся к более длинным междузловым цепям, сдвигается в сторону еще больших значений N , что свидетельствует о разрывах полимерной сетки со скоростью, увеличивающейся с ростом σ . При этом пик, соответствующий наиболее коротким цепям, расширяется в сторону меньших значений N , и площадь под этим пиком увеличивается. Наконец, при наибольшем значении σ площадь под левым пиком

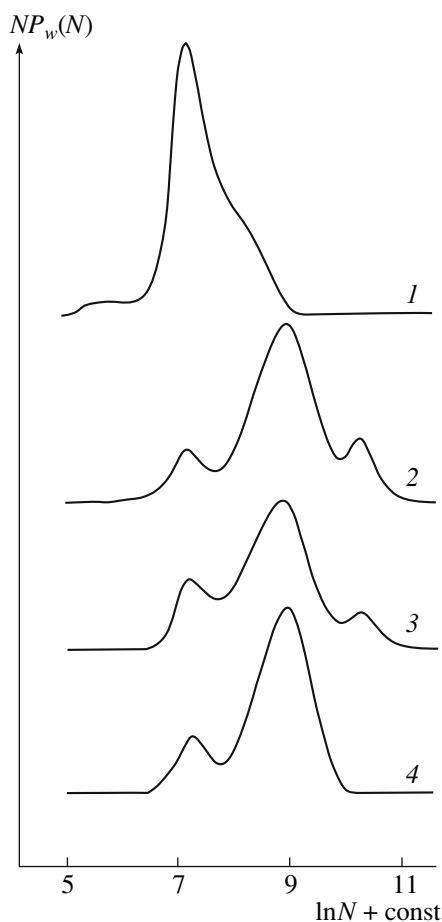


Рис. 2. Функции распределения по длинам межзловых цепей сшитого ПЭУ, деформированного при 300 К до 400 %. Время нагружения 0 (1), 114 (2), 174 (3) и 254 суток (4).

становится больше, чем под правым. Эти данные свидетельствуют о том, что происходит образовании новых сшивок, при растяжении ПЭУ под действием нагрузки наряду с разрывами цепей, что особенно ярко проявляется при наибольшей величине σ (рис. 1, кривая 4).

Накопление длинных цепей может происходить как вследствие гомолитического разрыва связей межзловых натянутых цепей, так и в результате из-за разрушения химических узлов сетки, включающих уретановые группы. Известно, что в ПЭУ уретановая группа наименее стабильна [15, 16], и растяжение связей при деформировании должно способствовать ее разрушению [17, 18]. Принятый в настоящее время механизм деструкции уретановых групп предполагает либо их диссоциацию на исходные изоцианат и спирт, либо расщепление с образованием

CO_2 , соответствующих амина и олефина [19]. Имеются данные и о радикальном механизме деструкции ПЭУ [20]. Любой из этих механизмов приводит к образованию продуктов, способных вновь вступить в химическую реакцию. При этом получается либо новая цепь, либо новая, но уже ненапряженная сшивка.

Представляет интерес проследить за изменением функций ММР при длительном действии деформаций. На рис. 2 показана эволюция функции распределения по длинам межзловых цепей для ПЭУ, подвергнутого постоянной деформации растяжения (кольца, вырезанные из полимера, были натянуты на стеклянную трубочку большего диаметра) в течение 254 суток. Как видно, и в этих условиях деградация деформированного ПЭУ представляет собой сложный многостадийный процесс, в котором разрывы наиболее напряженных цепей (или узлов) сопровождаются сшиванием с последующим исчезновением самых длинных цепочек (рис. 2, кривая 4).

Однако необходимо выяснить, не являются ли причиной появления в сигнале ЯМР более короткой компоненты, соответствующей в ММР менее подвижным коротким межзловым цепям, изменения в физической структуре полимера, вызванные, например, ориентацией цепей. Во избежание таких “помех” измерение ССИ проводили после снятия деформаций: образец выдерживали определенное время при комнатной, а затем и при более высокой температуре до тех пор, пока сигнал ССИ не стабилизировался. Кроме того, возникновение менее подвижных протонов (что в ММР соответствует более коротким межзловым цепям) наблюдали и при термической деструкции ПЭУ при высоких температурах (498 К) [4, 9, 10].

В случае термической деструкции ПЭУ и полимерных сеток другой химической природы кинетика накопления цепей определенной длины имеет характер затухающих колебаний [9, 10, 21]. Возможно, что и при воздействии растягивающих деформаций накопление и исчезновение коротких и длинных цепей представляют собой затухающий колебательный процесс, наблюдать который можно при больших временах и деформациях.

Немонотонный характер эволюции ССИ деформированных образцов связан именно с хими-

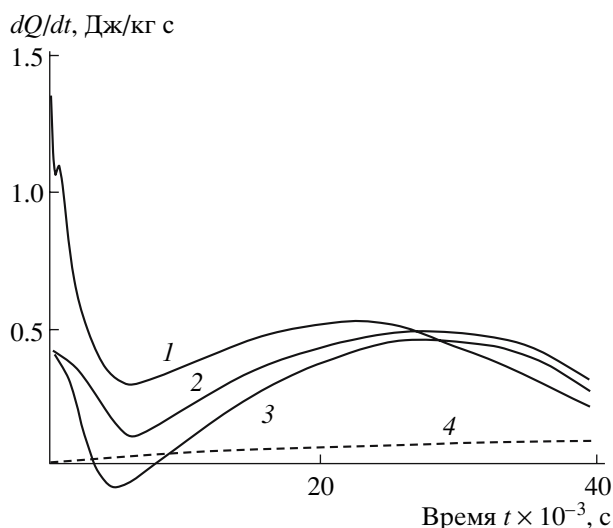


Рис. 3. Кинетические кривые тепловыделения при термостатировании шитых ПЭУ, синтезированных при 304 (1) и 333 К (2); 3 – шитые образцы после двух лет хранения, 4 – линейный олигоэфир. $T = 543$ К.

ческими превращениями полимера. Это подтверждают и данные калориметрических испытаний. На рис. 3 приведены кинетические кривые тепловыделения при термостатировании шитых ПЭУ при 543 К. Как видно (кривые 1–3), кинетика тепловыделения сетчатых образцов имеет сложный характер: первоначальное резкое понижение скорости сменяется повышением. Поскольку термостатирование исходного олигомера не приводит к существенным тепловым эффектам (кривая 4), наблюдаемый процесс включает, по-видимому, последовательность реакций распада уретановых групп и взаимодействия вторичных продуктов с образованием новых соединений.

Существенное различие начальных участков кривых 1–3 связано с разным запасом внутренней энергии соответствующих образцов. При определенных условиях синтеза (например, при отверждении ассоциированного олигомера при невысоких температурах, но с большой скоростью, обусловленной введением катализатора) возможно образование неравновесных напряженных фрагментов полимерной сетки с избыточной внутренней энергией. Повышение же температуры синтеза способствует формированию более равновесных макромолекулярных сеток [22]. Как видно из рис. 3, величина теплового эффекта начальной стадии деструкции ПЭУ, полученного при 304 К в присутствии катализатора уретанооб-

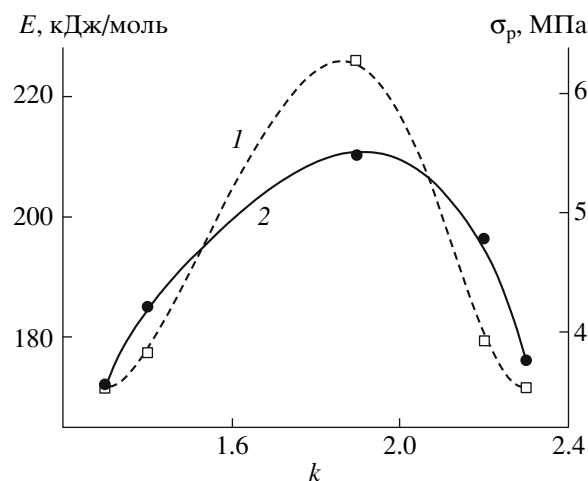


Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения σ_r (1) и эффективной энергии активации термодеструкции E (2) шитых ПЭУ от коэффициента полидисперсности k .

разования (кривая 1), примерно в 2 раза превышает тепловой эффект первой начальной стадии превращения менее напряженного образца, синтезированного при 333 К (кривая 2).

После длительного хранения в вакууме (до двух лет при остаточном давлении 1.3 Па) свойства напряженных образцов изменяются: уменьшается густота сетки и тепловой эффект термодеструкции. При термостатировании на кинетической кривой тепловыделения появляется участок с отрицательными значениями скорости, что свидетельствует о поглощении тепла (рис. 3, кривая 3). Вероятно, напряжение в сетчатых ПЭУ постепенно релаксирует путем перемещения сегментов макромолекулы в равновесное положение и разрыва напряженных химических связей, что и приводит к уменьшению густоты сетки.

Отметим, что как при термической [9, 10], так и при механодеструкции полиуретанов ММР усложняется и расширяется по сравнению с ММР исходного образца. Интересно проследить, как термостабильность и прочность полимеров зависят от характеристик ММР исходных образцов. На рис. 4 приведены значения эффективной энергии активации термодеструкции E и разрывного напряжения σ_r шитых ПЭУ. Их ММР характеризуются коэффициентами полидисперсности межузловых цепей $k = M_w/M_n$. Видно, что зависи-

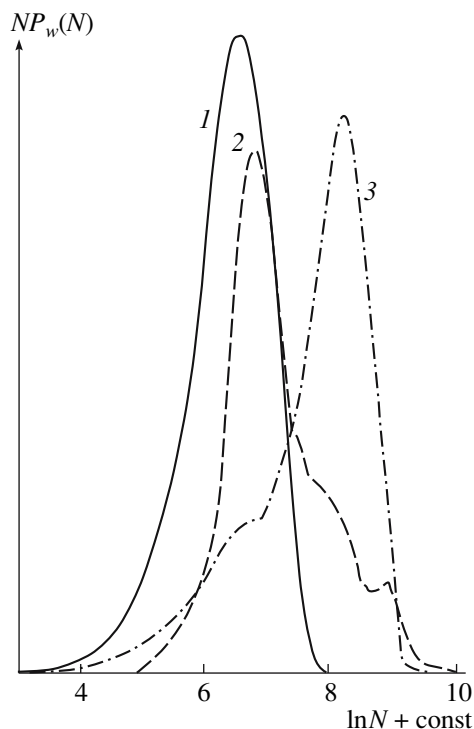


Рис. 5. Функции распределения по длинам межзловых цепей сшитых ПЭУ со средними значениями v_e , равными 220 (1), 70 (2) и 10 моль/м³ (3).

мости $E(k)$ и $\sigma_p(k)$ имеют экстремальный характер.

Эффективная концентрация цепей между узлами сетки v_e при уменьшении k от 2.3 до 1.3 увеличивается с 120 до 310 моль/м³. Однако рост v_e не может быть причиной экстремального характера зависимостей исследуемых характеристик, если только не предположить, что при больших значениях v_e возрастает вероятность появления напряженных связей. Так, экстремальную зависимость $E(v_e)$ наблюдали и при термодеструкции сшитых ПС [23], хотя в этом случае уменьшение E после максимума происходило при существенно более высоких степенях сшивания, когда возникновение напряженных связей более вероятно.

Для сшитых эластомеров, по-видимому, существует оптимальное соотношение коротких и длинных цепей между узлами, соответствующее наилучшим физико-химическим свойствам образцов. Гомогенность молекулярной структуры не является обязательным условием, обеспечивающим получение полимеров с лучшими рабочи-

ми характеристиками, что отмечалось и ранее [24].

Возрастание $E(k)$ и $\sigma_p(k)$ с уменьшением ширины ММР полиуретановых эластомеров может быть объяснено следующим образом. Как уже отмечалось выше, наиболее узкому ММР соответствует сетка с более короткими цепями (например, как показано в работах [8, 9] и на рис. 5, кривая 1), а широкому – сетка в среднем с более длинными межзловыми цепочками (рис. 5, кривая 3). Более короткие цепи, как каркас, несут нагрузку и отвечают за прочность. При термической деструкции они, как менее подвижные, оказываются и менее реакционноспособными [14, 21, 25].

Наличие определенной доли подвижных цепей необходимо для перестройки напряженных или неравновесных фрагментов сетки. Другими словами, присутствие наряду с короткими более длинных цепей дает системе определенную степень свободы для формирования более стабильной структуры.

Если эти соображения верны, то наблюдаемые закономерности изменения ММР при деформации (рис. 1 и 2) и термодеструкции [9, 10] ПЭУ можно объяснить следующим образом. При растяжении и высоких температурах в сшитых ПЭУ наблюдаются разрыв и сшивание цепей, что на начальных стадиях деградации приводит к формированию более стабильной полимерной сетки с оптимальным набором межзловых цепей разной длины.

В густосшитых полимерах и композитах на их основе изменения структуры полимерной матрицы при внешних воздействиях также могут быть исследованы методом ЯМР. Так, в работе [14] с помощью локальной ЯМР-спектроскопии показано, что срединный слой полиэпоксидных пленок определенной толщины содержит микрообласти с повышенной молекулярной подвижностью. При измельчении образцов, т.е. при воздействии сдвиговых деформаций, такие области исчезают, а вместе с тем исчезают и “микрореакторы”, в которых инициируется деструкция полимера. Термическая стабильность полимера возрастает (рис. 6). Вероятно, общепринятое представление о том, что механическое измель-

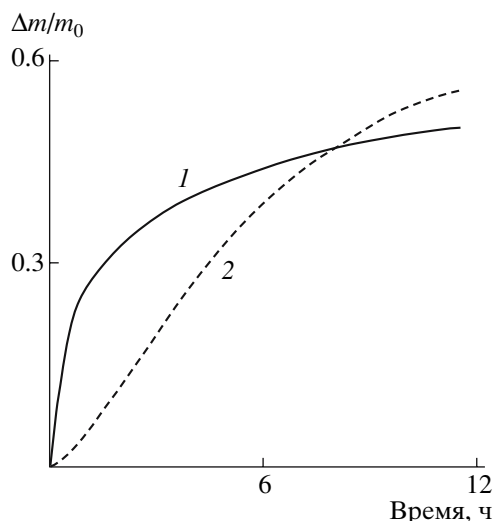


Рис. 6. Кинетические кривые относительного уменьшения массы при термической деструкции пленки полиэпоксиамина толщиной 0.7 мм: 1 – исходный образец, 2 – образец после измельчения до частиц с диаметром $d < 0.1$ мм. $T = 533$ К.

чение активизирует реакции в твердых полимерах, не всегда верно.

Таким образом, изменение структуры сшитых ПЭУ под действием растяжения имеет сложный характер, свидетельствующий о протекании наряду с разрывом полимерных цепей реакций, сопровождающихся появлением новых сшивок и более коротких межузловых цепей. Сравнение данных, полученных при растяжении, с результатами исследования кинетики термодеструкции указывает на общность механизмов механо- и термодеструкции редкосшитых ПЭУ, что подтверждает справедливость термофлуктуационного механизма разрушения сшитых эластомеров, общепринятого для линейных полимеров [17, 26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
- Готлиб Ю.Я., Лифшиц М.Н., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
- Федотов В.Д., Чернов В.М., Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
- Волкова Н.Н., Тарасов В.П., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 525.
- Cohen-Addad J.P. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2744.
- Марченков В.В., Хитрин А.К. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1399.
- Кулагина Т.П., Марченков В.В., Провоторов Б.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 381.
- Сандаков Г.И., Тарасов В.П., Волкова Н.Н., Ольхов Ю.А., Смирнов Л.П., Ерофеев Л.Н., Хитрин А.К. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 821.
- Волкова Н.Н., Сандаков Г.И., Сосиков А.И., Ольхов Ю.А., Смирнов Л.П., Сумманен К.Т. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 77.
- Sandakov G.I., Smirnov L.P., Sosikov A.I., Sumanen K.T., Volkova, N.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 9. P. 1585.
- Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 10. С. 1775.
- Volkova N.N. // Aging of Polymers, Polymer Blends and Polymer Composites / Ed. by G.E. Zaikov, A.L. Bouchachenko, V.B. Ivanov. New York: Nova Science Publ., 2002. V. 2. P. 111.
- Olkhov Y.A., Jurkowski B. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. V. 81. P. 489.
- Волкова Н.Н., Богданова Л.М., Сумманен Е.В., Шумм Б.А., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1773.
- Орлов В.А., Тараканов О.Г. // Пласт. массы. 1965. № 6. С. 11.
- Степанян С.А., Козлов А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 4. С. 246.
- Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- Krisyuk V.E. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2004. V. 677. P. 77.
- Grassie N., Zulfiqar M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 7. P. 1563.
- Беляков В.К., Берлин А.А., Букин И.И., Орлов В.А., Тараканов О.Г. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 599.

21. Волкова Н.Н., Сосиков А.И., Березин М.П., Королев Г.В., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П. // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. № 10. С. 2133.
22. Smirnov L.P., Volkova N.N. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1992. V. 90. P. 222.
23. Волкова Н.Н., Сумманен Е.В., Смирнов Л.П. // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 10. С. 1659.
24. Mark J.E. // *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 44. P. 1.
25. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров.* М.: Наука, 1988.
26. Деюн Е.В., Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Смирнов Л.П. // *Успехи химии.* 1980. Т. 49. № 8. С. 1574.

Structural Changes in Polymer Networks under Deformation

N. N. Volkova, V. P. Tarasov, and L. N. Erofeev

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: nvolkova@icp.ac.ru*

Abstract—The mechanism of changes in the molecular-mass distribution of interjunction chains in crosslinked poly(ether urethane) elastomers under deformation has been studied by the method of NMR spectroscopy. In the course of tensile drawing, the molecular-mass distribution changes nonmonotonically. The character of stress-induced changes shows that the breakdown of some bonds is accompanied by formation of new bonds and the development of network fragments with short chains. The strength and thermal stability of poly(ether urethane) elastomers are characterized by the extremal dependences on the width of molecular-mass distribution of interjunction chains. In the case of densely crosslinked and unannealed polyepoxides, the mechanical impact (pressure and shear; grinding) is accompanied by changes in their supramolecular structure; in turn, these changes entail an increase the thermal stability of the samples.

УДК 541(64+14)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УПЛОТНЕНИЯ ПОРОШКОВ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ СПЕКАНИИ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИАМИДА-12

© 2008 г. L. Dong*, A. Makradi*, S. Ahzi*, Y. Remond* and X. Sun**

**Université Louis Pasteur, I.M.F.S (UMR 7507)*

2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

***Pacific Northwest National Laboratory*

906 Battelle Blvd., Richland, WA 99352, USA

Выполнено численное моделирование с использованием метода конечных элементов процессов нагрева и уплотнения порошков частично кристаллических полимеров при селективном лазерном спекании. Расчеты основаны на разработанном ранее трехмерном подходе к моделированию спекания порошков аморфных полимеров, учете промежуточных состояний в аморфных полимерах. Этот подход дополнен учетом скрытой теплоты плавления кристаллической фазы, что позволило распространить его на частично кристаллические полимеры. Использована процедура интегрирования двухуровневой структуры: сначала интегрируются зависящие от температуры теплопроводность, удельная теплоемкость, плотность и скрытая теплота плавления, а затем результаты расчетов принимаются в качестве параметров материала для интегрирования уравнений теплопередачи. Представлены и обсуждены результаты вычисления распределения плотности и температуры в образце из ПА-12.

ВВЕДЕНИЕ

Технологии быстрой разработки конструкций на основе компьютеризованных систем дизайна (CAD) были созданы для проектирования трехмерных деталей для промышленности. Эти технологии увеличивают производительность труда, уменьшают длительность разработки и стоимость макета. Общей чертой технологий быстрой разработки макетов является послойное добавление, а не удаление материала в выбранных местах [1]. Процесс селективного лазерного спекания (СЛС) является одним из передовых методов получения изделий, к которому применима технология быстрой разработки изделий. Основы метода были разработаны С.Р. Deckard в University of Texas в 1986 г. Образцы для СЛС готовили из порошкообразного материала, который потом спекается CO₂-лазером. Первоначально процесс СЛС был предназначен для изготовления изделий из полимерных материалов, но позднее он нашел применение и в порошковой металлургии.

В большинстве работ, касающихся процесса СЛС, численное моделирование обычно ограничивается одно- или двумерным случаем. Например, в работе [2] были использованы одномерные модели, а расчет плотности аморфного полимера после спекания выполняли методом конечных разностей. Двумерные модели были разработаны для изучения спекания аморфных [3–5] и частично кристаллических полимеров [6]. Трехмерный метод конечных разностей был предложен в работах [7, 8] для предсказания изменений плотности и температуры внутри образца при спекании аморфного полимера. В работе [9] была предложена трехмерная модель для расчета эволюции температуры в процессе СЛС смесей металлических порошков.

Ранее авторы настоящей работы разработали трехмерный подход метода конечных элементов для моделирования спекания аморфных полимеров [10], причем учитывались температурные зависимости как теплопроводности, так и теплоемкости, а также плотности порошка. В данной работе область применения упомянутой модели распространена на частично кристаллические полимеры. При этом в рассмотрение была включена

E-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr (Said Ahzi).

на скрытая теплота плавления, закон спекания был модифицирован с тем, чтобы учесть присутствие кристаллической фазы. Модель применили для расчета процесса СЛС порошка ПА-12. Полученные расчетные результаты (распределения плотности и температуры в образце) показали хорошее соответствие экспериментальным данным [6].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЛС

Моделирование процесса СЛС включает в себя следующие стадии [11, 12]: взаимодействие между лазерным пучком и поверхностью слоя порошка, теплопередачу в порошке и твердом материале, фазовый переход материала из порошкообразного в твердое состояние в процессе спекания.

Интенсивность лазерного излучения и теплопередача

В системах СЛС в качестве источника тепловой энергии для индуцированного селективного плавления обычно используют инфракрасный CO₂-лазер. Радиальное распределение интенсивности в лазерном пучке описывается соотношением [13]

$$I(r, w) = (1 - R_e)I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right), \quad (1)$$

где r – расстояние от центра пучка, R_e – отражающая способность поверхности слоя порошка, которая для ПА-12 равна ~5% [13]. Максимальная интенсивность пучка I_0 связана с мощностью лазера P и эффективным радиусом профиля пучка w зависимостью [14]

$$I_0 = \frac{2P}{\pi w^2} \quad (2)$$

Эффективным радиусом w называется полуширина кривой Гаусса, связанная с диаметром пучка D соотношением [8, 10]

$$w = \frac{D/2}{2.146} \quad (3)$$

Процесс теплопередачи описывается уравнением сохранения энергии

$$\int_{\Omega} \rho \dot{U} d\Omega = \int_S q dS, \quad (4)$$

в котором ρ – эффективная плотность материала, Ω – объем порошка с площадью поверхности S , \dot{U} – скорость изменения внутренней энергии, q – поток тепла через единичную площадку. В процессе спекания тепло или передается в слой порошка, или возвращается обратно в камеру спекания из-за конвекции и излучения [12]. Потери энергии на излучение и конвекцию на поверхности порошка ($z = s$, где z – вертикальное расстояние от подложки) определяются следующими граничными условиями:

$$-k_e \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=s} = h(T_a - T_{z=s}) + \epsilon_R \sigma (T_a^4 - T_{z=s}^4) \quad (5)$$

Здесь k_e – эффективная теплопроводность, h – коэффициент температурной конвекции (в расчетах было принято $h = 25 \frac{J}{sm^2 K}$ [8]), ϵ_R – излучательная способность поверхности, предполагаемая равной 0.8 [8], σ – константа Стефана–Больцмана, $T_{z=s}$ – температура поверхности слоя порошка, T_a – температура подогрева. Также предполагается, что тепловые потери через нижнюю поверхность ($z = 0$) слоя порошка отсутствуют:

$$-k_e \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (6)$$

Эффективная теплопроводность ПА-12 k_e выражается через теплопроводность сплошного материала k_s и степень пористости β согласно простой формуле [16]

$$k_e = k_s(1 - C\beta), \quad (7)$$

в которой C – константа, теплопроводность k_s сплошного ПА-12 предполагается не зависящей от температуры. Использованные при моделировании значения параметров $k_s = 0.28$ Вт/мК и $C = 1.11$ взяты из работы [16].

Процесс спекания

В процессе СЛС скорость изменения плотности слоя порошка ПА-12 описывается дифференциальным уравнением [6], учитывающим наличие кристаллической фазы:

$$\frac{d\rho}{dt} = (\rho_{\max} - \rho)A \exp\left(-\frac{E}{RT} - a_x \alpha\right) \quad (8)$$

Здесь ρ – текущая плотность, ρ_{\max} – плотность сплошного материала, R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации, равная 149.66 кДж/моль. Параметры A и a_x для согласования с экспериментально вычисленной Tontowi и Childs [6] плотностью принимали равными $5 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ и 8 соответственно. Учет влияния скрытой теплоты плавления [6, 15] осуществляется введением параметра α , который принимает значения, равные единице или нулю до и после плавления кристаллической фазы [6]. Изменение α от 1 до 0 в процессе плавления вычисляется методом инкрементов. Для интервала времени Δt выражение для инкремента $\Delta\alpha$ дается уравнением [6]

$$\Delta\alpha = \frac{C_p}{L} \Delta T, \quad (9)$$

где $\Delta T = T - T_m$, $T \geq T_m$, $\Delta T = 0$, $T < T_m$. Здесь T_m – температура плавления (495 К [6]), C_p – удельная теплоемкость, L – скрытая теплота плавления (1.08×10^5 Дж/кг [16]). Предполагается, что удельная теплоемкость ПА-12 является линейной функцией температуры [16], ее значение при $T = 0$ К составляет $C_p(0) = 460$ Дж/(кг К). Как только весь материал расплавился, параметр α становится равным нулю.

Пористость β порошкообразного ПА-12 может меняться от 49.5% (исходный слой порошка) до своего минимального значения β_{\min} (сплошная масса полимера). Величина β определяется как эффективной плотностью пористого материала ρ , так и плотностью однородного полимера $\rho_{\max} = 970 \text{ кг/м}^3$

$$\beta = \frac{\rho_{\max} - \rho}{\rho} \quad (10)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уравнения описанной выше модели встроили в код коммерческого программного пакета ABAQUS [17], используемого для расчетов методом конечных элементов. Интенсивность лазерного пучка, задаваемая уравнением (1), подставляется в процедуру DFLUX пакета ABAQUS. Скорость движения пучка и параметр решетки задаются как входные характеристики расчетной процедуры. След лазерного отпечатка является функцией скорости пучка и времени сканирования. Детальное описание численного метода можно найти в работе [10].

Моделирование проводили для образца в форме параллелепипеда с размерами $5 \times 0.8 \times 0.1$ мм с использованием гексаэдрических конечных элементов. На рис. 1 показано продольное распределение температуры для длины спекания 4 мм, скорости сканирования $v = 1.257$ м/с, мощности лазерного излучения $P = 3.846$ Вт, диаметра пучка $D = 0.4$ мм и размера решетки $HS = 0.15$ мм. Температура менялась от исходной 455 К (температура подогрева) до максимальной 796.3 К, когда лазерный пучок достигал конца сканируемой линии и возвращался к началу соседней.

Для иллюстрации эволюции распределения температуры в слое порошка в сечении, перпендикулярном движению луча, были выбраны три точки. Первая точка располагалась на поверхности образца, вторая и третья – на расстоянии 0.03 и 0.1 мм соответственно от первой. Лазерное сканирование выполняли вдоль линии, проходящей через эти три точки. Как только луч достигает конца сканируемой линии, лазер выключали, но моделирование продолжали до тех пор, пока температура слоя не стабилизировалась.

Температурные профили в этих точках за период времени 0.2 с приведены на рис. 2. На поверхности в момент прохождения лазерного пучка через первую точку температура достигала 782.14 К, тогда как максимум температуры во второй точке составлял 509.38 К. В третьей точке температура возросла незначительно из-за ее удаленности от поверхности. Небольшое изменение температуры в третьей точке как функции времени (рис. 2) ясно указывает на факт плавления кристаллической фазы. Скрытую теплоту плавления учитывали с помощью метода “температурного восстановления” [6, 15], который за-

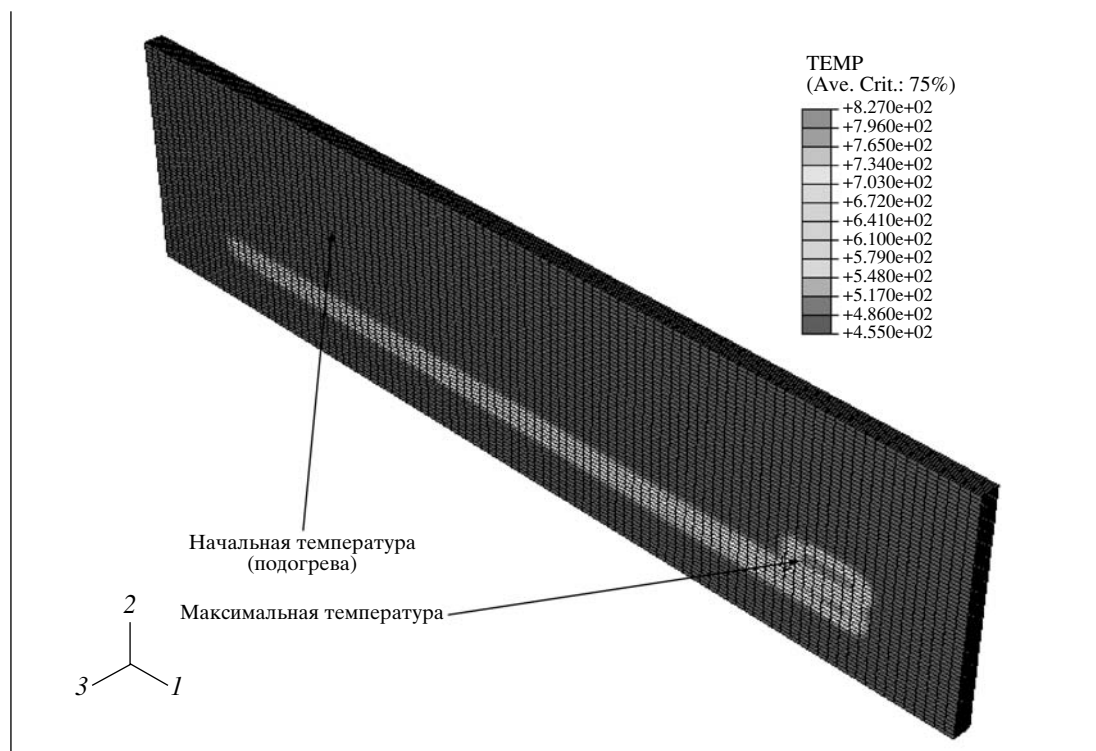


Рис. 1. Распределение температуры при скорости движения лазерного пучка $v = 1.257$ м/с и его мощности $P = 3.846$ Вт.

ключается в понижении текущей температуры на каждом временном шаге до температуры плавления, пока параметр α (уравнение (9)) не становится равным нулю.

На рис. 3 показано сравнение зависимости средней плотности от мощности лазерного пучка

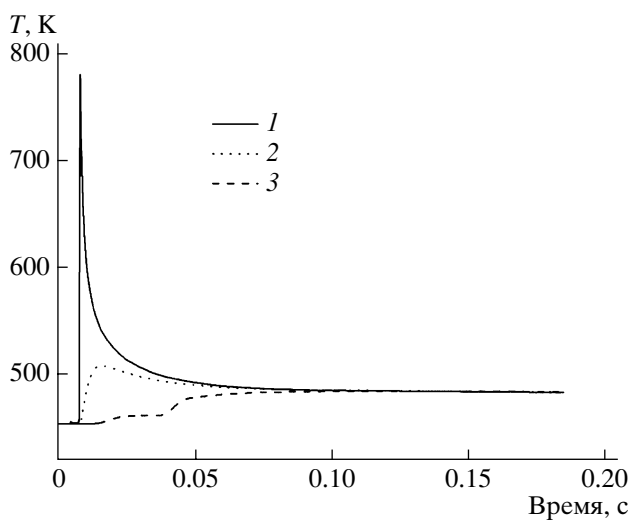


Рис. 2. Временная зависимость температуры T в точках 1, 2 и 3 для расчета методом конечных элементов. Пояснения в тексте.

с экспериментальными данными работы [6]. Как из-за нелинейности процесса диффузии тепла, так и вследствие фазовых переходов в порошке

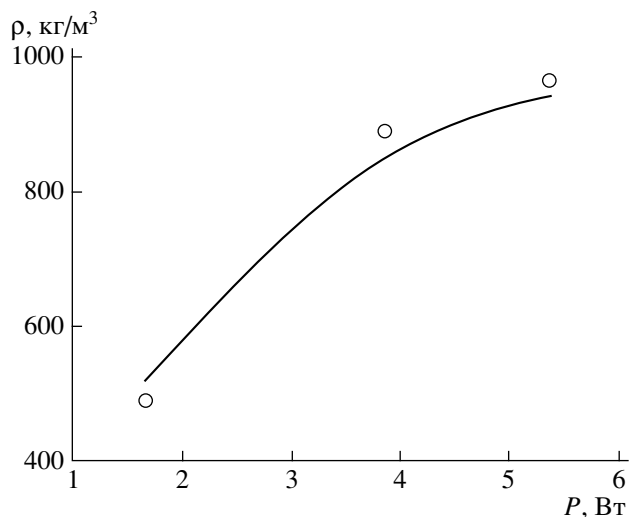


Рис. 3. Сравнение рассчитанной средней плотности материала ρ (кривая) как функции мощности лазера P с экспериментальными данными (точки) [6]. Скорость движения лазерного пучка $v = 1.257$ м/с, диаметр пучка $D = 0.4$ мм, период решетки $HS = 0.15$ мм, температура подогрева $T_0 = 455$ К.

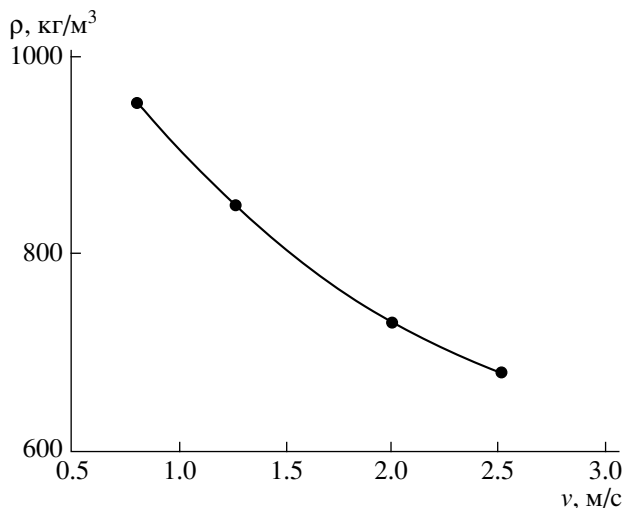


Рис. 4. Зависимость рассчитанной средней плотности материала ρ от скорости движения лазерного пучка v . Мощность лазерного излучения $P = 3.846$ Вт, диаметр пучка $D = 0.4$ мм, период решетки $HS = 0.15$ мм, температура подогрева $T_0 = 455$ К.

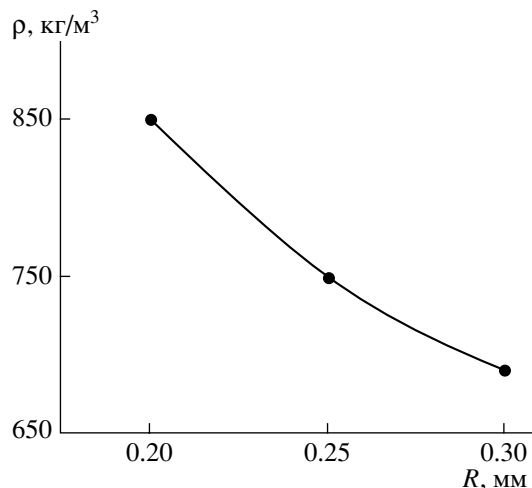


Рис. 5. Зависимость рассчитанной средней плотности материала ρ от радиуса пучка R . Скорость движения лазерного пучка $v = 1.257$ м/с, мощность лазерного излучения $P = 3.846$ Вт, период решетки $HS = 0.15$ мм, температура подогрева $T_0 = 455$ К.

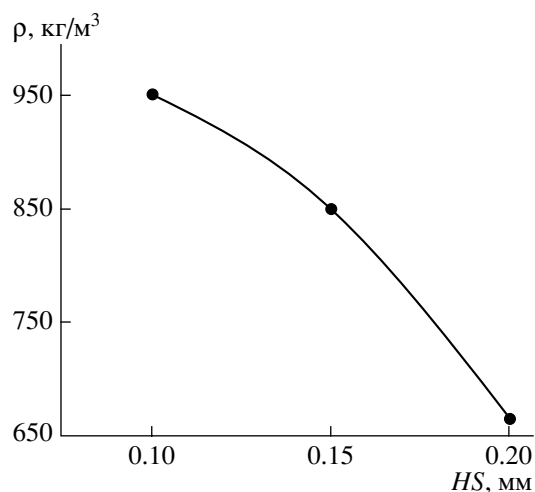


Рис. 6. Зависимость рассчитанной средней плотности материала ρ от периода решетки HS . Скорость движения лазерного пучка $v = 1.257$ м/с, диаметр пучка $D = 0.4$ мм, мощность лазерного излучения $P = 3.846$ Вт, температура подогрева $T_0 = 455$ К.

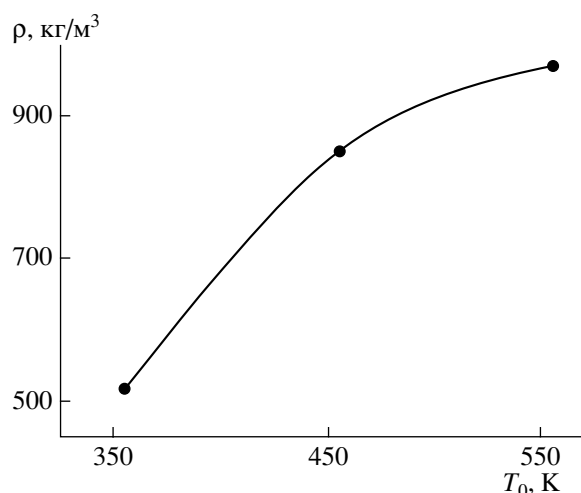


Рис. 7. Зависимость рассчитанной средней плотности материала ρ от температуры подогрева T_0 . Скорость движения лазерного пучка $v = 1.257$ м/с, диаметр пучка $D = 0.4$ мм, период решетки $HS = 0.15$ мм, мощность лазерного излучения $P = 3.846$ Вт.

зависимость средней плотности от мощности излучения также нелинейна.

Рассчитанная средняя плотность материала как функция скорости перемещения лазерного пучка представлена на рис. 4. С уменьшением скорости увеличивается передача энергии от пуч-

ка к слою порошка и тем самым его температура, что приводит к уплотнению порошка.

На рис. 5 показана рассчитанная средняя плотность как функция диаметра лазерного пучка. С ростом диаметра средняя плотность уменьшается. Действительно, согласно уравнениям (1)–(3),

увеличение диаметра вызывает снижение интенсивности лазерного излучения $I(r, w)$, что в свою очередь служит причиной уменьшения температуры поверхности. Снижение средней плотности также наблюдается, если при постоянной интенсивности пучка растет период решетки (рис. 6). Увеличение периода приводит к разрывам в уплотнении порошка, тем самым снижая среднюю плотность материала.

Влияние температуры подогрева показано на рис. 7: при ее увеличении средняя плотность возрастает. Это происходит из-за улучшения переноса тепла в слое порошка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Разработана методология моделирования процесса селективного лазерного спекания порошков аморфно-кристаллических полимеров, учитывающая связь уравнений теплопереноса и спекания. Моделирование проводили методом трехмерных конечных элементов. Источник тепла моделировали потоком теплоты на поверхность элементов образца. Предсказанные результаты для распределения плотности как функции мощности лазера показали достаточно хорошее согласие с экспериментом.

Модель применили для определения влияния на среднюю плотность различных параметров процесса, таких как диаметр лазерного пучка, скорость его движения, период решетки и температура подогрева. В целом полученные зависимости оказались нелинейными. Сильное уплотнение слоя порошка может быть достигнуто повышением мощности лазера и температуры подогрева, низкой скоростью движения пучка, снижением его диаметра и периода решетки. Нелинейность наблюдаемых зависимостей является результатом как нелинейности теплопереноса, так и фазовых превращений во время процесса СЛС. Необходимо также заметить, что параметры процесса следует подбирать очень осторожно, чтобы избежать перегрева и деструкции спекаемого материала. Предложенная модель может служить для оптимального подбора параметров процесса СЛС.

Авторы благодарны Region of Alsace (France) за частичную финансовую поддержку данного проекта (PhD thesis of Lin Dong).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan X., Gu P. // Computer-Aided Design. 1996. V. 28. P. 307.
2. Nelson J.C. PhD Th. Austin: Univ. of Texas, 1993.
3. Bugeda G., Cervera M., Lombera G. // Rapid Prototyping J. 1999. V. 5. P. 21.
4. Childs T.H.C., Berzins M., Ryder G.R., Tontowi A.E. // Proc. Institution of Mechanical Engineers B. 1999. V. 213. P. 333.
5. Williams J.D., Deckard C.R. // Rapid Prototyping J. 1998. V. 4. P. 90.
6. Tontowi A.E., Childs T.H.C. // Rapid Prototyping J. 2001. V. 7. P. 180.
7. Papadatos A.L., Ahzi S., Dechard C.R., Paul F.W. // Solid Freeform Fabrication Proceedings / Ed. by D.L. Bourell et al. Austin: Univ. of Texas, 1997. P. 709.
8. Papadatos A.L. MS Th. Clemson: Clemson Univ., 1998.
9. Kolossov S., Boillat E., Glardon R., Fischer P., Locher M. // Int. J. Machine Tools and Manufacture. 2004. V. 44. P. 117.
10. Dong L., Makradi A., Ahzi S., Remond Y. // J. Mater. Proc. Technol. (submitted for publication).
11. Sun M.M. PhD Th. Austin: Univ. of Texas, 1991.
12. Sun M.M., Beaman J.J. // Solid Freeform Fabrication Proceedings / Ed. by D.L. Bourell et al. Austin: Univ. of Texas, 1997. P. 102.
13. Jacobs P.F. Rapid Prototyping and Manufacturing Fundamentals in Stereolithography. Dearborn: McGraw-Hill, 1992.
14. Nelson J.C., Xue S., Barlow J.W., Beaman J.J., Marcus H.L., Bourell D.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 2305.
15. Tszeng T.C., Im T.Y., Kobayashi S. // Int. J. Machine Tools Manufacturing. 1989. V. 29. P. 107.
16. Childs T.H.C., Tontowi A.E. // Proc. Institution of Mechanical Engineers B. 2001. V. 215. P. 1481.
17. ABAQUS: standard manuals version 6.5. Providence: ABAQUS Inc., 2001.

**Simulation of the Densification of Semicrystalline Polymer Powders
during the Selective Laser Sintering Process:
Application to Nylon 12**

L. Dong^a, A. Makradi^a, S. Ahzi^a, Y. Remond^a, and X. Sun^b

^a *Université Louis Pasteur, IMFS (UMR 7507)
2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France*

^b *Pacific Northwest National Laboratory
906 Battelle Blvd., Richland, WA 99352 USA*

e-mail: ahzi@imfs.u-strasbg.fr

Abstract—The processes of heating and densification of semicrystalline polymer powders during the selective laser sintering process are simulated using the finite element method. Based on a previously developed three-dimensional approach for the sintering of amorphous polymer powders, the modeling methodology is extended to semicrystalline polymers by taking into account the effects of latent heat during melting. In these simulations, the temperature-dependent thermal conductivity, the specific heat, the density, and the effect of latent heat are computed and then used as material constants for the integration of the heat equation. Results for the temperature and density distribution using nylon 12 powder are presented and discussed. The effects of processing parameters on the density distribution are also presented.

УДК 541.64:539.2:542.952

ФОРМИРОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ПОЛИАКРИЛАМИДНОМ ГЕЛЕ ПРИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2008 г. К. Г. Костарев, А. Л. Свистков, А. В. Шмыров

*Институт механики сплошных сред
Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1*

Экспериментально исследована деформация газовых пузырьков в результате развития в растворе мономера фотоиницируемой реакции образования полиакриламидного геля в условиях невесомости. Использование оптических методов позволило выявить особенности изменения формы пузырьков и соотнести эти изменения со стадиями полимеризационного процесса. На начальном этапе реакции появление неоднородностей геля обусловлено отражением и рассеиванием инициирующего света и соответственно разной скоростью гелеобразования вблизи поверхности пузырька. Дальнейшая деформация пузырька после прохождения фронта связана с неоднородным развитием реакции в уже возникшем геле. С помощью интерференционного метода определен характерный размер неоднородностей структуры геля, возникающих в окрестности прозрачного включения.

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные свойства полимеров в значительной мере определяются однородностью их структуры. Соответственно выяснение условий формирования структурных неоднородностей является одной из важных задач для повышения качества полимерного материала. С каждым годом увеличивается не только количество работ, но и число экспериментальных и теоретических подходов, направленных на определение и описание связи между интенсивностью воздействия источника неоднородностей и степенью вариации свойств получаемых образцов [1–5].

Во многих случаях формирование неоднородностей структуры полимера обусловлено влиянием внешних условий, например установлением градиента температура в различных частях реактора из-за неравномерного охлаждения или под действием гравитации, приводящей к перемешиванию жидкого реагирующего мономера в ходе фронтальной полимеризации [6–11]. Другая часть причин связана с развитием самой реакции,

например с усадкой полимера, вызывающей появление внутренних напряжений, что приводит к образованию газовых пузырьков в толще полимера или к его отслоению от стенок реактора. Формирование пузырьков может произойти в мономере и до начала реакции, в частности в результате снижения растворимости газов при повышении температуры реакционной смеси или при уменьшении внешнего давления.

Возникновение пузырьков в реагирующем мономере и их последующая деформация представляют собой процессы, достаточно перспективные для теоретического исследования условий образования локальных неоднородностей полимерного материала. Однако лабораторное изучение этих явлений затруднено движением пузырьков и их деформацией под действием силы тяжести. Поэтому разработка теоретических основ связи между эволюцией формы пузырька и стадиями реакции в таких условиях практически невозможно. Необходимые данные можно получить, если провести целенаправленный эксперимент в условиях невесомости или воспользоваться результатами орбитальных экспериментов по полимеризации, в которых пузырьки газа служили маркерами для обнаружения движения жидкости.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-18277-а).

E-mail: kostarev@icmm.ru (Костарев Константин Геннадьевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель настоящей работы – изучение динамики деформации газовых пузырьков в процессе формирования образцов полиакриламидного геля (ПААГ) в рамках космического эксперимента “Гель-1” (орбитальная станция “Мир”, 1992 г. [12]). Основной задачей этого эксперимента было исследование фронтальной полимеризации в условиях максимального снижения уровня гравитации. В качестве объекта изучения выбрана фотоиницируемая сополимеризация акриламида (18%) и N,N'-метиленабисакриламида (сшивающий агент, 0.46%). Для инициирования использовали рибофлавин ($4.9 \times 10^{-4}\%$). Роль катализатора выполнял N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин ($1 \times 10^{-2}\%$). Реакцию проводили в водном буферном растворе трисметоксиметиламина (4.6%) и соляной кислоты (рН 8.3) [13]. Поскольку кислород является ингибитором полимеризации для выбранной системы, непосредственно перед заполнением кюветы реакционная смесь барботировалась аргоном. Кювета представляла собой прямоугольную полость размером $70 \times 30 \times 10$ мм со стеклянными стенками. Конструкция реактора позволяла проводить фотографирование образца в ходе реакции, а при возвращении образцов на Землю провести более тщательное изучение оптической структуры полимера с помощью интерференционного метода [7, 9]. Для инициирования реакции полость освещали со стороны узкой грани 10×70 мм модифицированным источником света СД1-7, представлявшим собой блок из двух газоразрядных ламп со специальным люминофором, смещавшим максимум интенсивности излучения в синюю часть спектра [14]. Лампы были закрыты общим плафоном, формировавшим во фронтальном направлении пучок света, близкий к параллельному. Длительность освещения – 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате основного эксперимент была продемонстрирована возможность проведения фронтальной полимеризации в больших объемах мономера в условиях микрогравитации, определена скорость распространения фронта образования ПААГ.

В данном исследовании объектами изучения служили газовые пузырьки, введенные в жидкий мономер до начала полимеризации и в отсутствие

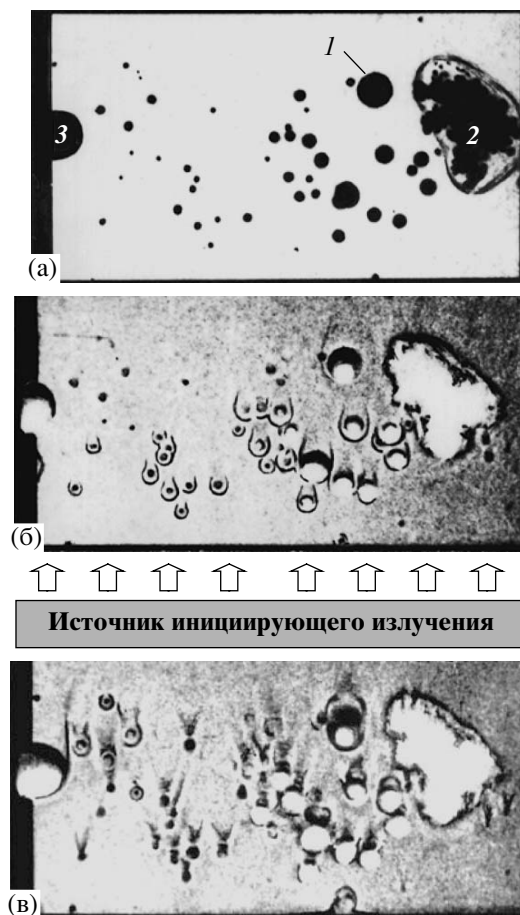


Рис. 1. Теневые фотографии реакционной смеси с пузырьками газа в процессе гелеобразования в микрогравитации: 1 – пузырек, для которого выполнены основные измерения, 2 – омега-полимер, 3 – компенсатор теплового расширения смеси. Время с момента включения светильника 0 (а), 12 (б), 25 мин (в).

гравитации свободно плававшие в его объеме (рис. 1а). Кроме того, киносъемка показала, что в полости помимо пузырьков до начала планируемой реакции уже сформировалась группа скрепленных между собой белых крупинок, более плотных, чем гель, и не обладавших его свойствами. Это – так называемый омега-полимер. Его возникновение при гелеобразовании носит флуктуационный характер и обусловлено появлением свободных радикалов мономера без воздействия используемого инициатора. В орбитальном эксперименте это было вызвано нарушением условий хранения при транспортировке, в частности временным повышением температуры мономера до $40\text{--}60^\circ\text{C}$ при доставке образцов на орбитальную станцию грузовым кораблем. Формирование омега-полимера снизило исходную concentra-

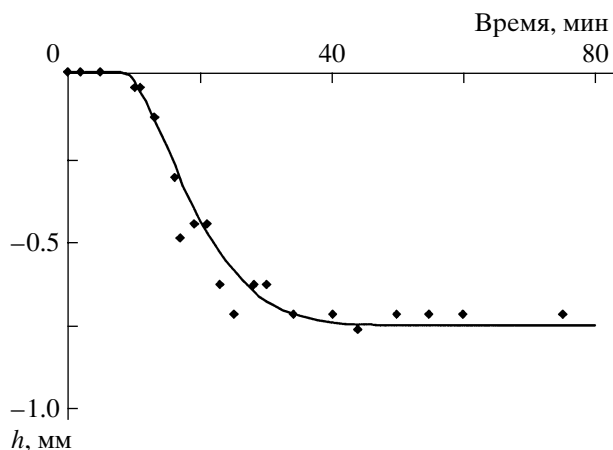


Рис. 2. Измерение положения “теневого” стенки пузырька с $D_0 = 4.2$ мм со временем.

цию мономера в исследуемом образце до 13%. Несмотря на частично прошедшую спонтанную полимеризацию, реакционная смесь до начала фотоиницирования оставалась жидкой, о чем свидетельствует сферическая форма всех пузырьков.

Из приведенной фотографии также видно, что омега-полимер окружен слоем геля еще до включения лампы-инициатора. Толщина его местами достигала 1–2 мм. По-видимому, этот слой стал источником ряда микрочастиц геля, которые, как и пузырьки, перед началом реакции плавали в объеме мономера (эти прозрачные, в отличие от омега-полимера, частицы были обнаружены позднее – при интерференционном исследовании образцов).

Включение инициирующего излучения привело к распространению реакции в виде фронта. Поскольку в условиях орбитального полета конвективный теплоперенос в мономере отсутствовал, гелеобразование определялось только химической кинетикой. Соответственно градиенты конверсии мономера и плотности его сшивок должны были формироваться только в направлении светового луча. Однако в связи со снижением начальной концентрации мономера в растворе теневой прибор не смог визуализировать фронт в виде системы изолиний градиента конверсии, продвигавшихся от освещаемой поверхности вглубь реактора. Тем не менее распространение реакции было хорошо заметно по появлению за пузырьками “усов” (рис. 1б), возникавших вследствие перепада показателя преломления света в

реагирующем мономере из-за разной скорости образования геля в освещаемой части образца и в тени пузырьков.

Появление тени связано с тем, что газовый пузырек в жидкости играет роль рассеивающей линзы, так как раствор мономера обладает большим показателем преломления, чем газ. Это приводило к опережающему развитию реакции как в зоне перед пузырьком (рис. 1б), где отраженный им свет повышал интенсивность инициирующего излучения, так и областях справа и слева за пузырьком (рис. 1в), где рассеянный свет суммировался с исходным инициирующим потоком. Потери света на отражение и рассеивание существенно уменьшали его интенсивность непосредственно за пузырьком, что вызывало снижение скорости реакции в этой области. Резкий перепад конверсии мономера на границе тени пузырька порождал соответствующий градиент показателя преломления, который и воспринимал теневой прибор.

Для изучения положения пузырьков и их деформации при прохождении фронта были исследованы зависимости расстояний от “теневого” и освещаемой сторон пузырьков до верхней стенки реактора, а также зависимости диаметров пузырьков вдоль и поперек светового потока от времени. Оказалось, что распространение фронта приводит только к деформации пузырьков, но не к их смещению. Основные измерения были выполнены для самого большого пузырька с начальным диаметром 4.2 мм (рис. 1а). Смещения его “теневого” и освещаемой границ со временем относительно их начального положения представлены соответственно на рис. 2 и 3.

Для соотнесения стадий полимеризационного процесса и эволюции формы пузырьков воспользуемся результатами исследований, изложенных в работах [11, 14]. Показано, что в отсутствие конвекции положение границы фронта гелеобразования как в невесомости, так и в лабораторных условиях хорошо описывается одной и той же логарифмической зависимостью от безразмерного времени, если в качестве единицы времени выбран индукционный период реакции [11]. Помимо изучения распространения реакции в лабораторных условиях, также было исследовано (с помощью интерференционного метода) распределение конверсии мономера во фронте полимериза-

ции и его изменение со временем [14]. В результате, определив величину индукционного периода реакции в невесомости (~7 мин), можно с помощью логарифмической зависимости сопоставить выбранному моменту времени в космическом эксперименте соответствующий момент времени для реакции в лабораторных условиях и далее, используя его, оценить как примерную ширину фронта гелеобразования, так и величину конверсии мономера вблизи пузырька.

Применение этого подхода позволило установить, что начало изменения формы пузырька совпадает с моментом его соприкосновения с фронтом полимеризации. Дальнейшая деформация наблюдалась в области его тени по мере прохождения фронта, причем практически пропорционально увеличению конверсии мономера. Такое развитие деформации связано с тем, что в тени пузырька реагирующий мономер достигал значительно меньшей степени превращения, чем на свету, долго оставаясь жидким. После прохождения фронта гелеобразования (при конверсии мономера ~35–40%) деформация пузырька в области тени прекращалась, однако начинала деформироваться его освещаемая сторона. Этот эффект связан с усадкой геля на стадии последующего сшивания полимерной сетки (на момент формирования геля вокруг пузырька степень полимеризации выше всего вблизи освещаемой стороны, поэтому дальнейшее развитие реакции сопровождалось здесь наибольшей усадкой). Следствием этого эффекта, по-видимому, стало также и то, что радиусы кривизны поверхности значительной части пузырьков после завершения реакции оказались разными: радиус кривизны освещаемой стороны пузырька был больше, чем с противоположной стороны (рис. 4).

На рис. 5 показана зависимость относительно изменения диаметра пузырька вдоль (кривая 1) и поперек (кривая 2) светового потока от времени с момента включения инициирующего излучения (в качестве единицы измерения длины выбран начальный диаметр пузырька). Как видно из сравнения полученных зависимостей, прохождение фронта реакции действительно приводило к деформации пузырьков только вдоль направления его распространения.

Деформированный пузырек в первом приближении может быть рассмотрен как эллипсоид

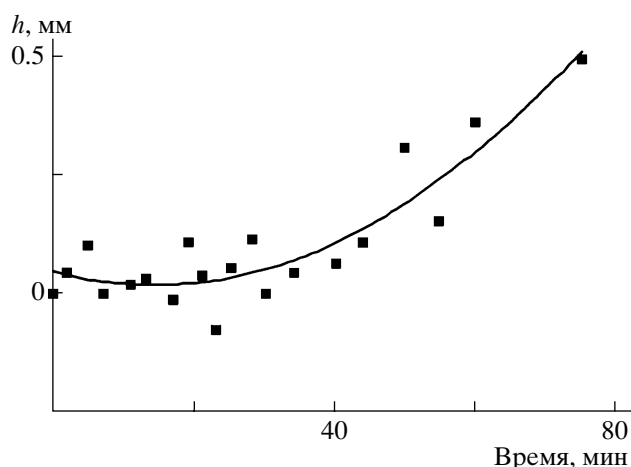


Рис. 3. Измерение положения освещаемой стенки пузырька с $D_0 = 4.2$ мм со временем.



Рис. 4. Деформация пузырьков газа, вызванная усадкой геля. Фотография сделана после возвращения образца на Землю.

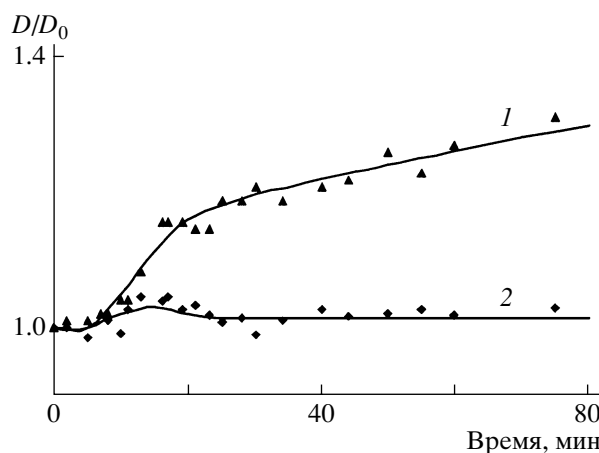


Рис. 5. Относительное изменение диаметров пузырька с $D_0 = 4.2$ мм вдоль (1) и поперек светового потока (2) со временем.

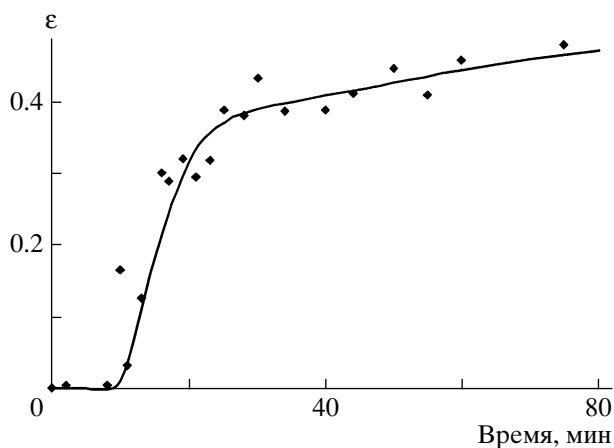


Рис. 6. Зависимость эксцентриситета пузырька от времени с начала инициирования реакции.

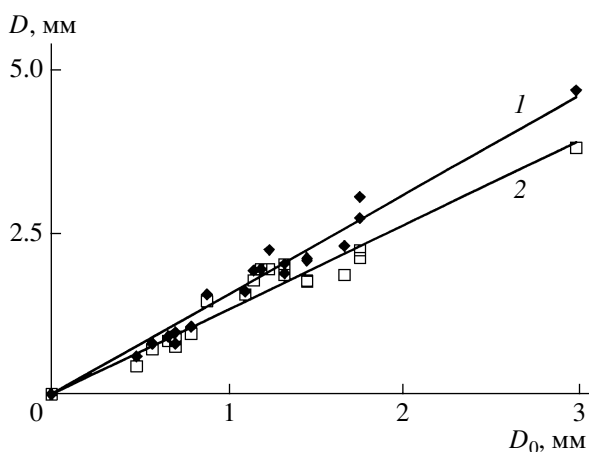


Рис. 7. Изменение диаметра газовых пузырьков вдоль (1) и поперек светового потока (2) в зависимости от их исходного размера. Измерения выполнены для образца ПААГ после его доставки на Землю.



Рис. 8. Интерферограмма образца ПААГ вблизи газовых пузырьков. Направление инициирующего излучения – снизу вверх. Вертикальный диаметр центрального пузырька 2.3 мм.

вращения, одной из характеристик которого является его эксцентриситет $\epsilon = \sqrt{1 - b^2/a^2}$, где a и b – большая и малая полуоси эллипсоида. На рис. 6 представлена зависимость эксцентриситета пузырька от времени с начала развития реакции. Как видно из рисунка, эксцентриситет пузырька нарастает в основном при прохождении фронта реакции.

В то же время, как показало наземное изучение образцов ПААГ, структурообразование геля продолжалось и после выключения инициирующего излучения. На рис. 7 приведены результаты лабораторного измерения диаметров газовых пузырьков вдоль и поперек светового потока в зависимости от их исходного размера. В отличие от начальных стадий гелеобразования (рис. 5) в конце реакции пузырьки увеличиваются по всем направлениям, что, по-видимому, является следствием продолжения процесса образования сшивок; после выключения света он становится более однородным. Изменения как вдоль, так и поперек светового потока оказались в целом прямо пропорциональными начальному диаметру пузырьков; отношение соответствующих коэффициентов пропорциональности составило (1.18 ± 0.06) , а средний эксцентриситет достиг порядка 0.53. Это значение в ~ 1.5 раза превосходит величину эксцентриситета у выбранного пузырька (рис. 6) после прохождения фронта полимеризации. При этом эксцентриситет отдельных пузырьков заметно отличался от среднего значения. В основном отклонения связаны с наличием вблизи этих пузырьков компенсатора объемного расширения мономера (рис. 4), рассеивающего инициирующее излучение, или других пузырьков, которые также искажали световой фронт. Существенно изменили свою форму и пузырьки, расположенные рядом с омега-полимером, что вызвано продолжением его роста после прохождения фронта полимеризации.

Наземное исследование образцов ПААГ позволило уточнить размер и характер неоднородностей структуры полимера, сформировавшихся в результате локального изменения интенсивности светового потока вблизи пузырьков (рис. 8). За ними хорошо заметна область с наименьшей конверсией мономера, имеющая вид системы концентрических колец, ограниченная с боков следами “усов”. Как видно из приведенной интерферо-

граммы, наименьшая степень полимеризации достигается не на “тене­вой” поверхности пузырька, а на некотором удалении от нее (порядка радиуса). Это позволяет определить положение зоны минимальной освещенности. Дело в том, что интенсивность света за пузырьком газа сначала уменьшается с расстоянием (из-за эффекта рассеивающей линзы), а затем начинает вновь возрастать в результате проникновения иницирующего излучения в область тени благодаря неполной параллельности светового потока.

Как уже указывалось, анализ интерферограмм также выявил возникновение ряда частиц геля, что было вызвано спонтанной полимеризацией небольшой части мономера (рис. 9). Поскольку показатель преломления света у геля выше, чем у мономера, гелевые частицы в отличие от пузырьков стали собирающими линзами, что привело к возникновению неоднородностей полимера с качественно другой пространственной структурой. Если в “тени” пузырька протяженность оптической неоднородности превышает размеры самого пузырька, то вблизи частицы геля основная неоднородность оптической структуры образца формируется перед ней. В обоих случаях появление включения порождает в ПААГ область с неоднородной структурой диаметром порядка трех его размеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение газовых пузырьков в жидкий мономер дает возможность не только измерить скорость распространения фронта реакции, но и определить его ширину, а также уточнить характерные времена основных стадий полимеризационного процесса.

Хорошо распознаваемая последовательность этапов деформации пузырьков газа и полученные зависимости геометрических характеристик пузырьков могут быть использованы для проверки математических моделей фронтальной полимеризации.

Данные о развитии деформации пузырьков в невесомости могут стать основой для определения поправочных коэффициентов в лабораторных экспериментах при условии подавления конвективного движения, например при полимериза-



Рис. 9. Интерферограмма образца ПААГ вблизи омега-полимера (слева) и частиц геля (справа), возникших в мономере до начала фотополимеризации. Направление иницирующего излучения – снизу вверх. Размер одной частицы геля 1.6 мм.

ции мономера с одним пузырьком в тонком горизонтальном слое. Использование такого подхода ведет к изначальной деформации пузырька гравитацией, но позволяет более тщательно изучить динамику изменения формы пузырька вследствие предотвращения экранирования иницирующего излучения со стороны других включений, их влияния во время усадки и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xiao Z.M., Lim M.K., Liew K.M.* // *J. Mater. Proc. Technol.* 1995. V. 48. № 1–4. P. 437.
2. *Shibayama M., Norisuye T., Nomura S.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 27. P. 8746.
3. *Cohen Y., Ramon O., Kopelman I.J., Mizrahi S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2003. V. 30. № 9. P. 1055.
4. *Nie J., Du B., Oppermann W.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 13. P. 5729.
5. *Svistkov A.L.* // *Mater. Phys. Mech.* 2004. V. 7. № 1. P. 61.
6. *Pojman J.A., Craven R., Khan A., West W.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 18. P. 7466.
7. *Golubev V.B., Gromov D.G., Guseva L.R., Korolev B.A., Kostarev K.G., Lyubimova T.P.* // *Heat Transfer Res.* 1993. V. 25. № 7. P. 888.
8. *Малкин А.Я., Бегушев В.П., Гусева Л.П., Костарев К.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 5. С. 759.
9. *Брискман В.А., Гусева Л.П., Костарев К.Г., Мошев В.В.* // *Пласт. массы.* 1997. № 8. С. 12.

10. Костарев К.Г., Юдина Т.М., Писцов Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1910.
11. Belk M., Kostarev K., Volpert V., Yudina T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 10292.
12. Брискман В.А., Костарев К.Г., Любимова Т.П., Левтов В.Л., Романов В.В. // Космические исследования. 2001. Т. 39. № 4. С. 361.
13. Абдурахманов Ш.Д., Богатырева Л.Г., Брискман В.А., Любимова Т.П., Леонтьев В.Б., Левкович М.А. // Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости. Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1988. С. 123.
14. Костарев К.Г., Юдина Т.М., Лысенко С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 11. С. 1896.

Formation of Inhomogeneities in Polyacrylamide Gel in the Course of Frontal Polymerization

K. G. Kostarev, A. L. Svistkov, and A. V. Shmyrov

*Institute of Continuum Mechanics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm 614013, Russia*

e-mail: kostarev@icmm.ru

Abstract—The deformation of gas bubbles in the course of photoinduced polymerization of polyacrylamide gel in monomer solution under microgravity conditions has been studied experimentally. The use of optical methods allows one to identify the specific features of changes in the shape of gas bubbles and to correlate these changes with different stages of polymerization. At the initial stage of the polymerization reaction, the development of gel inhomogeneities is provided by reflection and scattering of the initiating light and, correspondingly, by different rates of gel formation near the surface of a gas bubble. After its contact with the polymerization front, further deformation of the bubble is provided by the inhomogeneous development of the reaction in the formed gel. Using the interference method, the characteristic dimensions of structural inhomogeneities in the formed gel induced in the vicinity of the transparent inclusion are measured.

УДК 541(64+14):543.943

ФОТООКИСЛЕНИЕ ОКРАШЕННОГО БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКОВ

© 2008 г. D. Ruch, C. Becker, A. Riche, S. Etienne, J. Bour

Laboratoire de Technologies Industrielles, Centre de Recherche Public Henri Tudor

66 rue de Luxembourg, L-4002 Esch sur Alzette Luxembourg

Способность окрашенных полимеров выдерживать длительное воздействие солнечного света без выцветания или потери свойств определяется не только фотохимическими характеристиками красителя, но и структурой полимера и наполнителя. В настоящей работе исследовано ускоренное старение окрашенных натурального (НК) и бутадиен-стирольного (БСК) каучуков на воздухе при освещении ксеноновой лампой. Окрашенные наполненные НК и БСК при фотоокислении ведут себя по-разному. Чтобы охарактеризовать изменения полимерной матрицы при УФ-старении, фотодеградацию материалов изучали методом ИК-Фурье спектроскопии. Выцветание происходит быстрее для НК. Влияние фотоокисления на свойства материалов оценено также по образованию трещин и толщине поврежденного слоя. Методом наружной сканирующей электронной микроскопии было установлено, что глубина области деградации в НК больше, чем в БСК. В первом трещины появлялись на поверхности и росли вглубь образца, тогда как во втором трещины были маленькими, и они не образовывали сплошной сетки.

ВВЕДЕНИЕ

Под действием агрессивной окружающей среды (химические реагенты, высокая температура, УФ-излучение) свойства и внешний вид окрашенных полимерных материалов могут ухудшаться во времени. Способность таких материалов выдерживать длительное воздействие солнечного света без выцветания или потери свойств определяется не только фотохимическими характеристиками самого красителя, но и структурой полимера и наполнителя. С одной стороны, инициированное светом выцветание красителя в присутствии воздуха обычно происходит вследствие его окисления, в котором участвуют свободные радикалы, синглетный кислород и пероксид-ионы [1, 2]. С другой стороны, деградация собственно полимера приводит к ухудшению свойств его поверхности и материала в целом [3]. Исследования показали, что влияние наполнителя на степень фотодеструкции материала сильно зависит от комбинации полимера и наполнителя [4–7].

Деструкции полимерных композитов посвящено множество работ, но лишь малая часть из них касается фотоокисления окрашенных полимеров. Важность проблемы определения их устойчивости к окружающей среде обусловлена

все более широким использованием таких материалов. Введение красителей в наполненные полимеры приводит к множеству последствий [8]. Красители влияют на физические свойства полимерных композитов и их устойчивость к деградации. НК и БСК подвержены деградации из-за наличия двойных связей в основной цепи [9, 10].

Цель настоящей работы – анализ поведения окрашенных НК и БСК, наполненных TiO_2 и ZnO , при фотоокислении УФ-облучением. После непрерывного воздействия УФ-радиации на воздухе в течение 7 суток механические и химические свойства указанных материалов изменялись в различной степени. Для выяснения влияния каждого из компонентов исследованных материалов на процессы фотоокисления использовали измерения концентрации карбонильных групп методом ИК-Фурье спектроскопии, изучали изменения спектров УФ-поглощения, а также наблюдали за образованием трещин методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Окрашенные композиты на основе каучуков готовили смешением полимера, красителя и технологических добавок. НК и БСК типа 1502 – продукты компании “Bayer”:

E-mail: david.ruch@tudor.lu (David Ruch).

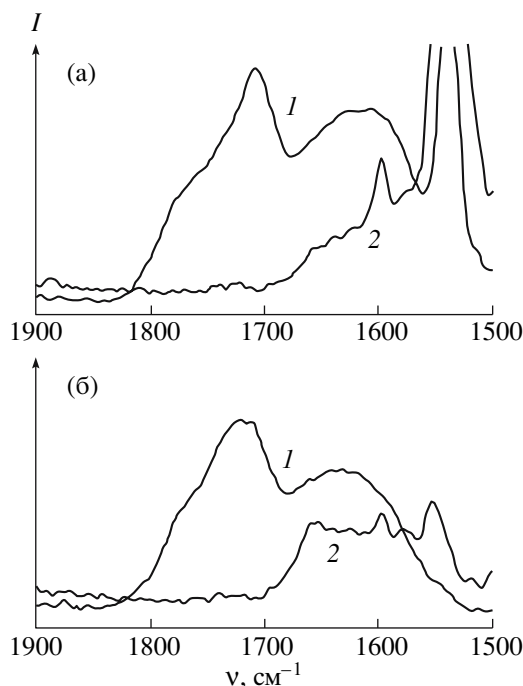


Рис. 1. ИК-Фурье спектр до (1) и после (2) УФ-облучения для БСК (а) и НК (б).

До облучения образцов на обоих спектрах наблюдаются две области поглощения: между 200 и 350 нм и около 500 нм. Первую из них приписывают хромофорам полимерной матрицы и ароматическим кольцам красителя, вторую – азофрагментам красителя [12]. После облучения в обоих материалах появляется новая область поглощения вблизи 610 нм, а в образце БСК – также около 390 нм. Указанные полосы поглощения могут быть связаны с переходами в молекулах продуктов фотоокисления, содержащих сопряженные системы $-C=CH-CH=O$ и связи $C=O$ соответственно.

Основным эффектом УФ-облучения БСК и НК является неодинаковое уменьшение поглощения вблизи 500 нм. За это отвечает фотоокисление азобензольных групп в составе красителя. Диапазон длины волн свидетельствует о том, что наиболее подвержена окислительным реакциям связь $-N=N-$ [12–14]. Более резкое уменьшение поглощения наблюдается для окрашенного НК; в образцах БСК оно значительно менее выражено. Такое увеличение фотостабильности может возникать из-за наличия ароматических колец в БСК [1].

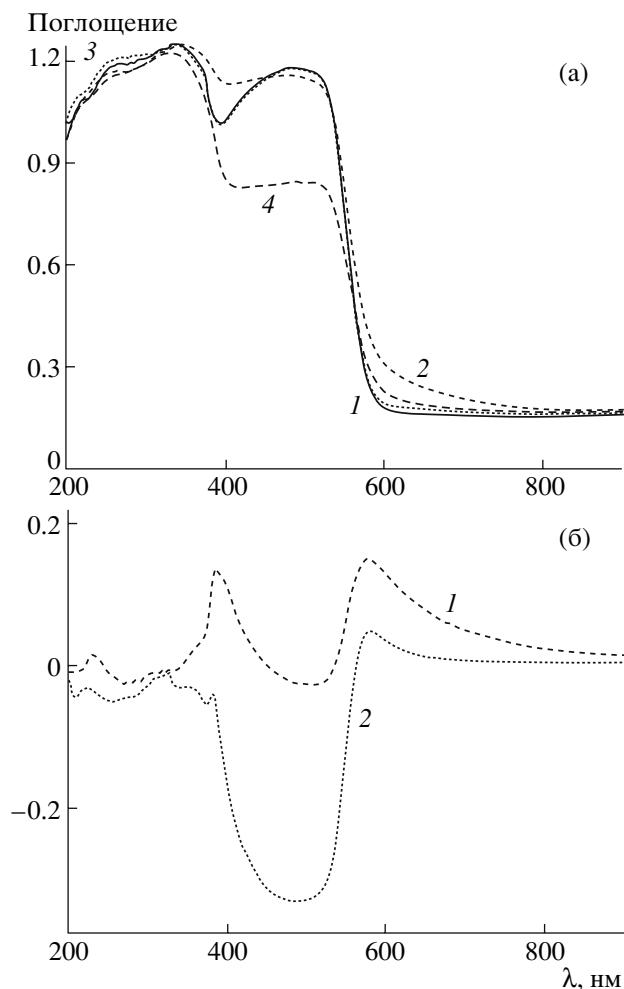


Рис. 2. УФ-спектр поглощения до (1, 3) и после 168 ч УФ-облучения (2, 4) для БСК (1, 2) и НК (3, 4) (а), а также разностные спектры образцов до и после УФ-облучения для БСК (1) и НК (2) (б).

Результаты СЭМ

Метод СЭМ позволяет исследовать непроводящие образцы без нанесения проводящего покрытия, что дает возможность изучать появление и развитие трещин на поверхности материала и их влияние на процесс фотоокисления.

На рис. 3 показано полученное с большим увеличением изображение поперечных сечений образцов НК и БСК. На обоих снимках видна область, в которой развивается деградация материала. На правой стороне образцов после 7 суток облучения появились поверхностные трещины. На левой стороне явных признаков разрушения не наблюдается.

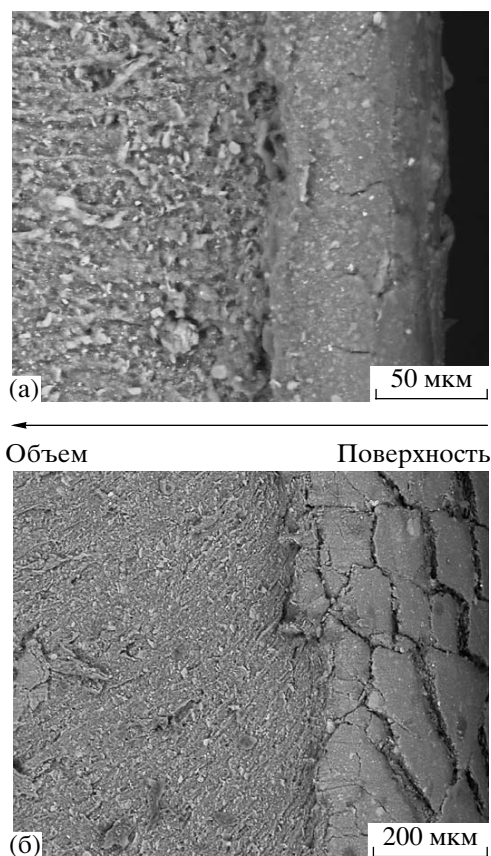


Рис. 3. Фотографии поперечных сечений образцов, полученные методом СЭМ после УФ-облучения, для БСК (а) и НК (б).

Сравнивая полученные изображения, можно отметить существенную разницу между ними. Так, толщина поврежденного материала в образце НК гораздо больше (~200 мкм), чем в БСК (~50 мкм). Метиленовые группы в НК при деградации материала образуют третичные гидропероксиды с последующим разрывом цепей макромолекул. В БСК концентрация гидропероксидов ниже, и они быстро распадаются на гидроксилы и карбонильные группы с присоединением к молекулярным цепям. Поэтому проницаемость НК для кислорода выше и он легче проникает вглубь образца.

Кроме того, в НК трещины возникают на поверхности и растут внутрь образца до некоторой глубины, так что образуется четкая граница между поврежденным и неповрежденным материалом. В образце БСК трещины меньше, и они не образуют непрерывной сетки. Такие же два типа трещин также наблюдали авторы работы [11] при изучении усталостного поведения эластоме-

ров, а также при исследовании фотоокисления толстых образцов ПП [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При старении окрашенных НК и БСК под действием УФ-излучения в них происходят химические реакции. Изучение продуктов фотодеградации методом ИК-Фурье спектроскопии показало изменение спектров поглощения карбонильных групп, характеризующее процессы, происходящие в полимерной матрице. Одновременно наблюдали выцветание окраски, более явно выраженное для НК, чем для БСК. Стабильность последнего можно объяснить наличием ароматических колец в структуре полимерной цепи.

Механическое поведение окрашенных НК и БСК при фотоокислении также различно. Толщина поврежденного слоя по результатам СЭМ в НК гораздо больше (~200 мкм), чем в БСК (~50 мкм). Диффузия кислорода вглубь образца НК также происходит быстрее.

Для лучшего понимания процессов старения методом СЭМ изучали, как происходит развитие трещин. В образце НК трещины возникают на поверхности и растут внутрь образца до некоторой глубины, формируя четкую границу между поврежденным и неповрежденным материалом. В образце БСК трещины меньше, и они не образуют непрерывную сетку. Помимо этого была возможна сегрегация Zn и Ti в приповерхностных слоях, ведущая к дополнительной концентрации напряжений. Все упомянутые факторы могут объяснить различия поведения наполненных окрашенных НК и БСК при старении под действием УФ-облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oda H. // *Dyes and Pigments*. 2001. V. 48. P. 233.
2. Layer R.W. // *Rub. Chem. Technol.* 1966. V. 39. P. 1584.
3. Davis A., Sims D. *Weathering of Polymers*. Barking: Appl. Sci., 1983.
4. Allen N.S., Katami H. // *Polym. Degr. Stab.* 1996. V. 52. P. 311.
5. Zhao X., Li Z., Chen Y., Shi L., Zhu Y. // *J. Molec. Catal., Chem.* 2007. V. 268. P. 101.
6. Kotek J., Kelnar I., Baldrian J., Raab M. // *Eur. Polym. J.* 2004. V. 40. P. 2731.

7. *Dos Santos K.A.M., Suarez P.A.Z., Rubim J.C.* // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. P. 34.
8. *Hihara T., Okada Y., Morita Z.* // Dyes and Pigments. 2006. V. 69. P. 151.
9. *Piton M., Rivaton A.* // Polym. Degrad. Stab. 1996. V. 53. P. 343.
10. *Gonon L., Gardette J.L.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 1669.
11. *Hainsworth S.V.* // Polym. Testing. 2007. V. 26. P. 60.
12. *Mahmoodi N.M., Arami M., Limaee N.Y., Tabrizi N.S.* // Chem. Eng J. 2005. V. 112. P. 191.
13. *Sun Z., Chen Y., Ke Q., Yang Y., Yuan J.* // J. Photochem. Photobiol., Chem. 2002. V. 149. P. 169.
14. *Li J., Chen C., Zhao J., Zhu H., Orthman J.* // Appl. Catal., Environment. 2002. V. 37. P. 331.
15. *Yakimets I., Lai D., Guigon M.* // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 86. P. 59.

Photooxidation of Dyed Styrene–Butadiene and Natural Rubbers

D. Ruch, C. Becker, A. Riche, S. Etienne, and J. Bour

*Laboratoire de Technologies Industrielles, Centre de Recherche Public Henri Tudor,
66 rue de Luxembourg, L-4002 Esch sur Alzette, Luxembourg
e-mail: david.ruch@tudor.lu (David Ruch).*

Abstract—Dyed natural rubber (NR) and styrene–butadiene rubber (SBR) designed for outdoor applications were exposed to accelerated artificial aging in xenon light. The aging results in the deterioration of the properties of the exposed surface material. The ability of dyed polymers to withstand prolonged sunlight exposure without fading or undergoing any physical deterioration is largely determined not only by the photochemical characteristics of the absorbing dyestuff itself but also by the polymer structure and fillers. Results indicate that dyed filled NR and SBR samples behave differently during photooxidation. The photodegradation products were observed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to characterize the changes occurring in the polymer matrix during UV aging. The fading of the dyed polymers was found to be promoted in the NR sample. Moreover, the effects of photooxidation on the dyed SBR and NR materials were assessed by the formation of cracks and the thickness of the degraded area. The degradation thickness is more important for the NR sample than for the SBR one according to environmental scanning electron microscopy (ESEM) observations. For the NR sample, cracks appear initially at the surface and then grow through the thickness of the specimen, while for the SBR sample cracks are small and discontinuous.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 6, с. 1086–1091

УДК 541.64:547(315.2+322)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА НА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕЙ *транс*-РЕГУЛИРУЮЩЕЙ НЕОДИМ-МАГНИЕВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА¹

© 2008 г. Ю. Б. Монаков, Н. В. Дувакина, И. А. Ионова

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 26.03.2007 г.

Принята в печать 10.01.2008 г.

Изучена полимеризация бутадиена в толуоле под действием каталитической системы $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ (ТБФ – трибутилфосфат) в присутствии четыреххлористого углерода. Процесс полимеризации является нестационарным с медленным иницированием. Добавка четыреххлористого углерода способствует увеличению каталитической активности системы. Продукты полимеризации имеют невысокие ММ и полидисперсность. Содержание 1,4-*транс*-звеньев в полимере составляет 95%.

Известно, что *цис*-регулирующие лантанидные каталитические системы, содержащие алюминийорганические соединения, проявляют высокую активность при полимеризации бутадиена и изопрена [1–3]. На таких катализаторах образуются полимеры с высокой ММ. При замене алюминийорганического соединения (триизобутилалюминия) в составе галогенсодержащего лантанидного катализатора на магнийорганическое $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ происходит резкое снижение его активности. Продолжительность полимеризации при 20°C составляет 1 сутки и более [4, 5]. Кинетические параметры полимеризации бутадиена на неодим-магниево-каталитической системе при 20°C свидетельствуют о том, что константа скорости реакции роста полимерной цепи мала, как и концентрация активных центров, и имеет место значительный вклад магнийоргани-

ческого компонента в реакцию ограничения роста цепи [5]. ММ продуктов полимеризации невысокая. Повышение температуры полимеризации способствует увеличению константы скорости реакции роста цепи и числа активных центров в 4–4.5 раза [6]. Из литературы известно [7], что повысить активность лантанидных каталитических систем можно также введением различных добавок.

Цель данной работы – изучение влияния добавки четыреххлористого углерода на каталитическое действие неодим-магниевого катализатора при полимеризации бутадиена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию бутадиена проводили в стеклянных ампулах на каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ (ТБФ – трибутилфосфат) в толуоле при комнатной и повышенной температурах. Подготовку растворителя и мономера, проведение полимеризации осуществ-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

ляли в условиях, принятых при работе с металлоорганическими соединениями. Катализатор вводили в толуольный раствор бутадиена методами *in situ* (добавляя в раствор бутадиена последовательно четыреххлористый углерод, магнийорганическое соединение и трибутилфосфатный комплекс хлорида неодима) или отдельно сформированным. В последнем случае для приготовления катализатора сначала проводили предварительное взаимодействие четыреххлористого углерода с магнийорганическим соединением при мольном отношении $\text{CCl}_4 : \text{Mg} = 0.45$ аналогично работе [8] при 60°C и перемешивании в течение 1–2 ч. Затем при комнатной температуре продукт взаимодействия смешивали с $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}$, небольшим количеством мономера (бутадиена) и оставляли на 2–24 ч. Полимеризационная смесь объемом 5 мл состояла из 0.70 г бутадиена в толуоле и раствора катализатора, добавленного в таком количестве, чтобы концентрация по неодимовому катализатору составляла 1.2×10^{-3} моль/л и мольным отношением компонентов в нем $\text{Nd} : \text{Mg} : \text{Cl} : \text{M} = 1 : 4.4 : 2 : 6$. В этом случае концентрация полученного раствора по бутадиену 2.57 моль/л. По истечении времени полимеризации продукт высаждали в метанол, содержащий 1% стабилизатора (ионола). За время полимеризации, равное 120 мин, выход полимера составил 0.26 г (37%). ММ и полидисперсность полученных образцов полибутадиена определяли на гельхроматографе “Waters” Alliance GPS 2000 при 30°C , элюент толуол. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости выхода полимера от концентрации четыреххлористого углерода в процессе полимеризации бутадиена *in situ* и на отдельно сформированном неодим-магнийево катализаторе за время полимеризации 24 ч при 21°C . На обеих кривых наблюдается область экстремального выхода полимера. Так как особенностью магнийорганических соединений является их способность к образованию ассоциатов, а хлорсодержащие соединения, как известно [9], могут частично разрушать последние, наблюдаемое на графике сложное влияние концентрации четыреххлористого углерода на выход полимера при полимеризации на неодим-магнийевой каталитической системе, по-видимому, связано с

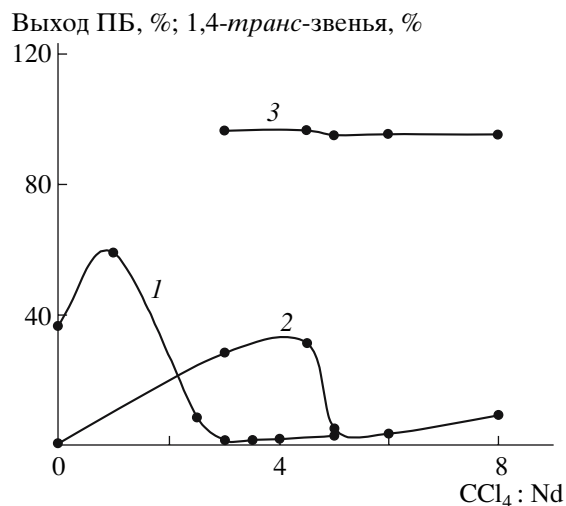


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от мольного отношения $\text{CCl}_4 : \text{Nd}$ в процессе полимеризации бутадиена *in situ* (1) и зависимость выхода (2) и содержания 1,4-транс-звеньев, там же, но в полибутадиене (3) от мольного отношения $\text{CCl}_4 : \text{Nd}$ при полимеризации на отдельно сформированном катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$. $[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 1.5$ (1) и 1.45 моль/л (2), мольное отношение $\text{Mg} : \text{Nd} = 11$ (1) и 7.5 (2); $\text{M} : \text{Nd} = 10$. Продолжительность полимеризации в толуоле 24 ч при 21°C .

присутствием ассоциатов в каталитической системе. До точки экстремума, вероятно, происходит разрушение ассоциатов под действием четыреххлористого углерода, поскольку на графике наблюдается рост выхода полибутадиена, тогда как за точкой экстремума разрушение ассоциатов прекращается, выход полимера резко понижается, так как на ассоциированном катализаторе полимеризация затруднена. В каталитической системе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ} - \text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ присутствует также MgCl_2 , который по мере накопления его в полимеризационной системе за счет взаимодействия магнийорганического сокатализатора с добавкой четыреххлористого углерода может влиять на выход полимера, выполняя роль носителя. На графике это влияние заметно при высоких мольных отношениях $\text{CCl}_4 : \text{Nd} > 3$ (кривая 1) и > 5 (кривая 2). В данном случае видно, что выход полимера несколько возрастает. Наблюдается также некоторый сдвиг кривой 2 относительно кривой 1 в сторону более высоких концентраций четыреххлористого углерода. Это объясняется тем, что при полимеризации *in situ* (кривая 1) компоненты катализатора вводили последовательно,

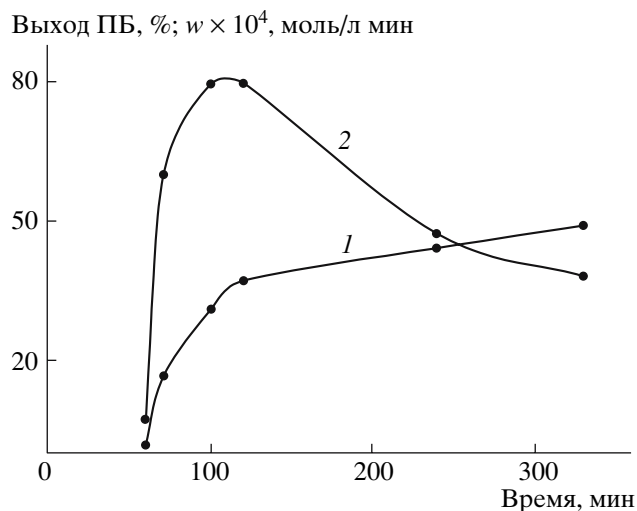


Рис. 2. Зависимости выхода полимера (1) и скорости полимеризации бутадиена (2) от времени на отдельно сформированном катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i-\text{C}_8\text{H}_{17})-\text{M}-\text{CCl}_4$. $[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 2.57$ моль/л, мольные отношения $\text{Mg} : \text{Nd} = 4.4$, $\text{M} : \text{Nd} = 6$, $\text{CCl}_4 : \text{Nd} = 2$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$.

без предварительного взаимодействия между четыреххлористым углеродом и магнийорганическим соединением. Отдельно приготовленный катализатор готовили с предварительным взаимодействием магнийсодержащего сокатализатора с четыреххлористым углеродом при 60°C . В таком случае, по-видимому, более полно протекала реакция между этими компонентами, затрачено больше четыреххлористого углерода и выделено больше MgCl_2 по сравнению с полимеризацией *in situ*.

При полимеризации *in situ* в присутствии четыреххлористого углерода выход полибутадиена в точке экстремума в 2 раза превышает выход продукта, полученного без добавки четыреххлористого углерода. В процессе полимеризации бутадиена на отдельно сформированном катализаторе без добавки четыреххлористого углерода выход полимера составлял всего лишь 0.6%, тогда как в его присутствии – 31.3% (точка экстремума). Итак, четыреххлористый углерод, находящийся в составе лантанидной каталитической системы, способствует возрастанию ее каталитической активности, и неактивная сформированная отдельно неодим-магниевого каталитическая система становится каталитически активной в его присутствии при полимеризации бутадиена.

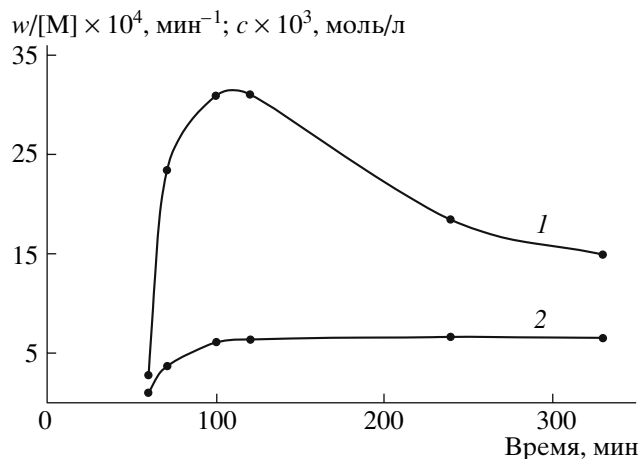


Рис. 3. Зависимость изменения приведенной скорости полимеризации бутадиена $w/[\text{M}]$ (1) и мольной концентрации c полимерных цепей (2) от времени на отдельно сформированном катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i-\text{C}_8\text{H}_{17})-\text{M}-\text{CCl}_4$. $[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 2.57$ моль/л, мольные отношения $\text{Mg} : \text{Nd} = 4.4$, $\text{M} : \text{Nd} = 6$, $\text{CCl}_4 : \text{Nd} = 2$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$.

Добавка четыреххлористого углерода не влияет на *транс*-регулирующую способность неодим-магниевого катализатора. Содержание 1,4-*транс*-звеньев в полибутадиене в изученном диапазоне мольных отношений $\text{CCl}_4 : \text{Nd}$ составляет 95% (рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости выхода полимера и скорости полимеризации бутадиена от времени на отдельно сформированном неодим-магниевого катализаторе в присутствии добавки четыреххлористого углерода. Ход кривой, характеризующей изменение скорости от продолжительности полимеризации, указывает на то, что процесс протекает с медленным иницированием и дезактивацией активных центров [10].

Временные зависимости изменения приведенной скорости полимеризации бутадиена $w/[\text{M}]$ и концентрации полимерных цепей приведены на рис. 3. Видно, что в начальный период полимеризации (30–120 мин) наблюдается симбатная зависимость приведенной скорости полимеризации и концентрации полимерных цепей от времени. По-видимому, в этом случае повышение скорости связано с увеличением концентрации активных центров, а возрастание числа полимерных цепей во времени свидетельствует о том, что имеют место реакции передачи цепи. При дальнейшем уве-

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации бутадиена на отдельно сформированном неодим-магниевом катализаторе с добавкой четыреххлористого углерода ($[Nd] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M] = 2.57$ моль/л, мольные отношения $Mg : Nd = 4.4$, $M : Nd = 6$, $CCl_4 : Nd = 2$, толуол, $T = 60^\circ C$)

Способ приготовления катализатора	$[Nd]_{\text{ак}},$ % от $[NdCl_3 \cdot 3ТБФ]$	$k_p \times 10^2,$ моль ^{-3/2} мин ⁻¹	$k_{Mg}^o \times 10^2,$ моль ^{-3/2} мин ⁻¹	$k_{Mg}^o / k_p \times 10^2$
Отдельно с добавкой CCl_4	13	45	39	87
In situ [6]	12	62	108	174

личении продолжительности полимеризации (больше 120 мин) число полимерных цепей остается постоянным, тогда как приведенная скорость снижается после достижения ею максимального значения. Можно предположить, что в интервале времен 120–330 мин происходит гибель активных центров. Ход кривых, характеризующих изменение мольной концентрации цепей от времени и средней степени полимеризации P_n от выхода, свидетельствует о том, что полимеризация на неодим-магниевой каталитической системе с участием добавки четыреххлористого углерода является нестационарной и протекает с медленным иницированием [11].

При изучении зависимостей выхода полибутадиена от содержания мономера и катализатора в системе показано, что выход полимера сначала увеличивается с ростом концентрации мономера до 0.9 моль/л, а затем не меняется; наблюдается сложная зависимость выхода от концентрации катализатора.

Порядок реакции по мономеру и катализатору вычисляли из логарифмических зависимостей скорости полимеризации от концентрации мономера (катализатора), используя начальные прямолинейные участки кривых: $n_m = 2$, $n_{\text{кат}} = 0.5$. Ранее предполагалось, что *транс*-полимеризацию диенов активирует алкильное соединение лантанида LnR_3 , образующееся в результате полной замены хлорид-ионов на углеводородные радикалы в ходе взаимодействия исходных компонентов каталитической системы $NdCl_3 \cdot 3ТБФ$ и $Mg(C_4H_9)(i-C_8H_{17})$ [4]. Если это так, то на каждом активном центре происходит одновременный рост трех полимерных цепей, что согласуется с определенным вторым порядком реакции по мономеру. Вычисленный дробный порядок реакции по катализатору, равный 0.5, свидетельствует о наличии ассоциатов в системе [10, 11]. В данном случае активные центры ассоциируют в неактивные димеры. Ас-

социаты магнийорганического соединения, вероятно, настолько прочны, что не распадаются полностью при температуре полимеризации $60^\circ C$ и присутствии четыреххлористого углерода. С учетом порядков реакции по мономеру и катализатору выражение для скорости полимеризации бутадиена на неодим-магниевом катализаторе имеет вид

$$w = k_p [M]^2 [Nd]^{0.5}, \quad (1)$$

где k_p – константа скорости реакции роста цепи, $[M]$ и $[Nd]$ – концентрации мономера и катализатора.

Константу скорости реакции роста полимерной цепи определяли из формулы (1), а концентрацию активных центров и константу скорости ограничения роста цепи на магнийорганическом соединении – по выражению [11]

$$1/P_n = [Nd]_{\text{ак}}/U_t + k_{Mg}^o [Mg]/(k_p [M]), \quad (2)$$

где $[Nd]_{\text{ак}}$ и $[Mg]$ – концентрация активных центров и магнийорганического соединения, k_{Mg}^o – константа скорости реакции ограничения цепи на магнийорганическом соединении, U_t – конверсия мономера за время t .

В табл. 1 приведены рассчитанные значения кинетических параметров процесса полимеризации бутадиена на отдельно сформированном неодим-магниевом катализаторе с добавкой четыреххлористого углерода при температуре полимеризации $60^\circ C$. Для сравнения здесь же даны значения кинетических параметров, полученных в процессе полимеризации *in situ* при той же температуре. Из таблицы следует, что на отдельно сформированном лантанидном катализаторе в присутствии добавки CCl_4 образуется практически такое же количество активных центров, как и при полимеризации методом *in situ*, значение кон-

Таблица 2. ММ и полидисперсность образцов полибутадиена, полученных в процессе полимеризации на отдельно сформированном катализаторе $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})-\text{M}-\text{CCl}_4$ ($[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 2.57$ моль/л, мольные отношения $\text{Mg} : \text{Nd} = 4.4$, $\text{M} : \text{Nd} = 6$, $\text{CCl}_4 : \text{Nd} = 2$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$)

Время полимеризации, мин	Выход полибутадиена, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
60	2	2.4	3.2	1.3
71	17	6.3	8.5	1.4
100	31	7.0	10.4	1.5
120	37	7.9	11.3	1.5
240	44	9.7	14.7	1.5
330	49	10.5	17.0	1.6

Таблица 3. ММ и полидисперсность образцов полибутадиена, полученных в процессе полимеризации на $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ in situ ($[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{M}] = 3.16$ моль/л, мольное отношение $\text{Mg} : \text{Nd} = 4.4$, толуол, $T = 60^\circ\text{C}$)

Выход ПБ, %	Время полимеризации, мин	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
18	22	5.3	6.8	1.3
32	42	7.4	9.8	1.3
40	60	8.6	11.5	1.3
55	82	11.2	15.5	1.4
63	120	10.6	16.8	1.6
74	180	12.1	19.3	1.6
84	270	12.2	19.2	1.6

станты скорости реакции роста цепи несколько ниже, тогда как в этом случае абсолютная и относительная скорости ограничения роста цепи в 2–3 раза ниже, что, по-видимому, связано с особенностью структуры неодим-магниевого активного центра.

Значения M_n , M_w и M_w/M_n образцов полибутадиена, полученных в процессе полимеризации бутадиена in situ и на отдельно сформированном неодим-магниевого катализаторе при 60°C , приведены в табл. 2 и 3. Видно, что способ формирования катализатора практически не влияет на ММ

полибутадиена. В изученном диапазоне конверсий в обоих случаях полимеры имеют невысокие значения M_w и M_n и низкую полидисперсность.

Как отмечалось, добавка четыреххлористого углерода в систему не влияет на *транс*-регулирующую способность неодим-магниевого катализатора. В данном случае можно предположить, что в результате взаимодействия четыреххлористого углерода с магниорганическим соединением выделяется MgCl_2 , который, вероятно, выполняет функцию носителя и не влияет на формирование активного центра.

Таким образом, полимеризация бутадиена на неодим-магниевого каталитической системе в присутствии четыреххлористого углерода является нестационарным процессом с медленным иницированием. Добавка четыреххлористого углерода способствует увеличению каталитической активности системы независимо от способа формирования катализатора. Процесс сопровождается значительным вкладом магниорганического компонента в реакцию ограничения роста цепи. Продукты полимеризации имеют невысокие ММ и полидисперсность, и в полимерах сохраняется высокое (95%) содержание 1,4-*транс*-звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тинякова Е.И., Яковлев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 8. С. 1363.
2. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Сабиров З.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1680.
3. Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Сабиров З.М., Толстиков Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 467.
4. Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Сабиров З.М., Глуховской В.С., Литвин Ю. А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 163.
5. Дувакина Н.В., Монаков Ю.Б. // Вестн. Башкирского ун-та. 2006. № 2. С. 43.
6. Монаков Ю.Б., Дувакина Н.В., Ионова И.А. // Вестн. Башкирского ун-та. 2007. № 2. С. 20.
7. Jenkins D.K. // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 147.

8. Кормер В.А., Бубнова С.В., Дроздов Б.Т., Шелохнева Л.Ф., Ковалев Н.Х. Пат. 2206577 Россия. 2003.
9. Монаков Ю.Б., Марина Н.Г., Дувакина Н.В., Золотарев В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 787.
10. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
11. Берлин А.А., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.

Polymerization of Butadiene with a Halogen-Containing *trans*-Regulating Neodymium–Magnesium Catalytic System in the Presence of Carbon Tetrachloride

Yu. B. Monakov, N. V. Duvakina, and I. A. Ionova

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia
e-mail: monakov@anrb.ru*

Abstract—The polymerization of butadiene in toluene initiated by the $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}-\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_8\text{H}_{17})$ (TBP is tributyl phosphate) catalytic system has been studied. It has been shown that the polymerization reaction under study is a nonstationary slowly initiated process. The addition of carbon tetrachloride promotes an increase in the catalytic activity of the system. The products of polymerization have low molecular masses and polydispersity indexes. The content of 1,4-*trans*-units in the polymer is as high as 95%.

УДК 541.64:542.952:547.361

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ¹

© 2008 г. А. И. Воробьева*, Д. Р. Сагитова**, И. Р. Алеев*, В. П. Володина*, Ю. А. Прочухан*, Ю. Б. Монаков*, **

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Уфимская государственная академия экономики и сервиса
450078 Уфа, ул. Чернышевского, 145

Поступила в редакцию 13.04.2007 г.

Принята в печать 15.10.2007 г.

Сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с винилацетатом в среде ДМСО, метанола и смеси метанол–вода в соотношении 70 : 30 мол. % в присутствии радикальных инициаторов протекает с образованием статистических сополимеров. Природа растворителя существенно влияет на относительную активность указанных мономеров. N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид обладает большей реакционной способностью по сравнению с винилацетатом. Исследованы кинетические закономерности реакций, установлена структура и изучены некоторые свойства сополимеров.

Расширение областей применения синтетических полифункциональных, и особенно водорастворимых, полимеров в различных отраслях науки и техники стимулирует все больший интерес к проблемам синтеза этого класса полимеров. Ряд полифункциональных полимеров, обладающих ценными в практическом отношении свойствами, получен сополимеризацией N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (АМАХ) с мономерами, содержащими различные функциональные группы [1–4]. Значительный интерес, на наш взгляд, могут представлять сополимеры АМАХ с винилацетатом (ВА). Известно, что сополимеры на основе ВА обладают высокой эластичностью, адгезией к различным материалам (коже, тканям, дереву, бумаге, стеклу и т.д.), хорошей светостойкостью; они также способны легко вступать в различные полимераналогичные превращения [5]. Сополимеры АМАХ с ВА могут представлять интерес в производстве клеев, кож в качестве додубливающих и наполняющих реагентов, в биотехнологии и т.д.

В настоящей работе приведены результаты исследований радикальной сополимеризации АМАХ с ВА в среде растворителей различной природы, а также некоторых свойств полученных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АМАХ (M₁) получали из диметиламина и хлористого аллила по методике [6]. Чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и методом ЯМР ¹³C.

Винилацетат квалификации х.ч. очищали от стабилизатора четырехкратной промывкой 7%-ным водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли. Для сополимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 73^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.3958$.

Инициатор (ДАК) и растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Сополимеризацию АМАХ с ВА проводили в вакууме в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).

(не более 8%) гравиметрическим методом. При достижении нужной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в ацетон. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением из метанольного раствора в ацетон (метанол : ацетон = ~1 : 2) при содержании АМАХ в исходной смеси 30 мол. % и более, в серный эфир – при содержании АМАХ менее 30 мол. %. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Состав сополимеров определяли по результатам элементного анализа. Значения эффективных констант сополимеризации на начальных степенях превращения рассчитывали методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша, на глубоких – использовали аналитический метод Езриелева–Брохиной–Роскина [7]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелюде, 0.5 N водный раствор NaCl, $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$).

УФ-спектрометрические исследования проводили на спектрометре “Shimadzu UV-VIS-NIR 3100” в растворе метанола (содержание основного вещества 99.93%) в области 190–700 нм, толщина кюветы 0.2 см. Образование комплексов изучали по отклонению от аддитивности разности оптической плотности раствора смеси мономеров и сумм оптических плотностей растворов каждого из сомономеров при тех же концентрациях.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре фирмы “Bruker AM-300” с рабочей частотой 75.5 МГц с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. Растворитель CD_3OD , внутренний стандарт тетраметилсилан.

Термомеханические испытания проводили на порошкообразных образцах, спрессованных в таблетки; давление прессования 185 МПа, время прессования 5 мин. Измерения осуществляли методом постоянного нагружения образцов при равномерном подъеме температуры со скоростью 2.5 град/мин. Дериватографические измерения выполняли в атмосфере воздуха на дериватографе Q-1000 фирмы MOM при скорости нагревания 5 град/мин.

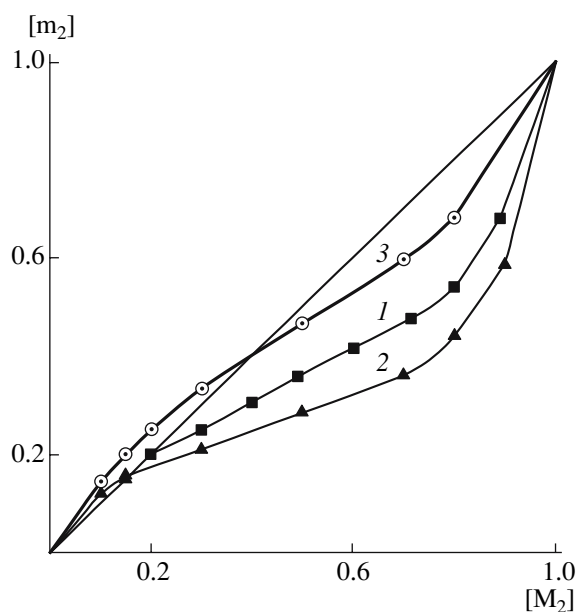


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АМАХ с ВА от состава исходной смеси мономеров. M_2 и m_2 – мольные доли ВА в исходной смеси и в сополимере соответственно. $T = 70^\circ\text{C}$. 1 – ДМСО, $[M_1 + M_2] = 3.05$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 2.25 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – метанол, $[M_1 + M_2] = 3.50$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 1.70 \times 10^{-2}$ моль/л; 3 – смесь метанол–вода (70 : 30), $[M_1 + M_2] = 3.17$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 2.73 \times 10^{-2}$ моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сополимеризации полярных мономеров характерным является влияние природы растворителя на величину относительной активности мономеров. В связи с этим сополимеризацию АМАХ с ВА изучали в среде растворителей различной природы (ДМСО, метанол и смесь метанол–вода). На рис. 1 видно, что сополимеры независимо от природы растворителя имеют статистическое распределение мономерных звеньев в макромолекуле. В растворе ДМСО исследования проводили при содержании АМАХ не более 80 мол. % ввиду ограниченной растворимости его в реакционной среде. Значения эффективных констант сополимеризации (табл. 1) свидетельствуют о предпочтительном взаимодействии макрорадикалов с “чужим” мономером, чем со “своим”, а также о том, что АМАХ активнее ВА. Низкие величины произведения $r_1 r_2$ свидетельствуют о высокой склонности к чередованию сомономерных звеньев в макроцепи. Значения относительной активности АМАХ и ВА на глубоких степенях конверсии ($\approx 30\%$) в среде метанола, рас-

Таблица 1. Значения относительной активности мономеров и параметров Q и e при сополимеризации АМАХ (M_1) с ВА (M_2) ($T = 70^\circ\text{C}$)

Среда	r_1	r_2	$r_1 r_2$	r_1/r_2	Q_1	e_1
ДМСО	0.95 ± 0.02	0.10 ± 0.01	0.095	9.31	0.35	-1.75
Метанол*	1.27 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.076	21.17	0.60	-1.82
Метанол–вода (70 : 30)	0.57 ± 0.02	0.37 ± 0.02	0.211	1.54	0.10	-1.48
Метанол**	1.23 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.074	20.50	0.60	-1.83

Примечание. Для ВА приняты значения $Q_2 = 0.026$, $e_2 = -0.22$ [8].

* Низкая степень конверсии (5–8%).

** Глубокая степень конверсии (30%).

считанные методом Езриелева–Брохиной–Роскина, совпадают с величинами эффективных констант сополимеризации, полученных на низких степенях превращения (табл. 1).

Из приведенных (табл. 1) данных видно, что активность АМАХ в смеси метанол–вода по сравнению с ДМСО и метанолом значительно ниже, что объясняется ионизацией ионогенных групп в водной среде и наличием электростатического отталкивания между АМАХ и растущим макро-радикалом с концевым звеном АМАХ; это приводит к уменьшению константы роста цепи k_{11} . Относительная активность ВА (r_2) в растворе метанола по сравнению с ДМСО снижается, что

связано, вероятно, с наличием водородных связей между ВА и метанолом.

В исследуемых системах независимо от природы растворителя более активным сомономером является АМАХ. Полученные данные являются необычными, так как виниловые мономеры по сравнению с аллиловыми значительно более активны в реакциях радикальной полимеризации. В большинстве изученных ранее сополимеризующихся систем виниловых мономеров с АМАХ [9–11] относительная активность последнего много ниже. Одна из причин наблюдаемого специфического протекания сополимеризации АМАХ и ВА в исследуемых средах – наличие ассоциатов между ними, что было подтверждено методом УФ-спектроскопии метанольных растворов мономеров АМАХ и ВА и их смесей. Оказалось, что в УФ-спектрах смеси АМАХ с ВА появляется новая полоса с максимумом в области 235 нм, отсутствующая в спектрах сомономеров ($\lambda_{\text{max}} = 201$ и 200 нм для АМАХ и ВА в метаноле соответственно). Кроме того, не стоит оставлять без внимания то, что в реакциях сополимеризации ВА по сравнению с другими виниловыми мономерами всегда менее активен.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АМАХ с ВА на начальных степенях превращения показало, что наблюдается сложная зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси (рис. 2). При добавлении небольшого количества АМАХ к ВА скорость реакции резко падает, а при дальнейшем увеличении его содержания в исходной смеси (начиная с 10 мол. % в метаноле и 20 мол. % в

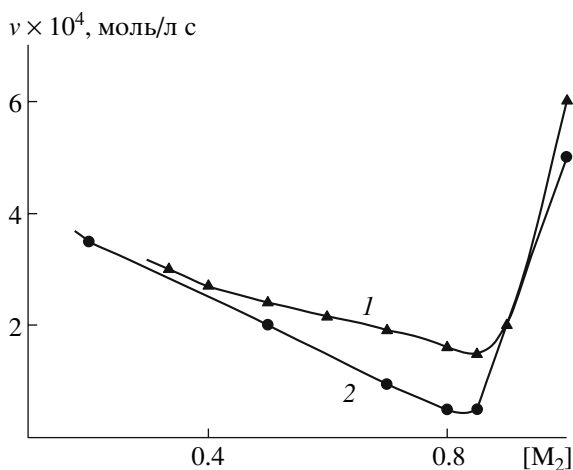
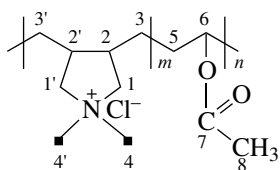


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации в системе АМАХ–ВА (M_2) от состава исходной смеси мономеров. $T = 70^\circ\text{C}$. 1 – ДМСО, $[M_1 + M_2] = 3.05$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 2.25 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – метанол, $[M_1 + M_2] = 3.50$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 1.70 \times 10^{-2}$ моль/л.

Таблица 2. Спектр ЯМР ^{13}C сополимеров АМАХ с ВАЗначения хим. сдвигов δ (м.д.) и мультиплетность сигналов атомов

C_1, C_1' (т)	C_2, C_2' (д)	C_3, C_3' (т)	C_4, C_4' (к)	C_5 (т)	C_6 (д)	C_7 (с)	C_8 (к)
$\frac{71.58}{72.30}$	$\frac{40.13}{44.94}$	$\frac{28.05}{33.99}$	$\frac{55.49}{56.12}$	32.26	74.64	172.63	21.33

Примечание. В числителе – для *цис*-стереоизомеров, в знаменателе – для *транс*-стереоизомеров. т – триплет, д – дублет, к – квадруплет, с – синглет.

ДМСО) – возрастает. Полученные данные свидетельствуют о том, что АМАХ и ВА существенно различаются по своей реакционной способности.

Известно, что ВА является малоактивным мономером, радикалы же ВА обладают высокой активностью. В данной системе высокоактивные радикалы ВА, быстро реагируя с более активным мономером АМАХ, превращаются в концевые малоактивные радикалы АМАХ, которые с низкой скоростью реагируют с малоактивными молекулами ВА. Взаимодействие растущих радикалов, оканчивающихся звеном АМАХ с молекулами АМАХ, ввиду низкой концентрации последнего в реакционной смеси также протекает с малой скоростью, в результате чего АМАХ (при низком его содержании) оказывает ингибирующее воздействие на полимеризацию ВА. Исследование сополимеризации в области более высоких концентраций АМАХ (при выбранной общей концентрации мономеров в растворе метанола, равной 3.50 моль/л, и в ДМСО – 3.05 моль/л) не представляется возможным из-за плохой растворимости мономеров.

В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации АМАХ с ВА в среде метанола ($[\text{ДАК}] = 0.8\text{--}2.2 \times 10^{-2}$ моль/л) порядок реакции по инициатору равен 0.5, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей. При определении порядка реакции по мономеру (по сумме мономеров при их эквимольном соотношении, $[\text{M}_1 + \text{M}_2] = 1.5\text{--}3.5$ моль/л) обнаружено, что наблюдается отклонение от линейной зависимости скорости реакции от концентрации мономеров – порядок реакции равен 1.5. Не-

сколько завышенное значение порядка реакции по мономеру, вероятно, связано с увеличением константы скорости реакции роста цепи в результате ассоциативных взаимодействий между мономерами. Не исключено, что определенный вклад при этом вносит высокая вязкость системы даже на начальных степенях превращения, как показано в работе [12].

Значения эффективной энергии активации сополимеризации АМАХ с ВА в растворе метанола и смеси метанол–вода (70 : 30), найденные из аррениусовской зависимости, близки и составляют 83.8 ± 2.0 и 85.4 ± 2.0 кДж/моль соответственно, что характерно для радикальной полимеризации.

Методом ЯМР ^{13}C (табл. 2) установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВА с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с формированием пирролидиниевых циклов в макроцепи, что согласуется с литературными данными [12, 13] по гомополимеризации АМАХ. На основании спектральных данных (небольшому числу сигналов, их интенсивности, количеству сигналов стыковых звеньев) можно сказать, что образующиеся сополимеры характеризуются упорядоченной структурой полимерной цепи.

Сополимеры АМАХ с ВА представляют собой белые порошки, растворимые в воде и метаноле, на низких степенях превращения – также в ДМСО, набухающие в бензоле и хлороформе (при высоком содержании звеньев ВА в сополимере). Они не растворимы в ТГФ, диоксане, ацетоне, этилацетате, из 20%-ных метанольных рас-

Таблица 3. Значения характеристической вязкости сополимеров АМАХ с ВА (0.5 N водный раствор NaCl, $T = 25 \pm 0.01^\circ\text{C}$)

Среда	Мольная доля звеньев ВА в сополимере	$[\eta]$, дл/г
ДМСО	0.25	0.41
	0.36	0.36
	0.40	0.33
Метанол	0.20	0.57
	0.27	0.50
	0.36	0.43
Метанол–вода (70 : 30)	0.20	0.34
	0.46	0.20
	0.68	0.18

Таблица 4. Термомеханические характеристики сополимеров АМАХ с ВА

Мольная доля звеньев ВА в сополимере	Температурные переходы, $^\circ\text{C}$	
	T_c	$T_{\text{тек}}$
0.15	51	128
0.20	44	106
0.36	37	86
0.60	36	86

творов (содержание ВА в сополимере 20 мол. % и более) при высыхании образуют эластичные пленки. Значения характеристической вязкости полученных сополимеров зависят от их состава (табл. 3). С увеличением содержания ВА в сополимере характеристическая вязкость уменьшается, что связано, вероятно, с высоким значением константы передачи цепи на мономер, присущей ВА.

По данным термомеханических измерений для сополимеров АМАХ с ВА характерно наличие области высокоэластического состояния (табл. 4). При этом с увеличением содержания звеньев ВА в полимерной цепи температуры стеклования и текучести понижаются. Термогравиметрический анализ показал, что температура начала интенсивного разложения сополимеров лежит в области 185°C .

Таким образом, АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВА с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи. Природа раствори-

теля существенно влияет на относительную активность мономеров. Однако во всех исследуемых системах АМАХ является более активным мономером. В реакцию сополимеризации он вступает с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиниевых структур в макроцепи.

Авторы благодарят Р.Р. Муслухова (ИОХ УНЦ РАН) за спектральные исследования полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Каранутадзе Т.М., Кириш Ю.Э., Галаев И.Ю.* А.с. 1587056 // Б.И. 1990. № 31. С. 113.
2. *Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф.* Пат. 2145978 Россия. 2000.
3. *Леплянин Г.В., Воробьева А.И., Толстиков Г.А., Зайнчковский В.И., Сороковой В.С., Черемисинов Г.А., Шахов А.Г.* Пат. 2095056 Россия. 1997.
4. *Леплянин Г.В., Толстиков Г.А., Воробьева А.И., Шурупов Е.В., Абдрашитов Я.М., Бикбаева Г.Г., Сатаева Ф.А., Козлов В.Г.* А.с. 1530631 // Б.И. 1989. № 47. С. 122.
5. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972.
6. *Narada S., Arai K.* Pat. 3585118 USA. 1971.
7. *Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
8. *Хэм Д.* // Сополимеризация / Пер. с англ. под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1971.
9. *Воробьева А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В., Гайсина Х.А., Прочухан Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 868.
10. *Wandrey Ch., Jaeger W.* // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 2. S. 100.
11. *Пархамович Е.С., Крючков В.В., Топчиев Д.А., Бояркина Н.М., Амбург Л.А.* // Тез. докл. Третьей Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1987. С. 23.
12. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
13. *Lancaster J.E., Vaccei L., Panzer H.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 549.

Copolymerization of N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium Chloride and Vinyl Acetate

A. I. Vorob'eva^a, D. R. Sagitova^b, I. R. Aleev^a, V. P. Volodina^a,
Yu. A. Prochukhan^a, and Yu. B. Monakov^{a, b}

^a Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

^b Ufa State Academy of Economics and Service,
ul. Chernyshevskogo 145, Ufa, 450078 Bashkortostan Russia
e-mail: monakov@anrb.ru

Abstract—The free-radical copolymerization of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride with vinyl acetate in DMSO, methanol, and a methanol–water (70 : 30, mol %) mixture proceeds to yield statistical copolymers. The nature of solvents significantly affects the reactivity ratios of the comonomers. N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium chloride shows a higher reactivity than vinyl acetate. The kinetic features of the processes have been investigated, and the structure and properties of the copolymers have been studied.

УДК 541.64:546.56

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ С ЛИПОСОМАМИ¹

© 2008 г. Г. Ю. Остаева*, А. А. Ярославов**,
Е. Д. Селищева*, Д. А. Давыдов**, И. М. Паписов*

*Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125319 Москва, Ленинградский пр., 64

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 10.09.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

При восстановлении ионов меди(II) в водной дисперсии положительно заряженных липосом образуются устойчивые золи комплекса наночастиц меди с поверхностью липосом. Средний размер (7 нм) и узкое распределение по размерам металлических наночастиц аналогичны тем, которые наблюдаются при формировании золь металлов в полимерных растворах. Лабильность связи наночастиц с липосомами предопределяет способность последних участвовать в конкуренции с линейным полимером (поли-N-винилпирролидоном) за связывание с наночастицами. Это выражается в независимости практически равномерного распределения наночастиц между данными конкурентами от способа получения золя в системе, включающей одновременно макромолекулы поли-N-винилпирролидона и липосомы. Равномерность распределения указывает на примерно одинаковую устойчивость комплексов наночастиц меди с обоими конкурентами. Замещение липосом на макромолекулы поли-N-винилпирролидона в защитных экранах наночастиц сопровождается отрывом последних от поверхности, что позволяет измерять их размеры и распределение по размерам в случае, когда такое измерение невозможно из-за высокой плотности наночастиц на поверхности липосом.

В настоящее время интерес к синтезу и свойствам наночастиц металлов неуклонно возрастает, что обусловлено их уникальными свойствами и возможностями. В работах [1–6] было показано, что при восстановлении ионов меди в полимерных растворах образуются устойчивые коллоидные дисперсии с узкими распределениями по размерам и средним диаметром металлических частиц 4–10 нм в зависимости от строения полимера и условий реакции.

В работах [1–3] изучены золи меди, полученные в присутствии линейных полимеров (поли-N-винилпирролидона (ПВП) и поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата).

Исследовано формирование наночастиц меди в мицеллярных водных растворах амфифильных полимеров полиэтиленгликоля или поли-N-ви-

нилпирролидона, включающих гидрофобные блоки – остатки стеариновой либо лауриловой кислот [4, 5].

Было показано [6], что амфифильные мицеллообразующие полимеры блочного строения способны участвовать в конкуренции с линейными полимерами за связывание с наночастицами.

Разработан подход к оценке термодинамической устойчивости комплексов амфифильный полимер–наночастица, базирующийся на реакциях узнавания и замещения в системах, включающих наночастицы и два полимера – линейный и амфифильный мицеллообразующий полимер.

В настоящей работе исследована возможность получения наночастиц меди в суспензии бислойных везикул, сформированных из смеси цвиттер-ионного (электронейтрального) липида и синтетического катионного поверхностно-активного вещества. Ожидалось, что фиксация растущих наночастиц на поверхности катионной везикулы позволит контролировать их размер и повысит

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32025).

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

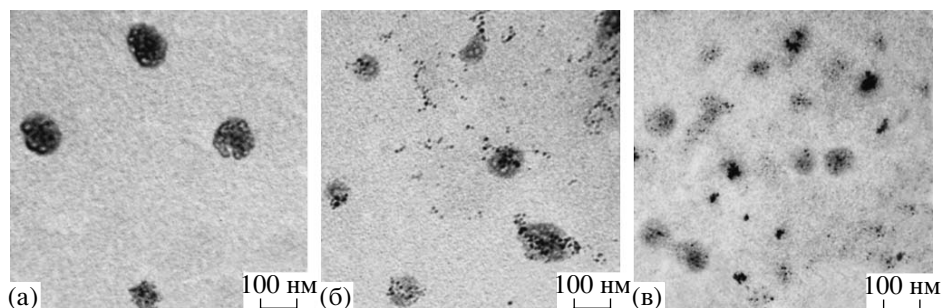


Рис. 1. Электронные микрофотографии наночастиц меди, полученных в водных растворах липосом (а), в смеси предварительно полученных в растворе липосом наночастиц и добавленного ПВП (б) и образца, полученного после добавления липосом к готовому золю, сформированному в водном растворе ПВП (в).

агрегативную стабильность наночастиц. Такой подход представляет интерес с точки зрения получения модифицированных наночастицами металла везикул для создания систем направленного транспорта и высвобождения биологически активных (лекарственных) веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., ПВП с $M_n = 6 \times 10^4$ (“Loba”, Австрия), дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) (“Sigma”, США) и дицетилдиметиламмоний бромид (ДЦДМАБ) (“Sigma”, США) использовали без дополнительной очистки. Гидразинборан с температурой плавления 61°C , применяемый в качестве восстановителя [7], дополнительной очистке не подвергали.

Твердые положительно заряженные липосомы формировали из смеси ДПФХ и ДЦДМАБ по методике [8]. Мольное соотношение ДПФХ : ДЦДМАБ = 70 : 30. В каждом эксперименте использовали свежеприготовленные везикулы.

Восстановление ионов металла проводили по методу [1] при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Исходные концентрации ионов меди 0.001 моль/л, гидразинборана 0.003 моль/л, ПВП 0.01 осново-моль/л, концентрация липосом 0.05 г/л.

Размер наночастиц металла определяли с точностью 0.5 нм с помощью ПЭМ при увеличении 100000 (JEM-100B, “Jeol”, Япония). Образцы готовили нанесением капли золя на подложку из формвара, удалением избытка жидкости фильтровальной бумагой с последующим высушиванием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При восстановлении ионов меди в присутствии твердых положительно заряженных липосом образующиеся наночастицы металла адсорбируются на поверхности везикул (рис. 1а). По окончании восстановления pH дисперсионной среды ~ 7 . По-видимому, наночастицы меди взаимодействуют с положительно заряженными липосомами главным образом за счет кулоновских взаимодействий, поскольку эти наночастицы заряжены отрицательно [3, 6].

На электронных микрофотографиях отчетливо видны наночастицы меди, связанные с поверхностью везикул, однако высокая концентрация адсорбированных частиц не дает возможности надежно определить из полученных снимков размеры и ширину распределения наночастиц по размерам.

Для оценки размеров наночастиц меди и свободной энергии образования их комплекса с липосомами был использован подход, основанный на избирательности взаимодействия наночастиц в отношении строения компонентов системы, способных конкурировать друг с другом за образование защитных экранов на поверхности наночастиц [9]. В работе [10] было показано, что даже при очень незначительной разнице в значениях свободной энергии взаимодействия с макромолекулами разного строения ($\Delta G \approx 10^{-4}$ Дж/м²) наночастицы избирательно связываются с наиболее “сильным” конкурентом. Избирательность может проявляться как узнавание более “сильного” комплексообразователя в процессе роста частиц при формировании золя или как замещение более

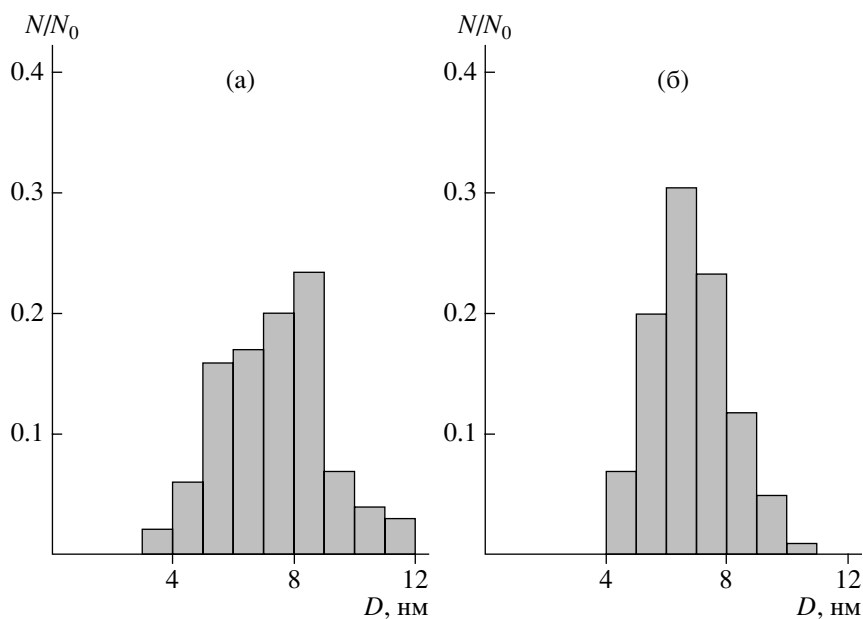


Рис. 2. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди смеси предварительно полученных в растворе липосом наночастиц и добавленного ПВП (а) и образца, полученного после добавления липосом к готовому золю, сформированному в водном растворе ПВП (б).

“слабого” комплексообразователя в уже сформированном золе на более “сильный”. Если устойчивость комплексов наночастиц с компонентами системы примерно одинакова, наночастицы должны более или менее равномерно распределяться между обоими комплексообразователями.

Если в золь меди, сформированный в присутствии липосом, добавить ПВП, то на электронно-микроскопических снимках наряду с частицами, связанными с везикулами, появляется значительное количество одиночных наночастиц (рис. 1б), размер которых легко определить. На рис. 2а видно, что образуются наночастицы с узким распределением по размерам. Среднеквадратичный диаметр частиц металла составляет 7 нм.

Аналогичная картина наблюдается, если липосомы добавить к золю, сформированному в присутствии ПВП, либо если восстановление ионов меди провести в растворе смеси липосом и ПВП. На электронных микрофотографиях (рис. 1в) видны как частицы, экранированные полимером (гистограмма численного распределения по размерам этих наночастиц приведена на рис. 2б, среднеквадратичный диаметр равен 7 нм), так и

частицы, адсорбированные на поверхности везикул.

Из приведенных данных следует, что термодинамическая устойчивость комплексов наночастиц меди с ПВП и липосомами примерно одинакова. Факт замещения липосом на макромолекулы ПВП в защитных экранах наночастиц и наоборот свидетельствует о лабильности связи наночастиц металла как с теми, так и с другими.

Совпадение средних размеров наночастиц меди, сформированных в растворе липосом и в растворе ПВП, служит дополнительным подтверждением близости величин свободных энергий образования соответствующих комплексов. Для комплекса ПВП с наночастицами меди при 20°C эта величина, по оценке авторов работы [10], составляет примерно -1.7×10^{-4} Дж/м².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
2. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.

3. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
4. Остаева Г.Ю., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 4. С. 720.
5. Ostaeva G., Papisov I., Shtilman M., Kuskov A. // Abstrs. Eur. Polymer Congress. Moscow, 2005. P. 146.
6. Остаева Г.Ю., Селищева Е.Д., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 130.
7. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.
8. Yaroslavov A.A., Yaroslavova E.G., Rakhnyanskaya A.A., Menger F.M., Kabanov V.A. // Colloids Surf. B. 1999. V. 16. P. 29.
9. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A. 1999. № 151. P. 399.
10. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533.

Interaction of Copper Nanoparticles with Liposomes

G. Yu. Ostaeva^a, A. A. Yaroslavov^b, E. D. Selishcheva^a,
D. A. Davydov^b, and I. M. Papisov^a

^a Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125319 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

e-mail: papisov@chem.madi.ru

Abstract—The reduction of copper(II) ions in an aqueous dispersion of positively charged liposomes results in the formation of stable sols of a complex of copper nanoparticles with the surface of liposomes. The mean size (7 nm) and a narrow size distribution of metal nanoparticles are similar to those observed in the case of metal sol formation in polymer solutions. The labile character of bonds between nanoparticles and liposomes make the latter able to compete with a linear polymer (poly-N-vinylpyrrolidone) in binding to nanoparticles. This ability is manifested in the independence of an almost even distribution of nanoparticles between these competitors from the sol preparation mode in the system including both poly(N-vinylpyrrolidone) macromolecules and liposomes. The evenness of the distribution indicates an approximately identical stability of the complexes of copper nanoparticles with both competitors. The replacement of liposomes with poly(N-vinylpyrrolidone) macromolecules in the protective shields of nanoparticles is accompanied by the detachment of the nanoparticles from the surface, thereby allows the measurement of their size and size distribution in the case when such measurements are impossible because of a high density of nanoparticles on the liposome surface.

УДК 541.64:546.56

ПСЕВДОМАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В РАСТВОРЕ СМЕСИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПЛЮРОНИКА¹

© 2008 г. Г. Ю. Остаева*, Е. Д. Селищева*, В. Д. Паутов**, И. М. Паписов*

*Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125319 Москва, Ленинградский пр., 64

**Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.09.2007 г.

Принята в печать 14.01.2008 г.

Обнаружено, что восстановление ионов меди(II) в растворе смеси полиакриловой кислоты и плуроника приводит к формированию устойчивого зольа металлической меди с размером частиц менее 10 нм, тогда как в присутствии одной полиакриловой кислоты формируется менее устойчивый золь с крупными агрегатами частиц, а в присутствии одного плуроника – нерастворимый комплекс этого полимера с наночастицами меди. Добавление полиакриловой кислоты к комплексу вызывает переход некоторой доли наночастиц из осадка в золь. В растворах смесей полиакриловой кислоты и плуроника образования более или менее устойчивого поликомплекса не обнаружено. Высказано предположение о том, что в присутствии наночастиц меди такой поликомплекс стабилизируется. Благодаря своей амфифильной природе он образует на поверхности наночастиц устойчивые защитные экраны, а за устойчивость зольа ответственны свободные фрагменты полиакриловой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] сообщалось, что присоединение гидрофобного блока (остатка стеариновой либо лауриловой кислот) к гидрофильному полимеру значительно усиливает способность этого полимера экранировать растущие в водной среде наночастицы металла и останавливать их рост. В мицеллярных водных растворах амфифильных полимеров образуются устойчивые золи меди даже в тех случаях, когда гидрофильный гомополимер сам по себе не способен экранировать наночастицы меди из-за слабого взаимодействия с их поверхностью либо вследствие недостаточной длины полимерных цепей.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32025).

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

Нестехиометрические интерполимерные комплексы (поликомплексы) можно рассматривать как амфифильные полимеры блочного строения, поскольку эти комплексы состоят из свободных фрагментов длинноцепного гидрофильного полимера и фрагментов (блоков), связанных с более короткими цепями второго (тоже гидрофильного) полимера из-за экранирования гидрофильных групп существенно более гидрофобных, чем исходные полимеры. От обычных амфифильных полимеров блочного строения такие поликомплексы отличаются способностью к внутри- и межмолекулярным перегруппировкам, что позволяет рассматривать их как перспективные “самонастраивающиеся” макромолекулярные системы для дизайна нанокомпозитов, включающих наночастицы.

В настоящей работе предпринята попытка синтеза зольа нанокомпозита, состоящего из нано-

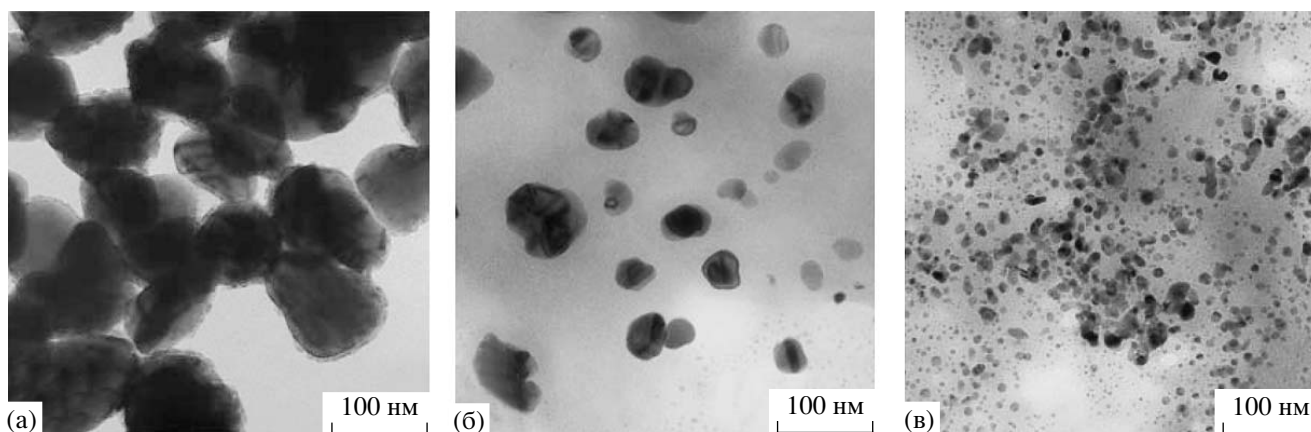


Рис. 1. Электронные микрофотографии золей меди, полученных в водных растворах ПАК (а), в растворе смеси ПАК и L64 (б), а также ПАК и F68 (в).

частиц металла (меди) и поликомплекса макромолекул полиакриловой кислоты (**ПАК**) и плюроники – триблок-сополимера ПОЭ и ППО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., ПАК с $M_w = 2.50 \times 10^5$ (“Sigma–Aldrich”, США), плюроники L64 (“Fluka”, Швейцария) и F68 (“Sigma–Aldrich”, США) использовали без дополнительной очистки. Эти плюроники общей формулы



имеют одинаковую длину гидрофобного блока n (по 30 мономерных звеньев ППО), одинаковые значения ККМ при 20°C (4.8×10^4 осново-моль/л) [4], а длина гидрофильных блоков у них различна (m равно 26 и 153 у L64 и F68 соответственно).

Гидразинборан с $T_{\text{пл}} = 61^\circ\text{C}$, применяемый в качестве восстановителя [5], дополнительной очистке не подвергали. Восстановление ионов металла проводили по методу [6] при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Исходная концентрация ионов меди составляла 0.005 моль/л, гидразинборана – 0.015 моль/л, ПАК – 0.1 г/дл. При восстановлении ионов меди в смесях ПАК и плюроника использовали эквивалентные соотношения полимеров.

Дисперсную фазу золей исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100В (“Jeol”, Япония) при увеличении 10^5 . Образцы готовили нанесением капли золя на подложку из формвара, удалением избытка жидкости фильтровальной бумагой с последующим высушиванием. Время высушивания образца не превышало нескольких минут. Для определения среднего диаметра наночастиц меди микрофотографии дополнительно увеличивали в 10 раз и измеряли диаметр 100–200 частиц в случайной выборке (ошибка измерения не превышала 0.5 нм).

Вязкость раствора определяли с помощью капиллярного вискозиметра Уббелодде при $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

pH растворов измеряли pH-метром “Mettler Toledo” (Швейцария) с комбинированным электродом Inlab-413 или иономером И-500 (“Aquilab”, Россия) с комбинированным электродом ЭКС-10601/7, точность измерения ± 0.01 ед. pH.

Молекулярную подвижность исследовали методом поляризованной люминесценции, как описано в работе [7], с использованием ПАК, меченой антрилацилоксиметановыми метками [8].

Время релаксации цепей ПАК в системе ПАК–F68–вода

Концентрация ПАК, мг/мл	Концентрация F68, мг/мл	τ_w , нс
1	0	16 ± 2
1	0.65	40 ± 4
1	3.3	51 ± 5
0.5	0	13 ± 2
0.5	0.325	20 ± 2
0.5	1.65	27 ± 3
0.2	0	11 ± 1
0.2	0.13	16 ± 2
0.2	0.66	23 ± 2

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получить устойчивые золи меди ни в растворах плуроников, ни в водных растворах ПАК не удастся. При восстановлении меди в растворах плуроников образующиеся комплексы макромолекул и металлических наночастиц выпадают в осадок [1, 2]. Окисление металла в этих осадках не происходит в течение нескольких месяцев, т.е. полимерные цепи надежно экранируют поверхность наночастиц меди. В результате восстановления ионов меди в растворе ПАК формируется золь, на электронномикроскопических снимках которого видны крупные агрегаты частиц с поперечником порядка 100 нм (рис. 1а). Устойчивость этого золя к агрегированию и окислению невысока и колеблется от нескольких дней до месяца в зависимости от условий синтеза.

Если же восстановление происходит в смеси водных растворов ПАК и плуроника, то образуются лилово-коричневые золи, которые сохраняют устойчивость к агрегации и окислению частиц более месяца. При этом формируются частицы золя со средним диаметром 52 и 10 нм в случае плуроника L64 и F68 соответственно (рис. 1б, в).

Высокое стабилизирующее действие смеси двух полимеров логично объяснить тем, что ПАК образует с плуроником поликомплекс, аналогичный поликомплексу ПАК–ПЭГ [9], который и взаимодействует с медными наночастицами, формируя на их поверхности защитные экраны. Однако результаты исследования растворов смесей ПАК–плуроник методами вискозиметрии, рН-метрии и поляризованной люминесценции показали, что если эти полимеры и взаимодействуют друг с другом, то слишком слабо. Образование поликомплексов поликарбоновых кислот (в том числе ПАК) с ПЭГ, приводя к экранированию карбоксильных групп и гидрофобизации комплекса, сопровождается компактизацией частиц поликомплекса и, как следствие, уменьшением вязкости системы, повышением рН [9, 10] и понижением внутримолекулярной подвижности полимерных компонентов поликомплекса [11].

При исследовании зависимостей удельной вязкости водных растворов смесей ПАК и плуроника от соотношения компонентов было обнаружено, что по мере увеличения концентрации амфифильного полимера наблюдается некоторое снижение вязкости лишь для смесей ПАК и F68, однако этот эффект выражен значительно слабее, чем в системе ПАК–ПЭГ [9]. рН растворов с повышением концентрации как F68, так и L64 практически не изменяется. Все эти результаты указывают на практическое отсутствие поликомплексов (более заметное понижение вязкости в смесях ПАК с F68 можно связать с тем, что из-за большей длины цепей этого плуроника его взаимодействие с ПАК несколько сильнее, чем взаимодействие L64).

Исследования динамических характеристик системы ПАК–F68 методом поляризованной люминесценции показали, что взаимодействие между макромолекулами этих полимеров хотя и существует, но оно достаточно слабое и не приводит к образованию компактных частиц, как это характерно для поликомплексов ПАК с аналогом плуроника – ПЭГ (в этих поликомплексах время релаксации меченой ПАК достигает около 100 нс

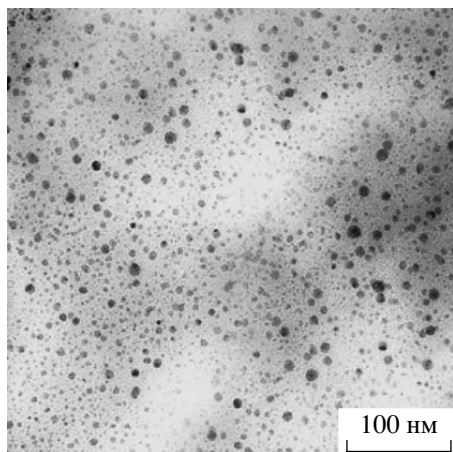


Рис. 2. Электронная микрофотография золя, полученного при добавлении ПАК к осадку, сформированному в процессе восстановления ионов меди в растворе плуроника F68.

[11]). С понижением концентрации ПАК (при равных соотношениях плуроник : ПАК) и уменьшением соотношения плуроник : ПАК (при постоянной концентрации ПАК) время релаксации τ_w , характеризующее внутримолекулярную подвижность цепей ПАК, уменьшается (таблица), что свидетельствует о диссоциации надмолекулярных образований и соответственно о слабой связи ПАК с плуроником в поликомплексе. Возможно, что малая устойчивость поликомплекса связана с малым размером цепей использованных плуроников.

Таким образом, поликомплексы ПАК с плурониками F68 и L64 если и образуются, то очень неустойчивые. Тем не менее, восстановление ионов меди в растворе смесей ПАК и плуроника (в отличие от восстановления в растворе каждого из полимеров в отдельности) приводит к формированию устойчивых золь с малыми размерами частиц металла. Не исключено, что на стабильность поликомплекса ПАК–плуроник влияют наночастицы меди, т.е. имеет место проявление синергизма (взаимного усиления комплексообразующей способности наночастиц и комплементарных полимеров). На образование тройного комплекса, включающего оба полимера и металлические наночастицы, указывает и следующий экспериментальный факт. Часть осадка, сформированного в процессе восстановления ионов меди

в растворе плуроника, при добавлении ПАК переходит в дисперсионную среду с образованием устойчивого золя. По размеру частиц этого золя (рис. 2) можно оценить размер частиц меди, сформировавшихся в растворе плуроника. Средний диаметр частиц равен 6.7 нм. Поскольку ПАК сама по себе не способна стабилизировать золь меди с такими малыми частицами, вариант простого замещения плуроника на ПАК в защитных экранах наночастиц отпадает, т.е. совместная стабилизация каждой наночастицы двумя полимерами не вызывает сомнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Остаева Г.Ю., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 4. С. 720.
2. Ostaeva G., Papisov I., Shtilman M., Kuskov A. // Abstrs. Eur. Polymer Congress. Moscow, 2005. P. 146.
3. Остаева Г.Ю., Селищева Е.Д., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 130.
4. Мелик-Нубаров Н.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2007.
5. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.
6. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
7. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
8. Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2499.
9. Паписов И.М., Кабанов В.А., Осада Е., Лескано-Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
10. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
11. Ануфриева Е.В. Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ИВВ АН СССР, 1973.

Pseudotemplate Synthesis of Copper Nanoparticles in Solutions of Poly(acrylic acid)–Pluronic Blends

G. Yu. Ostaeva^a, E. D. Selishcheva^a, V. D. Pautov^b, and I. M. Papisov^a

^a *Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125319 Russia*

^b *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bolshoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: papisov@chem.madi.ru*

Abstract—It was found that the reduction of copper(II) ions in solutions of poly(acrylic acid)–pluronic blends results in a stable sol of metallic copper with a particle size below 10 nm, whereas a less stable sol with coarse aggregates of particles is formed in the presence of poly(acrylic acid) alone and an insoluble complex of this polymer with copper nanoparticles is produced in the presence of pluronic alone. The addition of poly(acrylic acid) to the complex causes the transfer of a portion of nanoparticles from the precipitate into the sol. In mixed poly(acrylic acid) and pluronic solutions, no formation of a polymeric complex with reasonable stability was detected. It was assumed that such a polycomplex is stabilized in the presence of copper nanoparticles. Owing to its amphiphilic nature, the complex forms stable protective shields on the surface of nanoparticles, and the stability of sol is determined by free fragments of poly(acrylic acid).

УДК 541(64+49):547.422

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ – СШИТЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ИХ ВЫСОКООСНОВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С КОН

© 2008 г. **Б. А. Трофимов***, **Л. В. Морозова***, **А. И. Михалева***, **И. В. Татарина***,
М. В. Маркова*, **J. Henkelmann****

* Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**BASF Aktiengesellschaft, Ammoniaklaboratorium ZAR/C,
M 311, 67056 Ludwigshafen, Germany

Поступила в редакцию 01.10.2007 г.

Принята в печать 12.12.2007 г.

Нанопористые (11–12 нм) сшитые макроциклические полиэферы с винилокси- и гидроксильными группами синтезированы радикальной полимеризацией дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДАК, 80°C, *i*-октан) с последующим кислотным гидролизом. Показано, что полученные полимеры при взаимодействии с КОН образуют нерастворимые высокоосновные комплексы и алкоголяты, способные катализировать винилирование этиленгликоля ацетиленом.

Простые виниловые эфиры обладают большим синтетическим потенциалом, который значительно расширяется, если в их молекулах содержатся функциональные группы [1–4]. Полимеры простых виниловых эфиров используют как медицинские препараты, лаки, клеи, присадки к маслам, компоненты косметических средств и т.д. [1–6].

Бифункциональные виниловые эфиры гликолей предоставляют интересные возможности для дизайна реакционноспособных макромолекул, создания полимерных материалов с заданным комплексом свойств для различных областей применения [3, 7, 8].

Привлекателен в этом отношении доступный [3] дивиниловый эфир диэтиленгликоля (I), используемый как сшивающий агент для синтеза полимеров с ионообменными и комплексообразующими свойствами [9–12].

Целью настоящей работы является синтез нерастворимых макроциклических полиэфиров – полимеров I с винилокси- и гидроксильными группами и регулируемой пористостью для получения на их основе твердых супероснований –

перспективных катализаторов основно-каталитических реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали свежеперегнанный I, константы мономера соответствовали литературным: $T_{\text{кип}} = 85^\circ\text{C}/14 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.4430$ [3]. Контроль чистоты осуществляли методом ГЖХ на хроматографе “Цвет-100” (колонка 1000 × 3 мм, 5% Silicon XE-60 на Chromaton NAW-HMDS, фракция 0.1–0.25 мм, газ-носитель гелий, 36 мл/мин, детектор ДИП), а также спектроскопией ИК и ЯМР ^1H .

ИК-спектры регистрировали на приборе “Bruker IFS 25” в микрослое (мономер) или таблетках с KBr (полимеры). Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе “Bruker”, модель DPX 400 (400 МГц) в DMSO-d_6 , стандарт ГМДС.

Пористость полимера измеряли на приборе “Micrometrics ASAP” (модель 2400/2405).

Растворители очищали по известным методикам [13].

ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из этанола ($T_{\text{пл}} = 102^\circ\text{C}$).

E-mail: morozova@irioch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).

Таблица 1. Радикальная полимеризация I (80°C, система ПВС–вода)

ДАК, мас. %	ПВС, мас. %	Время, ч	Выход, %	Вид сшитого полимера
0.5	–	8.0	87	Каучук
1.0	5.0	2.5	38	Смола
1.0*	–	4.0	42	Гранулы
2.0	5.0	4.0	65	»
2.0	5.0	2.5	51	»

* Система крахмал (5.0%)–вода.

Таблица 2. Радикальная полимеризация I в *i*-октане (ДАК, 2 мас. %, 80°C, 6 ч)

<i>i</i> -Октан, мас. %	Выход, %	Содержание винилоксигрупп*, %	Насыпная плотность, г/мл
30	66.0	29.7	0.70
50	65.0	40.4	0.39
70	63.0	44.5	0.30
100	63.0	45.2	0.12

* Определено методом гидролитического оксимирования.

Суспензионная полимеризация I

К раствору 0.50 г (5%) ПВС в 25 мл воды при 80°C и интенсивном перемешивании прикапывали раствор 0.2 г (2%) ДАК в 10 г I, перемешивание продолжали 2.5 ч. Образовавшийся мелкодисперсный полимер отделяли фильтрованием, промывали диэтиловым эфиром и сушили до постоянной массы (табл. 1).

Полимеризация в присутствии *i*-октана

Полимеризацию I в *i*-октане проводили в ампулах в атмосфере аргона под действием ДАК. Условия синтеза полимеров и их характеристики приведены в табл. 2. Образовавшийся твердый продукт (сшитый полимер I, содержащий *i*-октан) измельчали, промывали диэтиловым эфиром и сушили до постоянной массы. Полученные порошкообразные полимеры не растворимы в органических растворителях (диэтиловый эфир, ацетон, этанол, толуол, бензол).

Остаточные винилоксигруппы определяли методом гидролитического оксимирования [2, 14].

Определение содержания винилоксигрупп

0.30 г полимера I и 25 мл 0.5 N раствора солянокислого гидроксиламина нагревали при перемешивании (80–90°C, 2.5 ч). Затем реакционную смесь охлаждали до 30–35°C и при этой температуре титровали 0.5 N NaOH (индикатор – бромфеноловый синий). Содержание C=C-связей x рассчитывали по формуле

$$x = \frac{0.001 M N_{\text{NaOH}} K (a_{\text{NaOH}} - 0.2)}{q} \times 100\%,$$

где M – молекулярная масса мономерного звена винилового эфира; N_{NaOH} – нормальность раствора NaOH; K – коэффициент поправки; a – количество раствора щелочи (мл), пошедшее на титрование; q – навеска полимера (г).

Гидролиз полимеров

6.5 г полимера с содержанием винилоксигрупп 44.5% (получен в *i*-октане) кипятили при перемешивании в 35 мл 5%-ного HCl в водно-этанольном (1 : 1) растворе в течение 5 ч, отфильтровывали, промывали водным этанолом и сушили до постоянной массы. Получили 6.0 г кремового порошка. Найдено, %: C 56.47, H 8.25; вычислено, %: C 55.53, H 9.15 (для полностью гидролизованного полимера).

Пример синтеза комплексов полимеров I с КОН

Смесь 4.8 г полученного указанным выше методом полностью гидролизованного полимера I и 1.6 г (28.5 ммоль) КОН кипятили в 50 мл толуола в течение 4 ч. Полимер отмывали от не вошедшего в комплекс КОН абсолютным этанолом в аппарате Сокслета до нейтральной реакции растворителя. После высушивания получили 5.0 г черного порошкообразного продукта, не растворимого в органических растворителях (диэтиловый эфир, ацетон, этанол, толуол, бензол). Найдено, %: C 52.8, H 9.7, K 12.7; вычислено, % (для конверсии 50%): C 51.20, H 7.67, K 11.90; вычислено, % (для конверсии 100%): C 42.33, H 6.51, K 22.97.

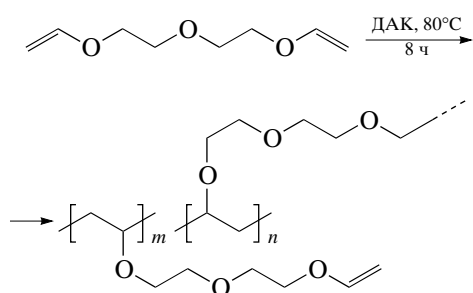
Винилирование этиленгликоля в присутствии комплекса полимера I с КОН

В стальной вращающийся автоклав емкостью 0.25 л загружали 20 г этиленгликоля (322 ммоль),

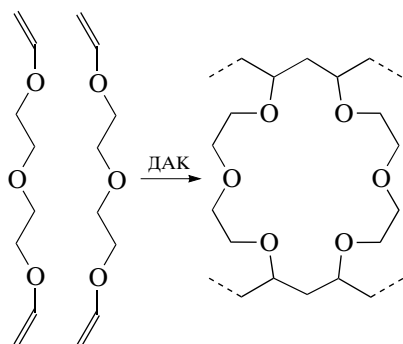
4 г комплекса полимера I с КОН (содержание КОН 12.7%) и подавали ацетилен (начальное давление ацетилена 12–15 атм). Реакцию винилирования проводили при 150°C в течение 4 ч. Выход моновинилового эфира 10% (ГЖХ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате радикальной полимеризации I образуются сшитые макроциклические полиэферы с остаточными винилоксигруппами:



В силу известной высокой склонности I к циклополимеризации [15, 16] образующиеся сшитые макросетчатые полимеры состоят из крауноподобных полиэфирных макроциклов разного размера типа



В обычных условиях (ДАК 0.5%, 80°C, 8 ч) гомополимеризация I приводит к трудно измельчаемому, резиноподобному, набухающему, нерастворимому полимерам, мало пригодным для применения в катализе (табл. 1).

Для получения полимерных гранул нами разработана методика суспензионной полимеризации I в системе ПВС–вода (табл. 1). Из соотношения интенсивности полос 1620 см⁻¹ (C=C) в ИК-спектрах мономерного I и синтезированных полимеров следует, что в последних сохраняется до 45% свободных винилоксигрупп. Так как гранулы обладают низкой пористостью, винилокси-

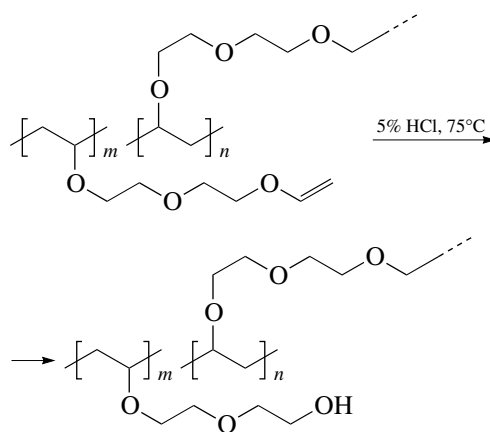
группы оказались малодоступными для последующего гидролиза.

С целью синтеза нанопористых твердых нерастворимых полимеров I с развитой поверхностью и регулируемой степенью сшивки макромолекул нами реализована его полимеризация в среде инертного растворителя – *i*-октана, способствующего, как известно [10], формированию пористых полимеров.

Синтезированные таким образом полимеры I – однородные легкие порошки. Количество остаточных винилоксигрупп в них колеблется в пределах 29.7–45.2% (метод гидролитического оксимирования [14]) и коррелирует с количеством добавленного в реакцию растворителя (табл. 2). Насыпная плотность полимеров также определяется степенью разбавления реакционной смеси (табл. 2).

Пористость полимера при максимальном содержании *i*-октана (100% от массы мономера) составляет 63 м²/г, размер пор 10.8–12.0 нм.

Гидролиз образцов полимеров проводили в 5%-ном водно-этанольном (1 : 1) растворе HCl при кипячении в течение 5 ч:



По данным ИК-спектроскопии, для полимеров, синтезированных суспензионной полимеризацией, полного гидролиза винилоксигрупп достичь не удастся. Попытки повысить степень гидролиза варьированием условий реакции (увеличение времени, повышение концентрации кислоты) результата не дали. Вероятно, это связано с тем, что некоторая часть винилоксигрупп, находящихся внутри гранул полимеров, химически недоступна и в реакцию не вовлекается.

Таблица 3. Синтез оснований на основе полимера I (толуол, 110°C, 4 ч)

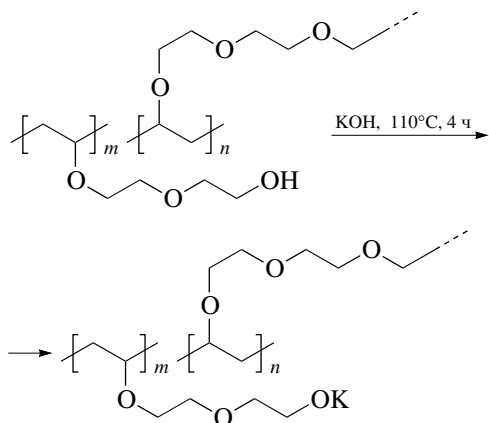
Опыт, №	Содержание КОН в реакционной смеси, %	Конверсия*, %	Найдено, %		
			С	Н	К
1	20	25	57.34	7.94	5.71
2	25	24	56.64	8.04	5.57
3	26	26	55.91	7.64	6.03
4	25	33	54.97	8.98	7.70
5	25	54	52.39	8.76	12.38
6	25	55	52.77	9.71	12.73
7	25	57	51.23	8.92	13.09

Примечание. Исходные полимеры получены суспензионной полимеризации (опыты 1–3) и в среде *i*-октана в количестве 30, 50, 70 и 100% (опыты 4–7 соответственно).

* Расчет по содержанию К.

Полимеры, образующиеся в присутствии *i*-октана, гидролизуются количественно.

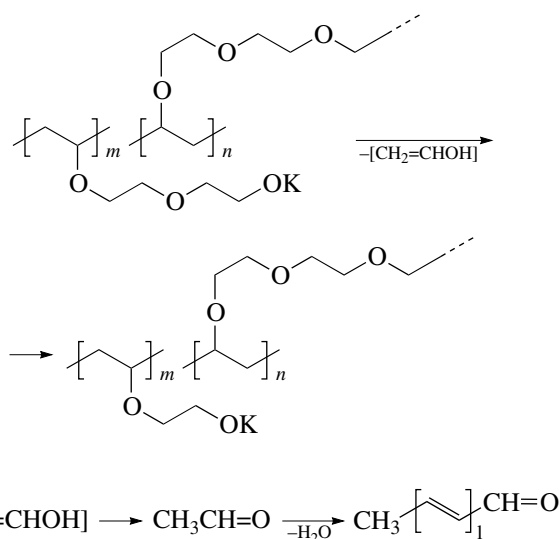
Для получения высокоосновных нерастворимых алкоколятов и внутримолекулярных комплексов с крауноподобными фрагментами полимера образцы гидролизованного полимера I кипятят с суспензией КОН в толуоле в течение 4 ч:



В ходе реакции первоначально кремневые полимеры приобретают глубокую черную окраску.

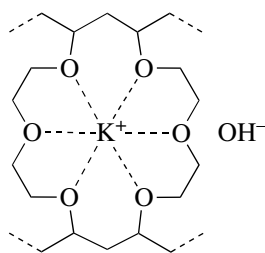
Окрашивание полимерного комплекса, по-видимому, связано с его частичной деструкцией под действием основания с элиминированием винилового спирта, который далее изомеризуется в ацетальдегид, способный конденсироваться (критонизация) с образованием полиацетилена (глубоко окрашенный полимер) и его предшественников – низкомолекулярных полимерных альдегидов. Этим обусловлена некоторая потеря массы при

кипячении гидролизованного полимера I с КОН в толуоле:



После отмытия от непрореагировавшего КОН (аппарат Сокслета, абсолютный этанол) полимеры содержат до 5.6–13.1% К (табл. 3).

При взаимодействии гидролизованного полимера I, содержащего гидроксильные группы, с КОН (азетропное удаление воды) образуются полимерные алкоколяты, в которых катион калия отделен от соответствующего аниона за счет формирования комплексов с полиэфирными фрагментами подобно тому, как при комплексообразовании катионов щелочных металлов с краун-эфиром [3, 17–19]:



При этом происходит значительное повышение основности аниона за счет связывания катиона калия в прочный комплекс, и образующийся полимерный комплекс переходит в разряд супероснования [19].

Нами проведена предварительная оценка каталитической активности синтезированных полимерных оснований.

Так, на примере винилирования этиленгликоля ацетиленом (выход моновинилового эфира 10%, см. экспериментальную часть) подтверждена принципиальная возможность использования полученных высокоосновных полимерных комплексов с КОН для катализа основно-каталитических реакций.

Преимуществом таких комплексов как катализаторов по сравнению с используемыми для тех же целей гидроксидами и алкоголятами щелочных металлов является нерастворимость комплексов в реакционной смеси, что облегчает их отделение от продуктов реакции.

Таким образом, предложен общий подход к синтезу нанопористых сшитых макроциклических полиэфиров с контролируемым количеством и структурным расположением винилокси- и гидроксильных групп, регулируемым строением макроциклических структур – перспективных матриц для создания высокоосновных нерастворимых полимерных комплексов и алкоголятов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фаворский А.Е.* Избранные труды. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. *Шостаковский М.Ф.* Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1952.

3. *Трофимов Б.А.* Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981.
4. *Трофимов Б.А.* Поливиниловые эфиры. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1995. Т. 3. С. 617.
5. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Владивосток: Новая волна, 2006.
6. *Tedeschi R.J.* Encyclopedia of Physical Science and Technology. New York: Acad. Press, 1987. V. 1. P. 45.
7. *Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф.* Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985.
8. *Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В., Опарина Л.А., Skotheim T.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1719.
9. *Цилипоткина М.В., Балакин В.М., Колмакова Л.К., Выдрина Т.С., Захарова Е.И., Медведева Е.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 36.
10. *Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Колмакова Л.К., Морозов Э.В., Балакин В.М., Выдрина Т.С., Медведева Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 727.
11. *Tsarik L.Ya., Novikov O.N., Magdinets V.V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 36. P. 371.
12. *Sangermano M., Malucelli G., Morel F., Decker C., Priola A.* // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 4. P. 639.
13. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители, физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
14. *Органикум. Практикум по органической химии.* Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 62.
15. *Степанов В.В., Баранцева А.Р., Скороходов С.С., Лавров В.И., Трофимов Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 10. С. 741.
16. *Степанов В.В., Степанова А.Р., Скороходов С.С., Лавров В.И., Трофимов Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2318.
17. *Трофимов Б.А.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 2. С. 248.
18. *Трофимов Б.А.* // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 9. С. 1991.
19. *Trofimov B.A.* // Modern Problems of Organic Chemistry. St.-Peterburg, 2004. № 14. P. 121.

**Nanoporous Materials—Crosslinked Macrocyclic Polyethers Based
on Diethylene Glycol Divinyl Ether
and Their Superbase Complexes with KOH**

**B. A. Trofimov^a, L. V. Morozova^a, A. I. Mikhaleva^a, I. V. Tatarinova^a,
M. V. Markova^a, and J. Henkelmann^b**

*^a Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

*^b BASF Aktiengesellschaft, Ammoniaklaboratorium ZAR/C
M 311, 67056 Ludwigshafen, Germany
e-mail: morozova@irioch.irk.ru*

Abstract—Nanoporous (11–12 nm) crosslinked macrocyclic polyethers with vinyloxy and hydroxyl groups have been synthesized by the free-radical polymerization of diethylene glycol divinyl ether (AIBN, 80°C, *i*-octane), followed by acidic hydrolysis. It has been shown that the polymers react with KOH to form insoluble superbase complexes and alcoholates capable of catalyzing vinylation of ethylene glycol by acetylene.

УДК 541.64:543.422.4

ОЦЕНКА АНИЗОТРОПИИ ПОР В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ¹

© 2008 г. П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35*

Поступила в редакцию 14.11.2007 г.

Принята в печать 31.01.2008 г.

На примере полимерных трековых мембран рассмотрена ИК-спектроскопическая методика оценки анизотропии пор. Суть метода состоит в изучении характера рассеяния света при повороте образца относительно направления падающего на него ИК-излучения, что приводит к изменению сечения рассеивающей поры.

Широко распространены такие методы определения пористой структуры (общая пористость, средний диаметр пор, распределение пор по размерам) полимеров, как адсорбционная и ртутная порометрия, измерение плотности, микроскопия [1], малоугловая рентгеновская дифракция [2], дифракция нейтронов [3], ЯМР [4, 5], эллипсометрия [6], резерфордское обратное рассеяние [7], спектроскопия позитронной аннигиляции для оценки нанопористости [8]. Для получения исчерпывающей информации о структуре пористого объекта необходимо учитывать также форму или геометрию пор. К сожалению, среди упомянутых выше экспериментальных методов изучения пористой структуры этот параметр можно оценивать только с помощью методов микроскопии, дифракции нейтронов или рентгеновских лучей, а также ЯМР. Для неразрушающей оценки формы пор пригодны только методы малоугловой рентгеновской дифракции и дифракции нейтронов, однако при этом доступны лишь нанопоры. В лабораторной практике принято определять анизотропию (или форму) рассеивающих элементов (в нашем случае, пор) и ее влияние на характер рассеяния при помощи построения индикатрисы рассеяния и анализа ее вида [9, 10]. Определяемые при этом угловые зависимости интенсивности

рассеяния падающего излучения довольно трудоемки с точки зрения постановки эксперимента.

Ранее в работах [11, 12] сообщалось о разработке ИК-спектрального метода оценки пористости полимерных материалов в микронном диапазоне. Согласно одному из допущений метода, предполагалось, что поры в образце сферические или близкие к этой форме. Однако уже на примере трековых мембран (сквозные или открытые цилиндрические поры) видно, что, несмотря на приемлемое количественное описание пористой структуры, форма пор далека от этого идеального случая.

Цель настоящей работы – изучение анизотропии пор в полимерном материале с помощью метода ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили трековые мембраны на основе ПЭТФ. Трековые мембраны были изготовлены в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна) путем облучения монолитной полимерной пленки пучком ускоренных на циклотроне тяжелых ионов ксенона или криптона. В работе использовали трековые мембраны со средним диаметром пор от 0.1–12.0 мкм при толщине пленки ПЭТФ 25 мкм.

Из общих соображений понятно, что среднее сечение цилиндрических пор в плоскости YOZ пропорционально углу между осью трекового канала и направлением электромагнитного излуче-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32609а и 06-03-08111офи).

E-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru (Пахомов Павел Михайлович).

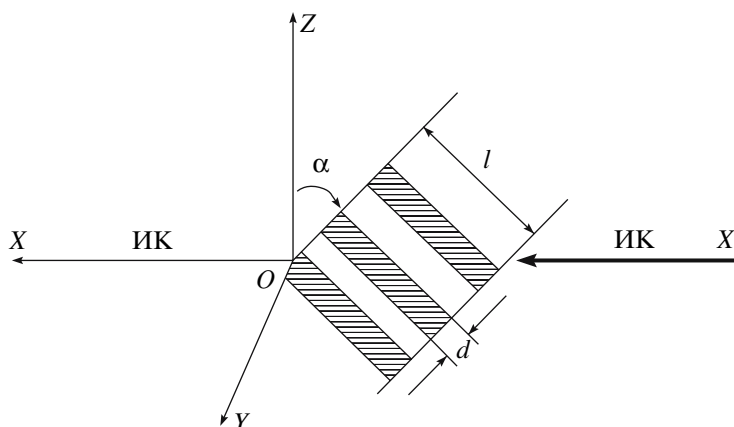


Рис. 1. Схема вращения трековой мембраны (толщиной l и средним диаметром пор d) относительно положения нормали к падающему ИК-излучению. Поры – заштрихованные области. α – угол поворота мембраны относительно оси OY .

ния на образец (рис. 1). Вращая пористый полимерный образец вокруг оси OY , можно плавно изменять форму сечения трекового канала от круглого (концы трековой мембраны лежат в плоскости YOZ) до прямоугольного, а также размер этого сечения.

ИК-спектры пленок записывали на ИК-Фурье спектрометре “Equinox 55” фирмы “Bruker” при угле поворота $\alpha = 0^\circ, 30^\circ$ и 45° по отношению к падающему ИК-излучению. Средний диаметр пор и распределение пор по размерам определяли в соответствии с методикой [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно геометрическим представлениям, в случае сферических пор не происходит изменения размера их сечения при повороте образца, а в случае цилиндрических – увеличение (или уменьшение) сечения пор пропорционально косинусу угла поворота пленки относительно оси OY (рис. 1).

Средний размер пор в трековых мембранах в зависимости от угла поворота от нормали по отношению к падающему излучению

Угол поворота α , град	Ожидаемый размер пор, мкм	Рассчитанный размер пор, мкм	Относительная погрешность, %
0	1.8	1.8	0
30	2.1	2.0	5.0
45	2.6	2.2	15.3

На рис. 2а представлены ИК-спектры трековых мембран, полученные при различных углах поворота образца по отношению к падающему излучению. Видно, что с увеличением угла поворота положение минимума на спектрах пропускания, обусловленное рассеянием света, смещается в длинноволновую область, как это предполагалось в работах [11, 12], т.е. сторону больших значений среднего диаметра пор. Вычитая из ИК-спектра пропускания мембраны ИК-спектр монолитного образца одинаковой толщины и дифференцируя результат вычитания [11, 12], получим распределение рассеивающих центров по размерам для различных положений образца по отношению к падающему излучению. Значения экстремума кривой распределения пор по размерам (рис. 2б) в трековой мембране для разных углов поворота приведены в таблице.

Как видно, экспериментальное значение среднего размера пор достаточно хорошо согласуется с ожидаемой величиной. Следовательно, сделанные предположения и выводы правильные. Рост относительной погрешности в зависимости от угла поворота образца α можно объяснить увеличением эффективной толщины образца и отклонением цилиндрических пор от положения нормали в объеме полимера. Таким образом, наличие (или отсутствие) изменения среднего диаметра пор вследствие поворота плоскости пленки на различные углы от положения нормали (по отношению к падающему излучению) говорит об анизотропии (или изотропии) пор в полимерном образце. Значит, метод ИК-спектроскопии можно

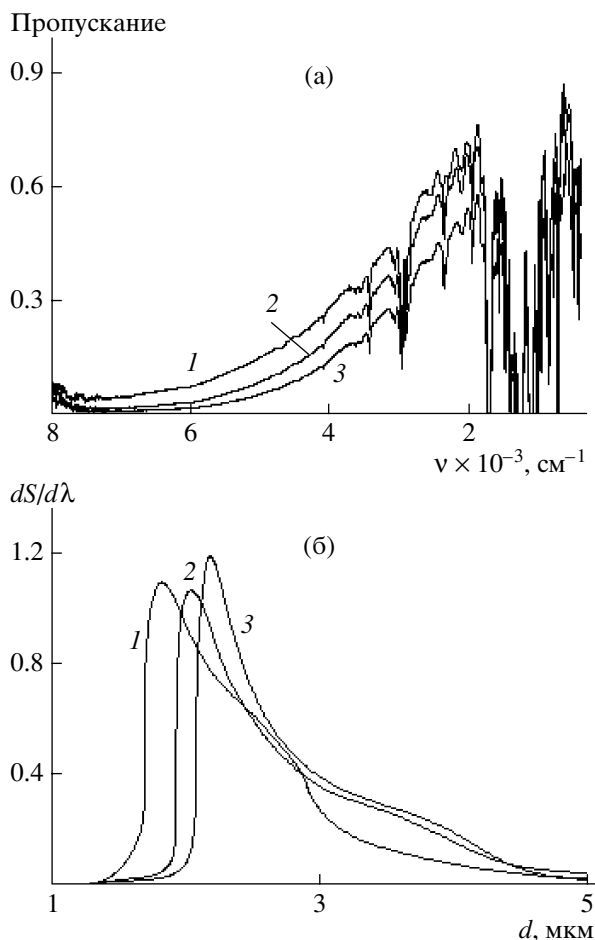


Рис. 2. ИК-спектры пропускания трековой мембраны ($d = 1.8$ мкм) (а) и распределение пор по размерам (б) в образце при угле поворота $\alpha = 0^\circ$ (1), 30° (2) и 45° (3) плоскости трековой мембраны по отношению к падающему излучению.

эффективно использовать для идентификации анизотропии пор, что наряду с определением таких параметров пористого полимерного материала, как общая пористость, средний диаметр пор и распределение пор по размерам, дает наиболее

полное представление о пористой структуре изучаемого полимерного объекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Порай-Кошиц Е.А. // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 5.
3. Dore J.C., Webber J.B.W., Strange J.H. // Colloids and Surfaces A. 2004. V. 241. P. 191.
4. Гогелашвили Г.Ш., Ладычук Д.В., Грунин Ю.Б., Вартапетян Р.Ш., Андреева М.А., Пасынкова О.И., Кречетов А.А. // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. 10. Ч. 3. С. 5.
5. Виноградова М.С., Сагидуллин А.И. // Структура и динамика молекулярных систем. 2004. Вып. 11. Ч. 1. С. 339.
6. Астрова Е.В., Воронков В.Б., Ременюк А.Д., Толмачев В.А., Шуман В.Б. // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33. № 10. С. 1264.
7. Беляков Л.В., Макарова Т.Л., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Сресели О.М. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 9. С. 1122.
8. Sun J.N., Gidley D.W., Hu Y.F., Frieze W.E., Yang S. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002. V. 726. P. Q10.5.1.
9. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
10. Слуцкер Л.И., Марихин В.А. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. № 2. С. 232.
11. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1066.
12. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 5. С. 31.

IR Spectroscopic Study of Pore Anisotropy in Polymer Films

P. M. Pakhomov, M. N. Malanin, and S. D. Khizhnyak

Tver State University,
Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia
e-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru

Abstract—IR spectroscopy has been applied to estimate the pore anisotropy of polymer track-etch membranes. This method is based on examination of the pattern of light scattering under turn of the sample relative to the incident IR radiation. As a result, the section of a scattering pore changes.

УДК 541.64:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ И КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ. НОВЫЙ ПОДХОД¹

© 2008 г. С. Д. Хижняк*, М. Н. Маланин*, К.-Ж. Eichhorn**, П. М. Пахомов*

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Institute of Polymeric Research
Hohe Straße 6, D-01069, Dresden, Germany

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.

Принята в печать 10.01.2008 г.

Методами ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии исследованы распределения по размерам частиц наполнителей в пленках полимерных композитов и смесей. Предложен новый эффективный спектроскопический метод определения концентрации, среднего размера и распределения по размерам частиц наполнителя, а также характера их агрегации в объеме полимерной матрицы. Он основан на анализе коэффициента ослабления интенсивности ИК-излучения за счет рассеяния света на частицах наполнителя в полимерной матрице. Полученные спектральные данные находятся в хорошем согласии с результатами микроскопических методов.

Для придания полимерному материалу необходимых свойств (механических, термических, электрических, адгезионных и т.д.) в него вводят частицы органических и неорганических наполнителей, а также других полимеров. При этом важно, чтобы наполнитель равномерно распределялся по объему полимерной матрицы и не агрегировался в частицы больших размеров. Путем смешения, например, гибко- и жесткоцепных полимеров можно плавно и существенно изменять те или иные свойства материала [1]. К настоящему времени имеется большое разнообразие способов приготовления полимерных смесей и композитов: их получают через расплав или раствор, путем направленного синтеза, смешением на микро- или макроуровнях. Однако для эффективного и направленного создания смесей и композитов с заданными свойствами необходимо знать размеры агрегатов, которые часто образуются из частиц наполнителя, их распределение по размерам и концентрацию. Если на поверхности наполненного материала эти агрегаты можно анализировать с помощью методов электронной и оптиче-

ской микроскопии, то в объеме образца такой анализ затруднен.

В данной работе с целью изучения концентрации и размеров частиц наполнителя (микронный диапазон), а также их распределения по размерам предлагается использовать метод ИК-спектроскопии. Этот метод уже был успешно применен для анализа пористых материалов (общей пористости, среднего размера пор и распределения пор по размерам) [2–5], здесь же будут продемонстрированы возможности спектроскопического

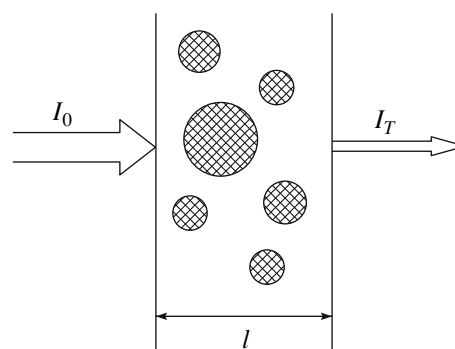


Рис. 1. Схема взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Заштрихованные области – частицы наполнителя, расположенные в полимерной матрице (незаштрихованная область).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32609а).

E-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru (Пахомов Павел Михайлович).

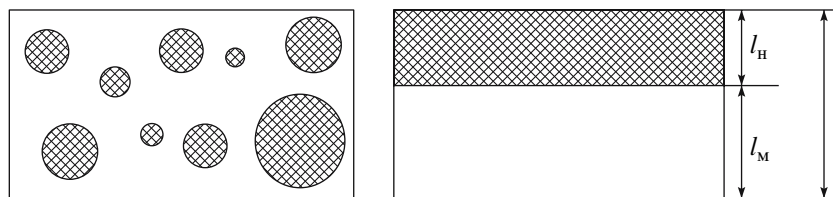


Рис. 2. Схематическое строение наполненного (смесевое) материала.

метода для изучения полимерных смесей и композитов.

Суть метода заключается в том, что при прохождении ИК-излучения через “мутную” среду (например, пористый или наполненный полимерный образец толщиной l) (рис. 1) происходит ослабление его интенсивности за счет поглощения и рассеяния на границах с наполнителем. При этом интенсивность падающего излучения I_0 уменьшается до величины прошедшего излучения I_T . Коэффициент затухания (или ослабления) излучения ε включает в себя поглощательную ε_A и рассеивающую ε_S части. Математически это можно выразить следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_S \quad (1)$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I_T} = \frac{D}{l} \quad \text{или} \quad D = \varepsilon_A l = k_A c l \quad (2)$$

$$\varepsilon_S = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I_S} = \frac{S}{l} \quad \text{или} \quad S = \varepsilon_S l \sim k_S c l, \quad (3)$$

где D – оптическая плотность, S – величина рассеяния излучения, k_A и k_S – коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно, c – концентрация поглощающих или рассеивающих центров, I_0 – интенсивность падающего света, I_S и I_T – соответственно интенсивности рассеянного и прошедшего через образец излучения. Следует отметить, что формулы (1)–(3) справедливы, если показатель поглощения $\ll 1$. Кроме того, важно, что k_S зависит от размера и формы частиц.

Таким образом, коэффициенты ослабления за счет поглощения и рассеяния пропорциональны концентрации поглощающих c_A и рассеивающих частиц c_S , а также коэффициентам поглощения k_A и рассеяния k_S соответственно. Общая толщина наполненной полимерной пленки l или длина пути, который проходит свет в образце, состоит из

суммы длины путей, проходимых в материале полимера l_M и наполнителя: $l = l_M + l_n$ (рис. 2).

Сравнивая ИК-спектры наполненных и ненаполненных пленок, всегда легко определить степень наполнения полимера [2, 4, 5]. Таким образом, выделение и анализ поглощательной и рассеивающей компонент ИК-излучения могут дать информацию об общем содержании вещества матрицы или наполнителя в полимерной смеси (или композите).

Для нахождения концентрации и размера рассеивающих частиц, их распределения по размерам использован спектроскопический эффект, который ранее был обнаружен для пористых материалов [2–5]. В том случае, когда размеры d рассеивающих частиц (поры или частицы наполнителя) совпадают с длиной волны λ падающего излучения, существенно снижается светопропускание, в результате в ИК-спектре наблюдается характерный “минимум”. Определение среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам основано на принципе резонанса: коэффициент рассеяния в случае дифракционного рассеяния ($d \approx \lambda$) намного больше, чем при рэлеевском рассеянии ($\lambda \gg d$, малые рассеивающие частицы) или рассеянии Ми ($\lambda \ll d$, крупные рассеивающие частицы, и действуют законы геометрической оптики) [6]. Выделяя из ИК-спектра компоненту, связанную с рассеянием на частицах наполнителя, путем вычитания из спектра ненаполненного (монокристаллического) материала спектр наполненного (или пористого), и дифференцируя эту компоненту по длине волны (с учетом наличия дифракционного рассеяния), легко получить распределение рассеивающих частиц (пор) по размерам [7]. При этом положение максимума на кривой распределения будет соответствовать среднему размеру рассеивающих частиц, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния будут пропорциональны концентрации рассеивающих частиц.

Таблица 1. Соотношение коэффициентов преломления в системе полимерная матрица–наполнитель

Полимер матрицы	Соотношение $n_m : n_n$			
	TiO ₂	тальк	CaCO ₃	монтмориллонит
ПП	1.49 : 2.7	1.49 : 1.57	1.49 : 1.57	1.49 : 1.51
ПЭТФ	1.57 : 2.7	1.57 : 1.57	1.57 : 1.57	1.57 : 1.51
ПС	1.59 : 2.7	1.59 : 1.57	1.59 : 1.57	1.59 : 1.51

Таблица 2. Соотношение коэффициентов преломления в полимерных смесях (полимерная матрица–полимер-наполнитель)

Полимерная матрица	Соотношение $n_m : n_n$	
	ПТФЭ-1	ПТФЭ-2
ПС	1.59 : 1.35	1.59 : 1.35
ПММА	1.49 : 1.35	1.49 : 1.35

Примечание: ПТФЭ-1 и ПТФЭ-2 – облученный и термомеханически обработанный полимеры.

Следует также отметить, что для хорошего проявления эффекта рассеяния в ИК-спектре образца необходимо выполнение следующих условий

$$|\rho_m - \rho_n| > 0; \quad |n_m - n_n| > 0, \quad (4)$$

в которых ρ_m , n_m и ρ_n , n_n – соответственно плотность и показатель преломления вещества матрицы или наполнителя. Именно на условии $|n_m - n_n| \approx 0$ основан принцип действия иммерсионной жидкости для снижения эффекта рассеяния при записи ИК-спектра образца [3, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе были исследованы два типа образцов: полимерные композиты с наполнителями различной природы (табл. 1) и полимерные смеси (табл. 2). Композиции составляли таким образом, чтобы в изучаемых системах варьировалась разница коэффициентов преломления матрицы и наполнителя. Композиты получали через расплав при температуре 200°C (для матрицы из ПП и ПС) и 270°C (для матрицы из ПЭТФ) в двухшнековом экструдере DSM 15 при скорости вращения 100 об/мин, время перемешивания составляло 5 мин.

Четыре типа полимерных смесей готовили на двухшнековом экструдере “Haake-Laborknetter” при скорости вращения 100 об/мин и температуре 220°C. Исходный гранулят полимерной матрицы подвергали плавлению в течение 3 мин, затем добавляли второй полимерный компонент и смесь выдерживали при температуре плавления матрицы еще в течение 5 мин.

Для записи ИК-спектров из полученных композитных заготовок готовили пленки путем пресования под давлением 3 т/см² при нагревании. Толщина пленок 15–35 мкм. ИК-спектры пленок записывали на ИК Фурье-спектрометре “Equinox 55” фирмы “Bruker” в диапазоне 7000–400 см⁻¹ и на ИК Фурье-микроскопе “Nuregion 1000” в области 4000–600 см⁻¹. Спектральные данные анализировали в соответствии с методикой, представленной в работах [2–5].

Распределение частиц в объеме контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Leo VP435” фирмы “Carl Zeiss”, Jena, для чего после выдерживания в жидком азоте получали сколы с полимерных заготовок (экструдатов). Состояние наполнителя на поверхности пленки изучали на оптическом микроскопе “Axioptech” (“Carl Zeiss”, Jena) в поляризованном свете. Анализ микроскопических снимков с целью получения распределения частиц в объеме полимерного материала и на поверхности пленки осуществляли с помощью программы Image Pro.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализируя ИК-спектры композитов, можно отметить, что уменьшение пропускания с ростом концентрации наполнителя по сравнению с пропусканием исходной полимерной матрицы неодинаково для различных композиций полимер–наполнитель (рис. 3). Наибольшее снижение пропускания обнаружено в случае наполнения полимерной матрицы двуокисью титана (рис. 3а). Для полимерных композитов с двуокисью титана лучше всего выполняется условие (4) – разница между коэффициентами преломления максимальна (табл. 1). Установлено также, что во всех композитах с тальком практически не наблюдается снижения пропускания (рис. 3б). Однако в системах с карбонатом кальция, имеющим одинаковый с тальком коэффициент преломления (1.57), пропускание снижается (рис. 3в), но в меньшей

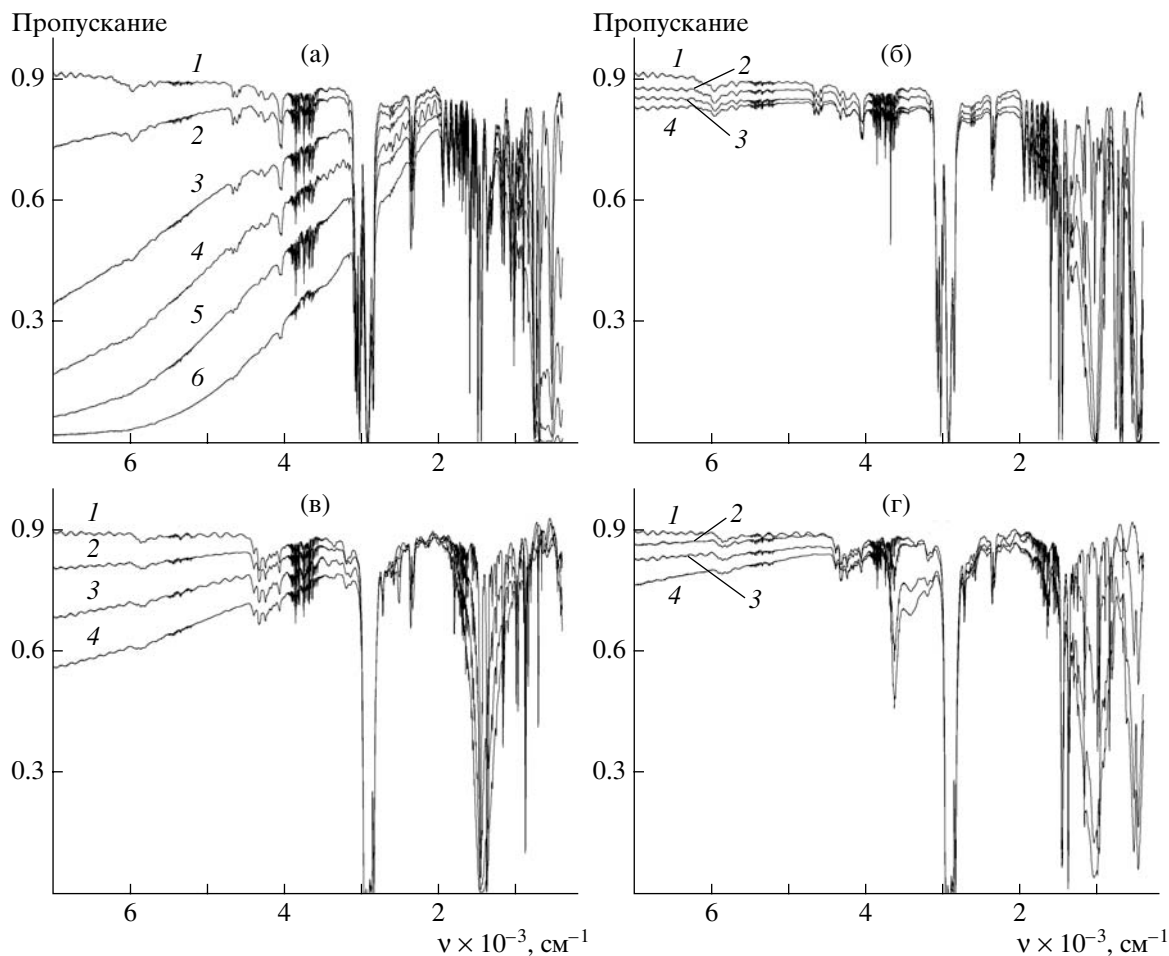


Рис. 3. ИК-спектры полимерных композитов полистирол–TiO₂ (а), ПС–тальк (б), ПП–CaCO₃ (в), ПП–монтмориллонит (г) в зависимости от степени наполнения. Степень наполнения: а–0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5) и 30 мас. % (6); б–г–0 (1), 10 (2), 20 (3) и 30 мас. % (4).

степени, чем в композитах с TiO₂. Что касается монтмориллонита, то оказалось, что для него эффект снижения пропускания проявляется слабее, чем для карбоната кальция (рис. 3г) (еще меньший коэффициент преломления – 1.51), и зависит в большей степени от типа полимерной матрицы.

На электронно-микроскопических снимках полимерных композитов, представленных на рис. 4, хорошо видно, что форма и размер частиц различных наполнителей сильно отличаются. Особым образом выглядит структура композита на основе талька. Вероятно, из-за плоской слоисто-чешуйчатой структуры частицы талька имеют большие размеры, и рассеяние в ИК-спектрах композитов на его основе не наблюдается, так как для его проявления нужно, чтобы размер частиц был близок к длине волны. Исходные частицы монтмориллонита по сравнению с другими на-

полнителями обладают наименьшими (нанометровыми) размерами, и в микронном (ИК) диапазоне они начинают “проявляться”, т.е. приводят к снижению светопропускания только при больших степенях наполнения из-за агрегации частиц.

ИК-спектры полимерных смесей приведены на рис. 5. Для пар ПС–ПТФЭ и ПММА–ПТФЭ эффект снижения пропускания выражен очень четко, и видна разница в форме “минимума” спектра для области 7000–2000 см⁻¹. Именно этот “минимум” содержит информацию о среднем размере частиц наполнителя, их распределении по размерам и агрегации. На рис. 6 показаны распределения частиц по размерам, рассчитанные из ИК-спектров по методике [2–5]. Установлено [9, 10], что ПТФЭ, облученный пучком электронов, имеет лучшую адгезию к полимерной

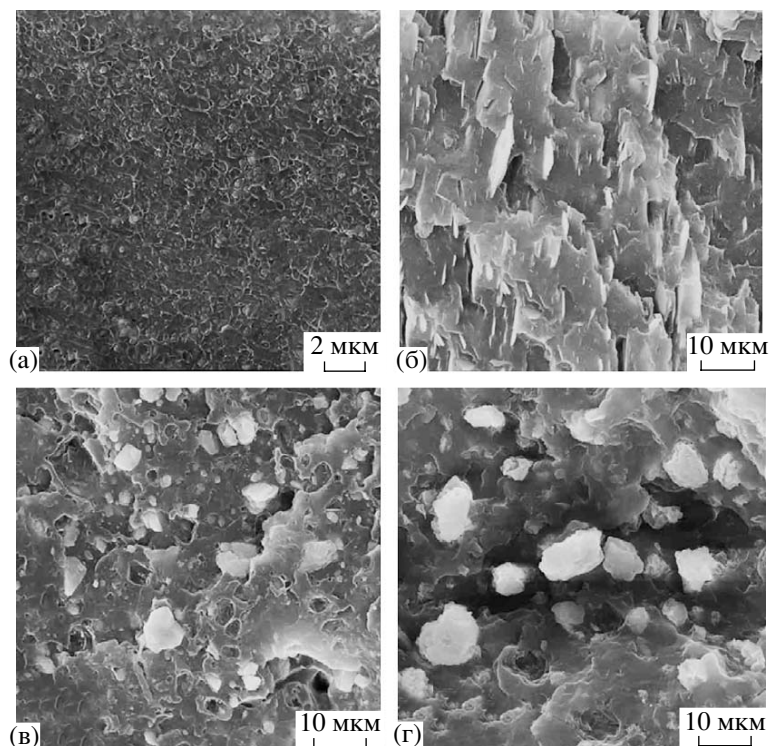


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки композитов с разными наполнителями: ПС–TiO₂ (а); ПС–тальк (б); ПП–CaCO₃ (в); ПП–монтмориллонит (г). Содержание наполнителя 30 мас. %.

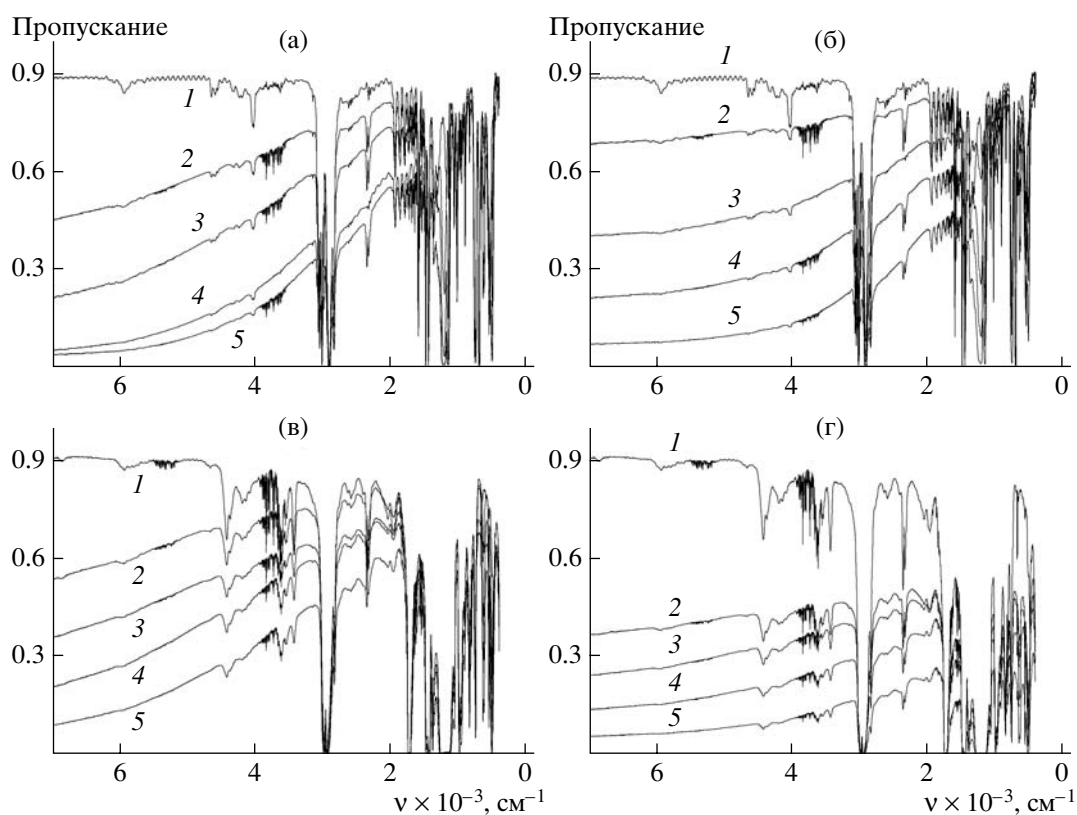


Рис. 5. ИК-спектры пропускания полимерных смесей на основе ПС (а, б) и ПММА (в, г) с облученным (а, в) и термомеханически обработанным (б, г) ПТФЭ, используемым в качестве наполнителя, в зависимости от степени наполнения. Степень наполнения 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 мас. % (5).

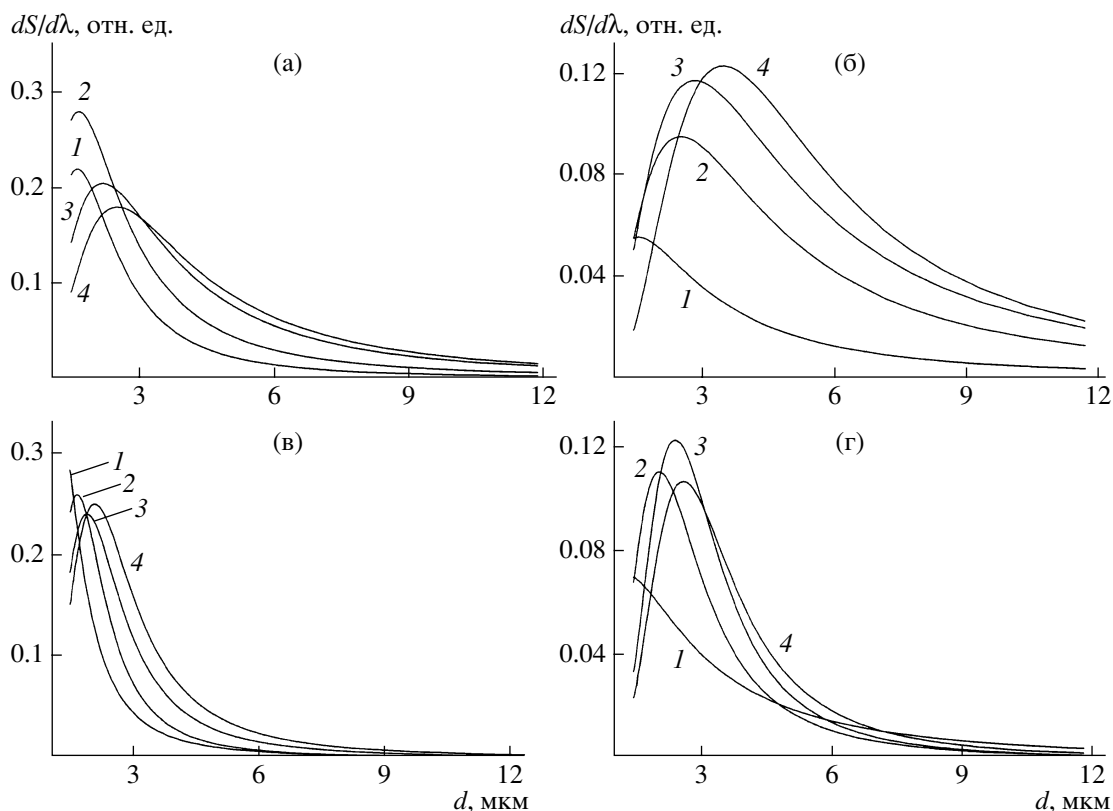


Рис. 6. Распределение частиц наполнителя по размерам, рассчитанное из данных рис. 5, для полимерных смесей ПС–ПТФЭ (а, б) и ПММА–ПТФЭ (в, г) в зависимости от степени наполнения. а, в – облученный ПТФЭ; в, г – термомеханически обработанный ПТФЭ. Степень наполнения 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 40 мас. % (4).

матрице. Из наших данных (рис. 6) следует, что модифицированному (облученному) ПТФЭ соответствуют меньший средний размер частиц и более узкое распределение по размерам в двух полимерных матрицах. Именно уменьшение размера частиц и, как следствие, рост их общей удельной поверхности в совокупности с активацией поверхности частиц ПТФЭ при облучении вызывают улучшение их адгезии к материалу матрицы.

На рис. 7 представлены зависимости средних размеров частиц наполнителя от их концентрации, полученные из спектральных данных рис. 6. Видно, что во всех случаях с ростом степени наполнения средний размер рассеивающих частиц, которому соответствует максимум на кривых распределения частиц по размерам, увеличивается. Данный факт свидетельствует об агрегации исходных частиц в агломераты и росте их среднего размера с повышением степени наполнения. Если сравнивать две полимерные матрицы – ПС и ПММА, то оказывается, что частицы наполните-

ля (ПЭТФ), как облученного, так и термомеханически обработанного, имеют меньший размер в матрице ПММА. Это может быть связано с тем,

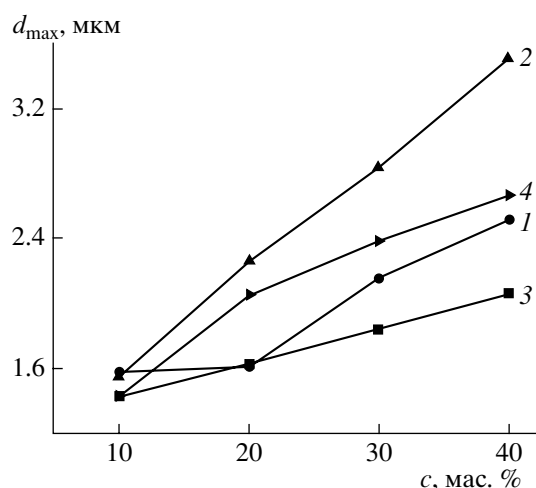


Рис. 7. Зависимость среднего размера частиц ПТФЭ, определенного из данных рис. 6, от концентрации ПТФЭ в смесях с ПС (1, 2) и ПММА (3, 4). 1 и 3 – облученный ПТФЭ, 2 и 4 – термомеханически обработанный ПТФЭ.

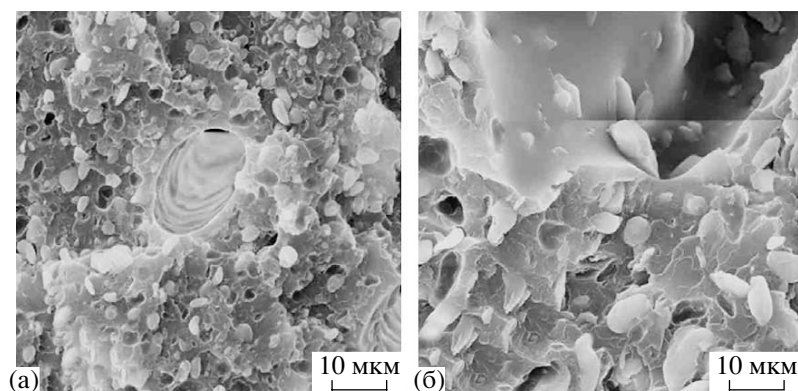


Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки полимерных смесей ПММА–ПТФЭ: а – облученный ПТФЭ, б – термомеханически обработанный ПТФЭ. Содержание ПТФЭ 30 мас. %.

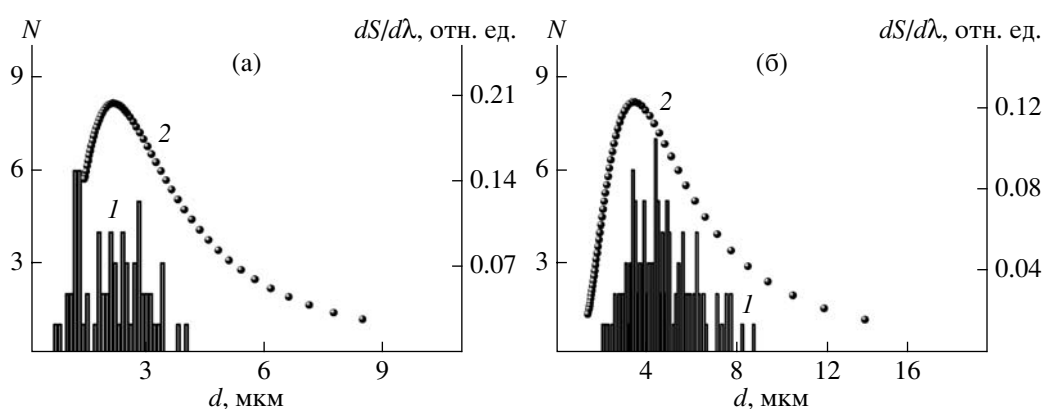


Рис. 9. Распределение частиц ПТФЭ по размерам в полимерных смесях с ПС: а – термомеханически обработанный ПТФЭ, б – облученный ПТФЭ; 1 – данные электронной сканирующей микроскопии, 2 – данные ИК-спектроскопии.

что частицы ПТФЭ имеют лучшую адгезию к матрице ПММА.

Результаты обработки ИК-спектров подтверждаются микроскопическими снимками (рис. 8). Разница в размере частиц ПТФЭ (облученного и термомеханически обработанного) в матрице ПС наглядно выражена. Облучение частиц ПТФЭ ведет к снижению их размеров и лучшей адгезии к ПС. В результате из частиц ПТФЭ образуются агрегаты меньших размеров, поскольку этим частицам становится “выгодней” агрегировать с частицами ПС, чем между собой, и полимерная смесь становится более гомогенной.

На рис. 9 сопоставлены распределения по размерам частиц ПТФЭ в смеси с ПС, полученные с помощью электронной сканирующей микроскопии (кривая 1) и ИК-спектроскопии (кривая 2).

Распределения практически совпадают, что указывает на достоверность предлагаемого метода.

Таким образом, ИК-спектроскопический подход, предложенный для оценки распределения пор по размерам в пористых полимерных пленках [2–5, 7], может быть успешно применен при изучении полимерных композитов и смесей (для определения среднего размера частиц наполнителя, их распределения по размерам, агрегации) при условии, что размер частиц наполнителя попадает в микронный диапазон и существует разница между коэффициентами преломления и плотностью полимерной матрицы и наполнителя.

В заключение выражаем благодарность д-ру Б. Кречмеру и д-ру Д. Леману (Институт полимерных исследований, г. Дрезден) за изготовление образцов полимерных композитов и смесей для данной работы, М. Auf der Landwehr – за по-

мощь в получении электронно-микроскопических снимков, а также Саксонскому Правительству по науке и искусству (SMWK) за поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П.М. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 1993.
2. Пахомов П.М., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1081.
3. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Круглова Е.В., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 4. С. 764.
4. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Маланин М.Н., Михайлова Ю.Н. // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 5. С. 31.
5. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1066.
6. Зисман Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики. М.: Наука, 1970. Т. 3.
7. Пахомов П.М., Маланин М.Н., Кузнецов А.Ю., Хижняк С.Д., Ананьева Т.А. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 6. С. 1014.
8. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976.
9. Pompe G., Häußler L., Pötschke P., Voigt D., Janke A., Geißler U., Hupfer B., Reinhardt G., Lehmann D. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 98. № 3. P. 1308.
10. Klüpfel B., Lehmann D. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. № 5. P. 2819.

IR Spectroscopic Study of Polymer Blends and Composites: A New Approach

S. D. Khizhnyak^a, M. N. Malanin^a, K.-J. Eichhorn^b, and P. M. Pakhomov^a

^a Tver State University,
Sadovyi per. 35, Tver, 170002 Russia

^b Institute of Polymeric Research,
Hohe Straße, D-01069, Dresden, Germany
e-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru

Abstract—The particle size distributions of fillers in the films of polymer composites and blends have been investigated by IR spectroscopy and optical and electron microscopy. A new effective spectroscopic technique is proposed for determining concentration, average size, and particle size distribution of the filler and the character of aggregation of these particles in the bulk of the polymer matrix. The proposed technique is based on the analysis of IR radiation intensity attenuation due to light scattering on filler particles in the polymer matrix. The spectroscopic data are in good agreement with the results of microscopic experiments.

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 7, с. 1141–1149

ЮБИЛЕЙ КАФЕДРЫ
УРАЛЬСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

УДК 541.64:536.7:532.77

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ¹

© 2008 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русина

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 24.05.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Изучены ЖК-переходы в системах цианэтилцеллюлозы с ДМАА и ДМФА, а также гидроксипропилцеллюлозы с этанолом, ДМАА и водой в магнитном поле и в его отсутствие. С увеличением полярности молекул растворителя и уменьшением ММ полимера ЖК-фаза образуется при больших концентрациях и более низких температурах. Магнитное поле приводит к формированию доменной структуры в растворах и расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы. Растворы цианэтилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы обладают “памятью”: после прекращения действия магнитного поля ориентация макромолекул и повышенная температура фазового перехода сохраняются в течение многих часов. С увеличением ММ полимера способность макромолекул к ориентации в магнитном поле уменьшается. Обнаружен пороговый механизм влияния магнитного поля на ЖК-переходы в растворах полимеров. Критическое значение напряженности магнитного поля, вызывающего смещение пограничных кривых, согласуется с величиной H_{cr} , необходимой для фазового перехода холестерического жидкого кристалла в нематический.

Фазовые диаграммы многокомпонентных систем дают полную информацию о взаимной растворимости компонентов в широком диапазоне концентраций и температур. Одни из первых фазовых диаграмм систем полимер–растворитель опубликованы в работах В.А. Каргина, С.П. Папкова и З.А. Роговина в 1937–1939 гг. [1–4]. В 1941 г. появились работы В.А. Каргина и А.А. Тагер [5, 6], посвященные термодинамике растворов полимеров. С конца 40-х годов XX века систематические исследования термодинамических и реологических свойств и построение фазовых диаграмм растворов полимеров проводились в Уральском государственном университете им. А.М. Горького

в созданной А.А. Тагер лаборатории коллоидной химии, которая в 1958 г. была преобразована в кафедру высокомолекулярных соединений. За следующие 50 лет на кафедре были построены фазовые диаграммы сотен полимерных систем: полимер–растворитель, полимер–полимер–растворитель, полимер–полимер и другие с аморфным и кристаллическим разделением фаз. Многие из этих результатов включены в учебные пособия, монографии и обзоры [7–17].

В 80-е годы XX века на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета были начаты исследования ЖК-переходов в растворах полиамидов и полиимидов [18]. ЖК-состояние растворов и расплавов ряда производных целлюлозы было описано в работе [19]. Исследование структуры молекул целлюлозы и ее производных показало, что они име-

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

ют жесткую спиральную конформацию в упорядоченных областях, которая стабилизируется внутримолекулярными водородными связями. Если при растворении указанных полимеров внутримолекулярные Н-связи сохраняются, то молекулы остаются жесткоцепными и, значит, способны упорядочиваться и образовывать мезофазы. Если же при растворении внутримолекулярные Н-связи разрушаются, то цепи становятся гибкими и, как следствие, перестают образовывать упорядоченные фазы. Поэтому для реализации ЖК-состояния растворов целлюлозы и ее производных используют растворители, которые разрушают только межмолекулярные Н-связи (ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксан, хлорированные углеводороды). Фазовые диаграммы растворов производных целлюлозы приведены в работах [19, 20]. Однако данные о фазовых диаграммах таких систем в магнитном поле отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение фазовых переходов систем цианэтилцеллюлоза (ЦЭЦ)–ДМАА, ЦЭЦ–ДМФА, гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ)–этанол, ГПЦ–ДМАА и ГПЦ–вода при наложении магнитного поля и в его отсутствие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ЦЭЦ со степенью замещения 2.6 и $M_w = 1.9 \times 10^5$, образцы ГПЦ марки “Klucel-JF” фирмы “Hercules” со степенью замещения 3.4 и с $M_w = 9.5 \times 10^4$ (ГПЦ-1), 1.4×10^5 (ГПЦ-2) и 1.15×10^6 (ГПЦ-3). Методом РСА было показано, что степень кристалличности образцов ГПЦ не превышает 15%. Степень кристалличности ЦЭЦ составляла 35%. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-13 в излучении $\text{CuK}\alpha$.

В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду, этанол, ДМАА и ДМФА квалификации х.ч., а также смесь трифторуксусной кислоты (ТФУК) с метиленхлоридом в массовом соотношении 1 : 1. О чистоте растворителей судили по показателям преломления [21, 22]. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах в течение нескольких недель при 298 (в воде), 340 (в этаноле) и 350 К (в ДМФА, ДМАА и в смешанном растворителе ТФУК–метиленлорид).

Температуру фазового перехода T_f находили методом точек помутнения [16]. Скорость изменения температуры растворов составляла 12 град/ч. Структуру растворов изучали с помощью поляризационного микроскопа “Olympus BX-51”. При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку [23]. В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещали запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижали с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора составляла ~5 мм) пропускали поляризованный луч света от He-Ne-лазера ЛГН-105. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света была равна нулю. При помутнении системы, вызванном изменением температуры или повышением концентрации раствора, наблюдали увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотоспротивления. Это свидетельствовало об анизотропном характере образующейся фазы, т.е. о фазовом ЖК-переходе.

При проведении исследований в магнитном поле использовали установку, создающую постоянное магнитное поле напряженностью до 15000 Э [23]. Между полюсами магнита помещали прозрачный раствор полимера в запаянной ампуле. Вектор напряженности магнитного поля был направлен перпендикулярно слою раствора толщиной ~5 мм в запаянной ампуле. С помощью термостатирующей рубашки температуру раствора изменяли и фиксировали температуру начала появления опалесценции, которую связывали с возникновением ЖК-состояния.

Коэффициенты диамагнитной восприимчивости систем определяли с помощью вибрационного магнитометра [24]. Полученные величины коэффициентов диамагнитной восприимчивости χ полимеров и их растворов приведены в таблице. Значения χ полимеров по порядку величины удовлетворительно согласуются с литературными данными [25]. Энергию магнитного поля E , запасаемую единицей объема раствора, рассчитывали по уравнению [26] $E = \chi H^2$, где H – напряженность магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Растворы ГПЦ и ЦЭЦ
в органических растворителях*

На рис. 1 приведены определенные для систем ГПЦ-1-ДМАА, ГПЦ-2-ДМАА, ГПЦ-1-этанол, ГПЦ-2-этанол, ЦЭЦ-ДМАА, ЦЭЦ-ДМФА и ЦЭЦ-(метиленхлорид/ТФУК) пограничные кривые, отделяющие прозрачные изотропные растворы от опалесцирующих, анизотропных. Полученные пограничные кривые удовлетворительно согласуются с литературными данными [19]. В обычном свете концентрированные растворы ГПЦ и ЦЭЦ имеют радужную окраску, что согласуется с литературными данными и свидетельствует об образовании в них холестерических жидких кристаллов [19]. Для образца ГПЦ с большей ММ пограничные кривые смещены в область более разбавленных растворов, что согласуется с теорией Флори [27].

Значения дипольных моментов μ молекул использованных растворителей при 293 К составляют [28] 1.69 (этанол), 1.59 (метиленхлорид), 2.28 (ТФУК), 3.81 (ДМАА) и 3.86 Д (ДМФА). Рассчитанная по аддитивной схеме величина μ смеси ТФУК + метиленхлорид равна 1.94 Д. Из сопоставления величин μ и положения пограничных кривых растворов ГПЦ и ЦЭЦ следует, что с увеличением полярности растворителя возникновение ЖК-фазы происходит при более высоких концентрациях и более низких температурах, поскольку с возрастанием полярности растворитель разрушает взаимодействие между макромолекулами в большей степени. Для ДМФА и ДМАА величины μ очень близки. Поэтому положение пограничных кривых растворов ЦЭЦ в указанных растворителях практически совпадает.

Наложение магнитного поля приводит к повышению температуры образования ЖК-фазы T_f в растворах ГПЦ и ЦЭЦ, т.е. к расширению температурно-концентрационной области существования анизотропных растворов. Молекулы жидких кристаллов ориентируются в магнитном поле длинными цепями параллельно силовым линиям магнитного поля [20]. Эта ориентация обусловлена не наличием постоянных магнитных моментов, а молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекул. Согласно литературным данным

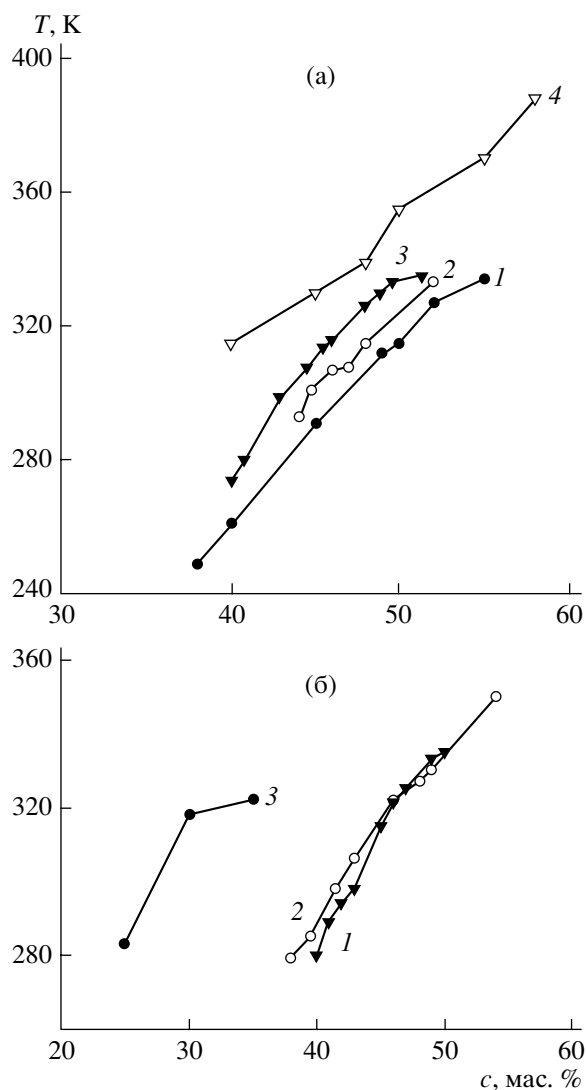


Рис. 1. Пограничные кривые различных систем: а – ГПЦ-1-ДМАА (1), ГПЦ-1-этанол (2), ГПЦ-3-ДМАА (3), ГПЦ-2-этанол (4); б – ЦЭЦ-ДМФА (1), ЦЭЦ-ДМАА (2), ЦЭЦ-(метиленхлорид/ТФУК) (3).

[20, 29, 30], в магнитном поле наблюдается фазовый переход холестерический жидкий кристалл \rightarrow нематический жидкий кристалл. Магнитное поле, начиная с некоторого критического значения напряженности, вызывает раскручивание холестерической спирали, что приводит в итоге к образованию нематического жидкого кристалла, существующего при более высоких температурах, чем холестерический.

Методом поляризационной микроскопии обнаружена “полосатая” текстура растворов ГПЦ и ЦЭЦ после их обработки магнитным полем, сви-

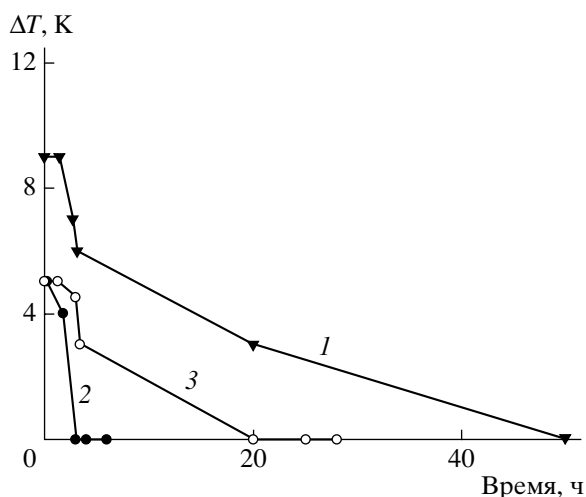


Рис. 2. Временная зависимость ΔT растворов: ГПЦ-3 в ДМАА ($c = 51.3\%$) при 370 К (1), ЦЭЦ в ДМАА ($c = 48.3\%$) при 370 (2) и 298 К (3) после воздействия на них магнитного поля с напряженностью $H = 7$ кЭ.

детельствующая о формировании крупных надмолекулярных образований – доменов. Аналогичное явление для других систем полимер–растворитель описано в работе [20]. Было обнаружено, что после прекращения воздействия магнитного поля в растворах повышенная T_f сохраняется в течение многих часов. Наиболее явно это видно из рис. 2, где представлены временные зависимости величин ΔT (ΔT – разность температур фазового ЖК-перехода в магнитном поле и в его отсутствие). Это указывает на сохранение в растворах структуры, наведенной магнитным полем. Таким образом, исследованные растворы представляют собой “системы с памятью” [31]. Аналогичное явление было отмечено в работе [29].

Полученные данные использовали для оценки времени релаксации τ процесса обратного перехода нематический жидкий кристалл–холестерический жидкий кристалл в растворах после прекращения воздействия магнитного поля. Расчеты проводили по обычному экспоненциальному уравнению. Рассчитанные величины τ составили 18 ч (ГПЦ-3–ДМАА); $\tau_1 = 11$ ч при 298 К и $\tau_2 = 8$ ч при 370 К (ЦЭЦ–ДМАА). Результаты измерений позволили оценить порядок величины теплоты активации ΔH процесса перехода нематический жидкий кристалл–холестерический жидкий кристалл в растворах после прекращения воздействия магнитного поля. Величина ΔH , рассчитан-

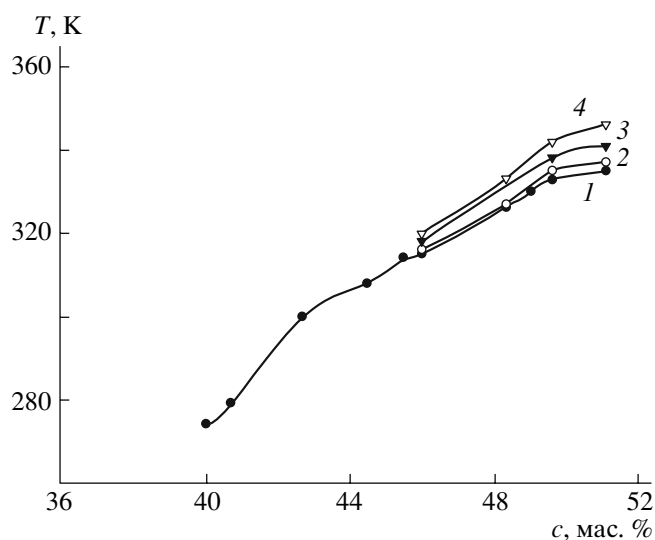


Рис. 3. Пограничные кривые системы ГПЦ-3–ДМАА. $H = 0$ (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4).

ная по уравнению $\ln(\tau_1/\tau_2) = (\Delta H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$, составила ~ 4 кДж/моль, что качественно согласуется с литературными данными относительно небольших энтальпий фазовых ЖК-переходов [25, 30].

На рис. 3 и 4 приведены пограничные кривые системы ГПЦ-3 – ДМАА и ЦЭЦ–ДМАА при разной напряженности магнитного поля H . Видно, что с ростом H температурно-концентрационная область существования ЖК-растворов увеличивается. Чем выше H , тем больше смещение пограничных кривых. Аналогичное явление обнаружено для растворов ГПЦ в этаноле и ЦЭЦ в ДМФА.

Растворы ГПЦ в воде

Водные растворы ГПЦ относятся к системам с сильными электронодонорными (водородными) связями [32]. Вследствие наличия двух подвижных протонов и двух неподеленных электронных пар на атоме кислорода молекула воды может выступать и как донор, и как акцептор электронов и участвовать в образовании четырех водородных связей с энергией 20 кДж/моль. Благодаря этому формируется рыхлая структура воды с большим свободным объемом. В воде доля специфического взаимодействия составляет всего 7% [32]. Межмолекулярные взаимодействия ГПЦ

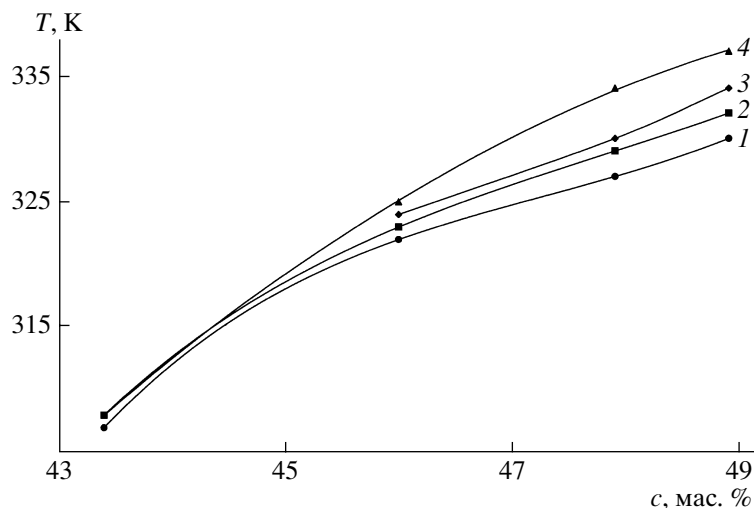


Рис. 4. Пограничные кривые системы ЦЭЦ–ДМАА. $H = 0$ (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4).

с водой могут определяться как гидрофильной гидратацией с образованием водородных связей между полимером и растворителем, так и явлением “гидрофобной гидратации” [33], заключающейся в уплотнении структуры воды вокруг неполярных метильных и метиленовых групп молекул ГПЦ при образовании растворов.

Исследованию фазового равновесия системы ГПЦ–вода посвящены многочисленные публикации [33–46]. В некоторых из них даны значения НКТР системы ГПЦ–вода. На рис. 5 показана фазовая диаграмма системы ГПЦ-1–вода. В основном она согласуется с фазовыми диаграммами этой системы, приведенными в обзоре [19] и работах [33–46]. На диаграмме можно выделить четыре области: I – область изотропных прозрачных растворов, II – область анизотропных прозрачных растворов, III – область расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета, IV – область анизотропных, опалесцирующих по всему объему растворов (1 – неокрашенных, 2 – окрашенных в синий цвет, что типично для холестерического ЖК-типа [19, 47]). Согласно литературным данным [34], при концентрации ГПЦ с ~80% и более в растворах образуются кристаллосольваты.

Пограничная кривая, характеризующая фазовый переход при нагревании, имеет форму бинадали. По-видимому, в результате разрушения гидрофильной и гидрофобной гидратации ГПЦ вначале происходит аморфное расслаивание растворов с

образованием двух сосуществующих разбавленной и концентрированной фаз (НКТР равна 298 К). Одновременно с этим в концентрированной фазе образуются анизотропные кристаллосольваты, выпадающие в осадок.

Наложение магнитного поля вызывает повышение температуры фазового перехода при нагревании, связанное, вероятно, с изменением ориентации макромолекул в растворах (рис. 6). При этом, как и растворы ГПЦ и ЦЭЦ в органических растворителях, система ГПЦ–вода обладает памятью: повышенная T_f сохраняется в течение многих часов после прекращения воздействия на раствор магнитного поля (рис. 7). Рассчитанное время релаксации процесса достижения исходной ориентации макромолекул $\tau = 260$ ч ($c = 53.5\%$) и

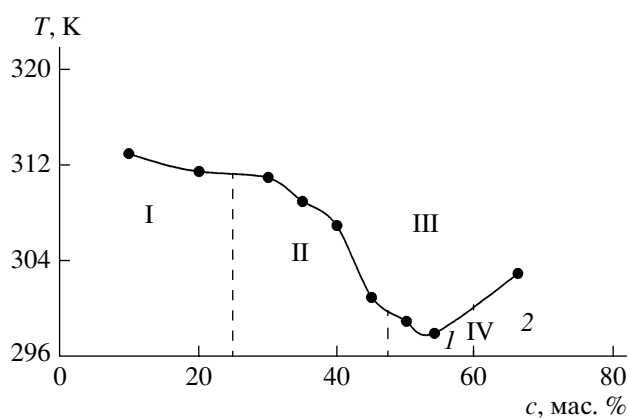


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы ГПЦ-1–вода. Пояснения в тексте.

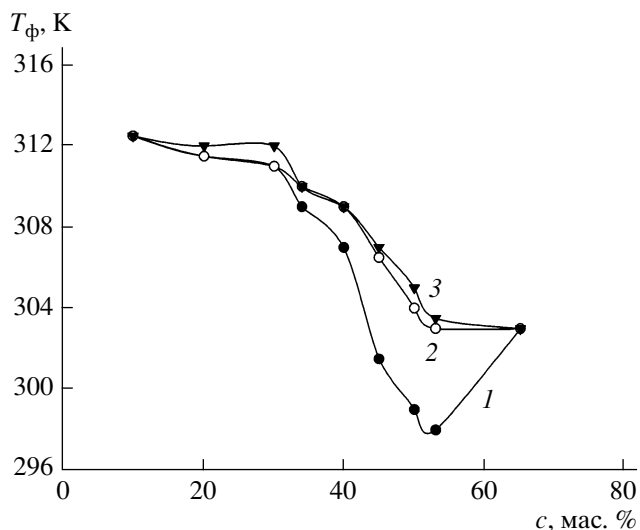


Рис. 6. Пограничные кривые системы ГПЦ-1-вода. $H = 0$ (1), 5 (2) и 9 кЭ (3).

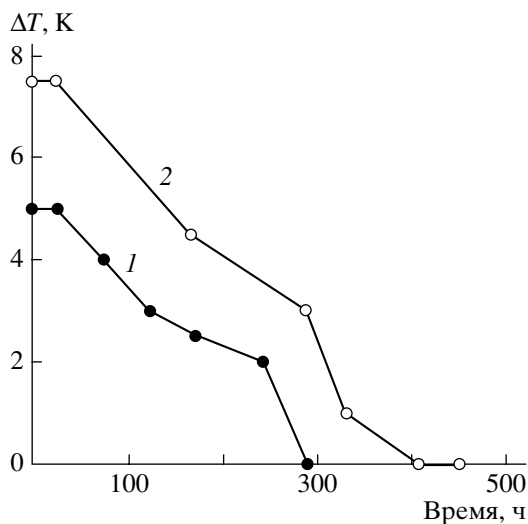


Рис. 7. Временная зависимость ΔT растворов ГПЦ-1 в воде. $c = 53.5$ (1) и 49.6% (2).

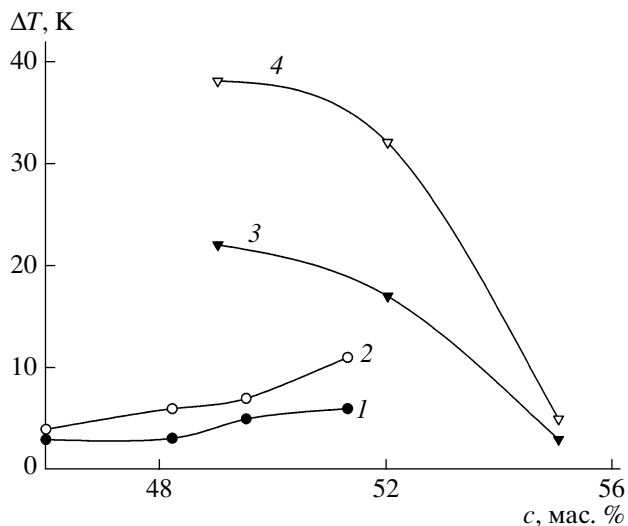


Рис. 8. Концентрационная зависимость ΔT растворов ГПЦ-3 (1, 2) и ГПЦ-1 (3, 4) в ДМАА. $H = 5$ (1, 3) и 9 кЭ (2, 4).

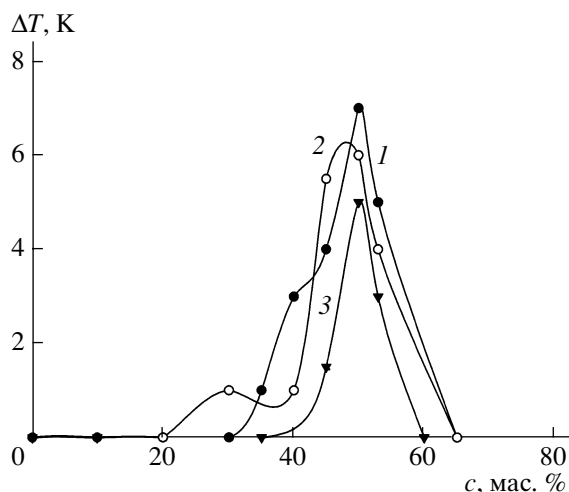


Рис. 9. Концентрационная зависимость ΔT растворов ГПЦ-1 в воде. $H = 5$ (1), 9 (2) и 13 кЭ (3).

103 ч ($c = 49.6\%$). С увеличением концентрации полимера время релаксации возрастает, что обусловлено большей вязкостью системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из данных, представленных выше, магнитное поле приводит к расширению температурно-концентрационной области существования ЖК-фазы. Это обусловлено, по-видимому, фазовым переходом холестерический жидкий кристалл \rightarrow нематический жидкий кристалл и

ориентацией макромолекул параллельно силовым линиям магнитного поля [20, 29]. При этом в растворах образуются крупные надмолекулярные образования – домены.

Влияние магнитного поля на ЖК-переходы в зависимости от концентрации полимера в растворе имеет экстремальный характер. На рис. 8 и 9 изображена концентрационная зависимость ΔT систем ГПЦ-1-ДМАА, ГПЦ-3-ДМАА и ГПЦ-1-вода при разной напряженности магнитного поля. При анализе влияния концентрации растворов

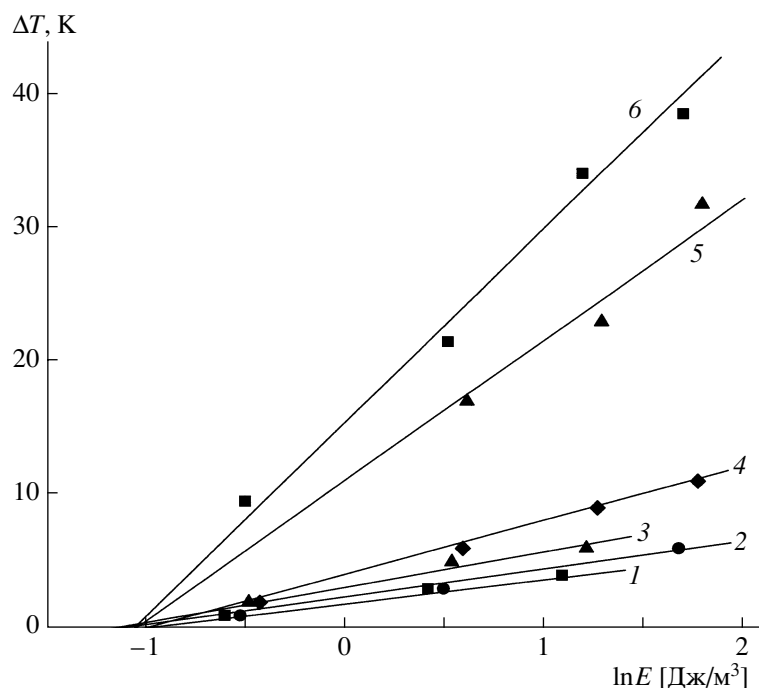


Рис. 10. Зависимость ΔT от $\ln E$ растворов ГПЦ-3 (1–4) и ГПЦ-1 (5, 6) в ДМАА. $c = 46.1$ (1), 48.3 (2), 49.6 (3), 51.3 (4), 52.0 (5) и 49.0% (6).

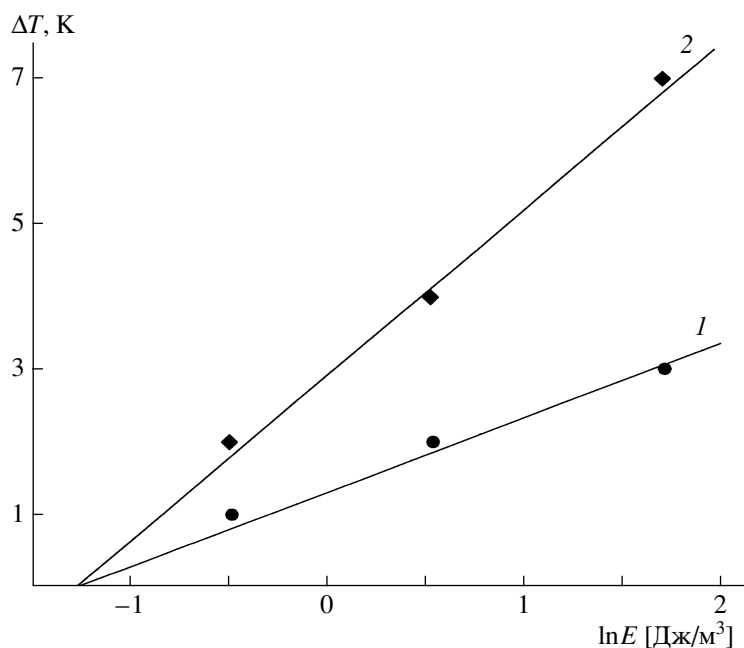


Рис. 11. Зависимость ΔT от $\ln E$ растворов ЦЭЦ в ДМАА. $c = 46.0$ (1) и 48.8% (2).

ГПЦ на вызванное магнитным полем изменение температуры фазового перехода следует учитывать два фактора. Во-первых, повышение концентрации приводит к увеличению числа макромолекул, способных к ориентации в магнитном

поле, что должно вызывать увеличение T_f . Во-вторых, рост концентрации полимера в растворе способствует образованию более плотной флуктуационной сетки зацеплений, что препятствует протеканию ориентационных процессов и ослаб-

ляет влияние магнитного поля. В целом зависимость ΔT от концентрации описывается, по-видимому, кривой с максимумом. Следует отметить, что для растворов образца ГПЦ-1 меньшей ММ величина ΔT существенно выше (рис. 8). Это свидетельствует о большей ориентации в магнитном поле молекул меньших размеров, что согласуется с литературными данными [48].

На рис. 10 и 11 представлены зависимости ΔT от $\ln E$ для систем ГПЦ-1–ДМАА, ГПЦ-3–ДМАА и ЦЭЦ–ДМАА. Видно, что они описываются прямыми линиями. С увеличением энергии магнитного поля, запасаемой растворами, величина ΔT возрастает. При этом влияние поля на фазовые переходы имеет пороговый характер: изменение T_{ϕ} начинается с некоторой критической напряженности поля H_{cr} . Эта величина составляет 2.3 кЭ для системы ГПЦ–ДМАА и 2.0 кЭ для системы ЦЭЦ–ДМАА. По порядку величины указанные значения согласуются с величиной H_{cr} , необходимой для реализации фазового перехода холестерический жидкий кристалл–нематический жидкий кристалл [20, 30]. При этом $\Delta T = K \ln(E/E_0)$ или $T_{\phi}(H > H_{cr}) = T_{\phi}(H = 0) + K \ln(E/E_0)$. Коэффициент K зависит от ММ полимера и от его концентрации в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32888 и 05-08-17948) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (проект RG07-005-02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П., Каргин В.А., Роговин З.А. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 1–2. С. 156.
2. Папков С.П., Каргин В.А., Роговин З.А. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 6. С. 607.
3. Роговин З.А., Папков С.П., Каргин В.А. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 6. С. 793.
4. Каргин В.А., Папков С.П., Роговин З.А. // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. № 1–2. С. 206.
5. Тагер А.А., Каргин В.А. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 9. С. 1029.
6. Тагер А.А., Каргин В.А. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. № 9. С. 1036.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
8. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
9. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
10. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
11. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
13. Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.
14. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1051.
15. Русинова Е.В., Вшивков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1602.
16. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
17. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
18. Андреева В.М., Коневец В.И., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 538.
19. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
20. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
21. Вайсбергер М., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
22. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974.
23. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Кудреватых Н.В., Галяс А.Г., Алексеева М.С., Кузнецов Д.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1870.
24. Чечерников В.И. Магнитные измерения. М.: МГУ, 1969.
25. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
26. Савельев И.В. Курс общей физики. М.: Наука, 1988. Т. 2.

27. Flory P.J. Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
28. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1993.
29. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкина. М.: Химия, 1980.
30. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
31. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 1347.
32. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
33. Fortin S., Charlet G. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2286.
34. Fischer H., Murray M., Keller A., Odell J.A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4623.
35. Kagemoto A., Tada K., Baba Y., Fujishiro R. // Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1970. V. 13. P. 43.
36. Nystrom B., Bergman R. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 431.
37. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 69.
38. Nishio Y., Chiba R., Miyashita Y., Oshima K., Miyajima T., Kimura N., Suzuki H. // Polym. J. 2002. V. 34. № 3. P. 149.
39. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 34. № 4. P. 97.
40. Ryotaru C., Yoshiyuki N. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 5. P. 1706.
41. Guido S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4530.
42. Furusawa K., Tagawa T. // Colloid Polym. Sci. 1985. V. 263. № 5. P. 353.
43. Suto S., Nishibory W., Kudo K., Karasawa M. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. № 3. P. 737.
44. Werbowyj R.S., Gray D.G. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1979. V. 20. № 1. P. 102.
45. Lu X., Hu Z., Schwartz J. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 9164.
46. Bergman R., Sundelof Z.O. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. P. 881.
47. Капустин А.П. Экспериментальные методы исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
48. Кольцов А.И., Капралов В.М., Ром Х., Хачатуров А.С., Шабсельс Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1765.

Effect of Magnetic Field on Phase Transitions in Solutions of Cellulose Derivatives

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Abstract—LC transitions occurring in mixtures of cyanoethyl cellulose with DMAA or DMF and hydroxypropyl cellulose with ethanol, DMAA, or water in the presence and absence of magnetic field have been studied. With an increase in the polarity of solvent molecules and a decrease in the molecular mass of the polymer, the LC phase develops at higher concentrations and lower temperatures. Under application of magnetic field, the domain structure is formed in solutions and the temperature–concentration region of the LC phase widens. Cyanoethyl cellulose and hydroxypropyl cellulose solutions are found to possess memory: after the magnetic field is switched off, the orientation of macromolecules and the increased temperature of phase transitions are preserved for many hours. As the molecular mass of the polymer is increased, the ability of macromolecules to orient themselves in the magnetic field declines. The threshold mechanism governing the effect of magnetic field on LC transitions in polymer solutions has been discovered. The critical value of magnetic intensity that brings about a shift in boundary curves is consistent with the value of H_{cr} necessary for the cholesteric liquid crystal–nematic liquid crystal phase transition.

УДК 541.64:536.7:532.77

ЭНТАЛЬПИЯ РАЗБАВЛЕНИЯ – ПРЯМАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСТВОРАХ И ГЕЛЯХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2008 г. А. П. Сафронов, Т. В. Терзиян

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 13.05.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Проведен анализ калориметрических данных по концентрационным зависимостям энтальпии разбавления растворов полимеров. Показано, что форма зависимостей сильно зависит как от природы межмолекулярных взаимодействий в растворах и гелях полимеров, так и от особенностей их структуры, включая фазовое и релаксационное состояние. В этой связи концентрационная зависимость энтальпии разбавления рассматривается как своего рода спектральная кривая, содержащая информацию об энергетическом состоянии раствора и геля полимера в зависимости от его концентрации. Представлены теоретические модели, позволяющие количественно выделять из таких кривых вклады парных межмолекулярных и электростатических взаимодействий в растворах, вклады, обусловленные метастабильным состоянием стеклообразного полимера и наличием кристаллического упорядочения.

ВВЕДЕНИЕ

Калориметрические измерения наряду с изучением фазовых диаграмм, сорбцией паров растворителей и осмометрией составляли фундамент физической химии полимеров в момент ее обособления от коллоидной химии в конце 30-х годов XX века. Но, начиная с 1960 г., интерес к прямым термодинамическим измерениям в полимерной науке стал снижаться, число публикаций непрерывно уменьшалось, и в настоящее время они стали очень редки. Область прямых калориметрических (и в целом термодинамических) измерений по сути дела “опустела”. С нашей точки зрения снижение интереса к прямым калориметрическим измерениям для полимерных растворов обусловлено тем, что классические подходы к их трактовке и осмыслению малоинформативны. В данной статье мы попытались в определенной мере “реабилитировать” этот экспериментальный метод, обобщить опыт получения и осмысления калориметрических данных для разнообразных

полимерных систем, полученных в работах кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета за последние два десятилетия, и продемонстрировать, каким образом можно существенно усилить информативность термодинамического анализа в полимерных растворах и гелях.

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ЭНТАЛЬПИИ РАЗБАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА

В основе классического термохимического анализа раствора лежит величина энтальпии смешения ΔH^m – изменение энтальпии при образовании 1 моля или 1 г раствора из соответствующих количеств индивидуальных компонентов при постоянной температуре. Энтальпия смешения зависит от состава раствора и в общем случае описывается гладкой куполообразной кривой, чаще всего одного знака в области положительных или отрицательных значений энтальпии. Величина ΔH^m является интегральной характеристикой, и, как следствие, ее концентрационная зависимость нивелирует структурные особенности растворов разной концентрации.

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: Alexander.safronov@usu.ru (Сафронов Александр Петрович).

Более информативными, естественно, являются величины парциальных энтальпий компонентов, которые связаны с первой производной энтальпии смешения по составу и которые непосредственно отражают изменения энергии межмолекулярного взаимодействия при добавлении какого-либо компонента к раствору. Парциальные величины могли бы с успехом применяться для содержательного термодинамического анализа в растворах полимеров, однако способ их вычисления по методу отсечения отрезков [1], как и любое численное дифференцирование, приводит к слишком большим погрешностям, которые ставят под сомнение адекватность выводов. Для низкомолекулярных систем выходом из данной ситуации является повышение точности прямых экспериментальных измерений энтальпии смешения. Однако для полимерных растворов этот путь не может быть реализован, прежде всего потому, что для них энтальпия смешения не является непосредственно измеряемой величиной.

В растворах полимеров энтальпия смешения не измеряется, а рассчитывается с использованием термодинамического цикла, впервые примененного в работе А.А. Тагер [2]. Цикл включает измерение энтальпии растворения полимера в исследуемом растворителе и энтальпии разбавления растворов определенной концентрации в этом же растворителе. Полученные данные используют для нахождения энтальпии смешения раствора по формуле

$$\Delta H^m = \omega_2(\Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{разб}}),$$

где ΔH^m – удельная энтальпия смешения, ω_2 – массовая доля полимера в растворе, $\Delta H_{\text{раств}}$ – энтальпия растворения 1 г полимера в большом избытке растворителя, $\Delta H_{\text{разб}}$ – энтальпия разбавления заранее приготовленного раствора концентрации ω_2 , отнесенная к массе полимера в разбавляемом растворе.

$\Delta H_{\text{разб}}$ является непосредственно измеряемой величиной, ее анализу и будет посвящено все последующее изложение.

Согласно классическому подходу, она обычно рассматривалась лишь как промежуточная характеристика, используемая для вычисления энталь-

пии смешения. С нашей точки зрения, тем самым физический смысл величины $\Delta H_{\text{разб}}$ серьезно недооценивался. Именно содержательная трактовка концентрационных зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$ может существенно повысить информативность термодинамического описания растворов полимеров. Во-первых, энтальпия разбавления непосредственно измеряется, и ее точность зависит лишь от совершенства применяемых приборов и методик. Во-вторых, она несет значительно больше информации, чем энтальпия смешения, поскольку по своему физическому смыслу $\Delta H_{\text{разб}}$ ближе к дифференциальной характеристике раствора. На этом следует остановиться подробнее.

Рассмотрим раствор полимера, термодинамическое состояние которого при постоянных значениях концентрации, давления и температуры характеризуется, в частности, некоторым значением энтальпии. В растворе имеются парные контакты молекул растворителя, звеньев полимера, присутствуют определенные фрагменты надмолекулярной структуры, например, кристаллиты, ионные ассоциаты в случае полиэлектролитов, различные конформации цепей и т.п. Все перечисленные структурные элементы вносят вклад в энтальпию данного состояния раствора. Каждой концентрации раствора будет соответствовать свой уровень энтальпии. Добавим теперь к раствору избыток растворителя так, чтобы образовался раствор изолированных макромолекулярных клубков. В ходе процесса все структурные неоднородности раствора будут разрушены, все виды межмолекулярных взаимодействий “насытятся”, конформации всех макромолекул придут в равновесное состояние. В этом смысле состояние данного бесконечно разбавленного раствора можно характеризовать неким нулевым (базовым) уровнем энтальпии. Переход между состоянием раствора с определенным уровнем энтальпии и состоянием с базовым уровнем энтальпии реализуется в процессе разбавления.

Иными словами, энтальпия разбавления, рассчитанная на единицу количества полимера, с точностью до знака характеризует избыток энтальпии раствора конечной концентрации по сравнению с базовым уровнем энтальпии бесконечно разбавленного раствора. Это разностная величина, и в таком случае экспериментальное

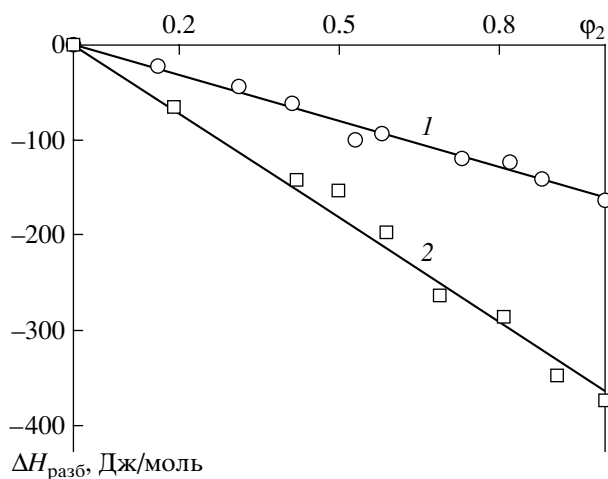


Рис. 1. Концентрационные зависимости энтальпии разбавления растворов НК (1) и СКД (2) в хлороформе при 25°C.

измерение энтальпии разбавления аналогично процедуре получения любого спектра, полосы которого характеризуют переходы системы между энергетическими состояниями. С этой точки зрения, зависимость энтальпии разбавления от состава раствора представляет собой полный сплошной спектр энтальпии межмолекулярного взаимодействия в растворах разного состава по отношению к уровню энтальпии бесконечно разбавленного раствора.

Отсюда следует, что анализ концентрационных зависимостей энтальпии разбавления, подобно анализу спектров, позволяет получать информацию о различных энергетических состояниях раствора и характере его структурной организации. Как и для электромагнитных спектров, такой анализ возможен, если имеются теоретические зависимости, описывающие взаимосвязь энтальпии раствора и его структурную организацию. Ниже будут представлены примеры такого анализа на примере разнообразных систем полимер–растворитель, в разное время исследованных авторами, и будет показано, как даже в самых сложных системах можно последовательно выделить достаточно простые закономерности и получить ценную информацию об особенностях межмолекулярных взаимодействий в растворе и о структурных особенностях полимера.

РАСТВОРЫ С ПРЕОБЛАДАНИЕМ ПАРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В простейшем случае единственным вкладом в энтальпию смешения является вклад парных взаимодействий молекул растворителя и полимерных звеньев. Именно эта ситуация была заложена в исходный вариант теории Флори–Хаггинса, в рамках которой энтальпийный вклад межмолекулярных взаимодействий был попросту заимствован из теории регулярных растворов [3]. В данном случае взаимодействие компонентов исчерпывающе описывается единственным параметром χ (впоследствии χ_H), представляющим собой нормированную энергию взаимообмена

$$\chi = \frac{N_A \omega}{RT} = \frac{N_A}{RT} \left(\epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \right),$$

где N_A – число Авогадро.

Средняя мольная энтальпия смешения Δh^m и парциальная энтальпия растворителя Δh_1 имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta h^m &= \chi_H RT \phi_1 \phi_2 \\ \Delta h_1 &= \chi_H RT \phi_2^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Легко показать, что в рамках теории Флори–Хаггинса энтальпия разбавления полимерного раствора от начальной до конечной концентрации в расчете на единицу количества полимера записывается следующим образом:

$$\Delta H_{\text{разб}} = \chi_H RT (\phi_{2, \text{нач}} - \phi_{2, \text{кон}}) \quad (2a)$$

Уравнение (2a) имеет четкий физический смысл разности энергии двух состояний раствора с различной концентрацией полимера. Если конечное состояние раствора является “бесконечно разбавленным”, то $\phi_{2, \text{кон}} = 0$, и уравнение (2a) еще более упрощается:

$$\Delta H_{\text{разб}} = \chi_H RT \phi_2 \quad (2б)$$

Таким образом, теория Флори–Хаггинса предсказывает, что по отношению к системе изолированных макромолекул энергия полимерного раствора линейно возрастает ($\chi_H > 0$) или убывает ($\chi_H < 0$) с повышением концентрации. На практике такой характер концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ от состава действительно наблюдается для полимеров, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии. На рис. 1 пред-

ставлена такая зависимость для растворов НК и СКД в хлороформе. Практически линейный ее характер означает, что спектр межмолекулярных взаимодействий в этих растворах полностью определяется парными взаимодействиями компонентов, доминирующими во всей области составов.

В связи с рассмотрением данной наиболее простой системы уместно остановиться на некоторых “технических” особенностях сопоставления теоретических и экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$.

Уравнения (1) и (2) определяют мольные значения термодинамических функций в зависимости от объемной доли компонентов раствора, что является традиционным для теорий полимерных растворов. Однако в решеточной модели Флори–Хаггинса предполагается, что молекула растворителя и звено полимера занимают равный объем на решетке. В реальных растворах полимеров это совсем не так. Значит, при оценке парного параметра взаимодействия следует учесть различие в объеме молекул растворителя и звена полимера и относить параметр χ_H к некоторому единичному объему раствора. На практике достаточно удобным представляется использовать величины ван-дер-ваальсова объема, который может быть легко вычислен по известным таблицам Бонди [4]. Тогда экспериментально измеряемые значения энтальпии разбавления $\Delta H_{\text{разб}}$ (Дж/моль) должны быть нормированы на объем звена полимера, а массовая доля полимера пересчитана в объемную:

$$\Delta H_{\text{разб}} = \frac{\Delta H_{\text{разб, уд}} M_2}{R_2} \quad (3)$$

$$\varphi_2 = \frac{\omega_2 R_2 / M_2}{\omega_1 R_1 / M_1 + \omega_2 R_2 / M_2},$$

где $\Delta H_{\text{разб, уд}}$ выражена в Дж/г, M_1 , M_2 – мольные массы растворителя и звена, R_1 , R_2 – их ван-дер-ваальсов объем.

Подобное приведение выполнено для данных, представленных на рис. 1, и будет использовано во всех последующих системах.

ВЛИЯНИЕ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРА НА ЭНТАЛЬПИЮ РАЗБАВЛЕНИЯ

Проблема учета стеклообразного состояния полимера при анализе энтальпии растворения полимера имеет давнюю историю. Первые калориметрические измерения для растворов ПС и ПММА, выполненные Тагер [5], Шульцем [6, 7], Липатовым и Меерсон [8] в начале 50-х годов XX века, показали, что полимеры, находящиеся при температуре опыта в стеклообразном состоянии, растворяются с большим выделением тепла независимо от качества растворителя. Экзотермический эффект растворения наблюдался даже в термодинамически плохих растворителях – таких как циклогексан для ПС, что противоречило предсказаниям теории. На основании этих данных было выработано представление об особом вкладе в энтальпию растворения, обусловленном стеклообразным состоянием полимера.

Современные представления о природе такого вклада схематично иллюстрирует рис. 2, где представлена зависимость энтальпии полимера от температуры, построенная по аналогии с известной температурной зависимостью удельного объема полимера [9]. Точка *A* отвечает равновесному состоянию полимера выше температуры стеклования, которое характеризуется большим свободным объемом и повышенным значением энтальпии, соответствующим увеличенным межмолекулярным расстояниям. При понижении температуры до точки *B*, которой соответствует переход в стеклообразное состояние, межмолекулярные расстояния сокращаются и энтальпия системы понижается. Однако при дальнейшем уменьшении температуры подвижность полимерных цепей снижается настолько, что они не могут принять равновесную конформацию *Г* с низким уровнем энтальпии и малыми межмолекулярными расстояниями, в результате в структуре полимера накапливаются участки, характеризующиеся метастабильной конформацией *B*. Таким образом, в энергетическом спектре стеклообразного полимера возникают “замороженные” колебательные моды с повышенной энтальпией. В процессе растворения стеклообразного полимера “замороженные” моды релаксируют и выделяется теплота ΔH_c .

В литературе был предложен ряд эмпирических подходов [10, 11] для оценки ΔH_c , которые,

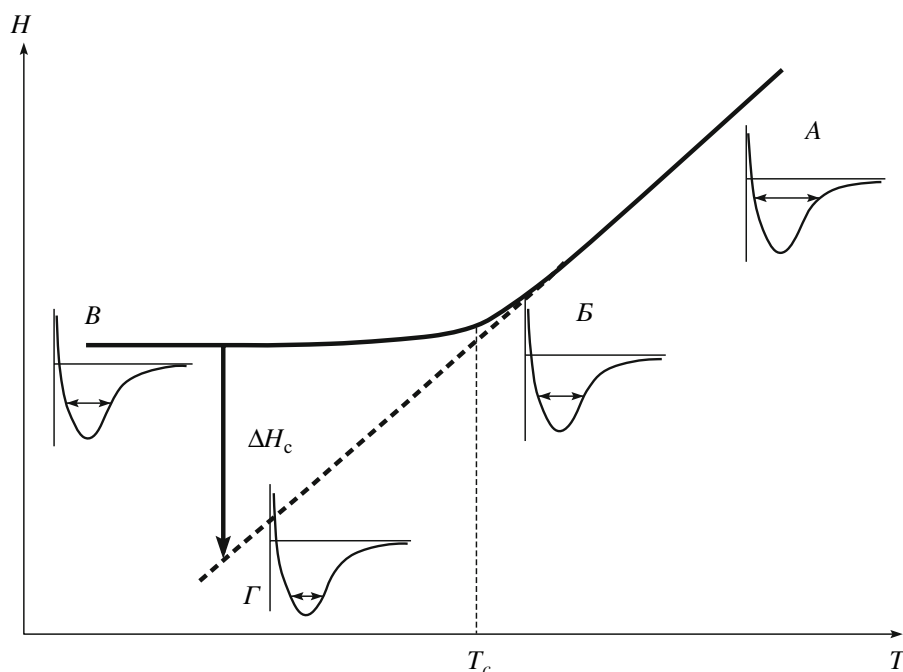


Рис. 2. Схематичная температурная зависимость энтальпии аморфного полимера в разных релаксационных состояниях: *A* – эластическое состояние при $T > T_c$; *B* – полимер при $T = T_c$; *B* – стеклообразное состояние при $T < T_c$; *Г* – эластичное состояние в растворе при $T < T_c$. Вставки иллюстрируют различия в энергии и амплитуде колебаний звеньев в указанных состояниях.

однако, не позволяли связать данную величину с параметрами структуры стеклообразного полимера. Эта задача в полуэмпирическом приближении была решена в работах одного из авторов [12–14], где была предложена термодинамическая модель оценки энтальпии релаксации стеклообразной структуры.

В рамках модели предполагается, что метастабильный характер структуры стеклообразного полимера и связанный с ней повышенный уровень энтальпии обусловлен существованием метастабильных вакансий в полимерной матрице. Вакансии представляют собой ту часть свободного объема полимера, которая связана с ограничением подвижности сегментов ниже температуры стеклования, и характеризуются повышенным уровнем энтальпии. В рамках данной модели избыточная энтальпия, приходящаяся на одну вакансию, приравнивается ϵ_{22} – величине энергии когезии полимерных звеньев. Физический смысл этого понятен: избыточная энтальпия стекла обусловлена тем, что стеклование препятствует сближению и установлению связей между звеньями вблизи метастабильной вакансии.

Метастабильные вакансии сохраняются и в растворах высокой концентрации. Если в структуре раствора полимера объемная доля метастабильных вакансий составляет ϕ_V , то полная величина запасенной энтальпии будет $\epsilon_{22}\phi_V$. При разбавлении такого раствора вся запасенная энтальпия будет выделяться как энтальпия разбавления раствора данной концентрации.

Объемная доля метастабильных вакансий в структуре раствора зависит от содержания растворителя, поскольку растворитель выступает в роли пластификатора стеклообразной структуры. Процесс пластификации в рамках модели был рассмотрен как квазихимическая реакция между молекулой растворителя и вакансией, и было получено [13] выражение для объемной доли метастабильных вакансий в растворе произвольной концентрации

$$\phi_V = \phi_V^0 \phi_2^{(1/\phi_V^0)-2}, \quad (4)$$

где ϕ_V^0 – объемная доля метастабильных вакансий в структуре индивидуального стеклообразного полимера.

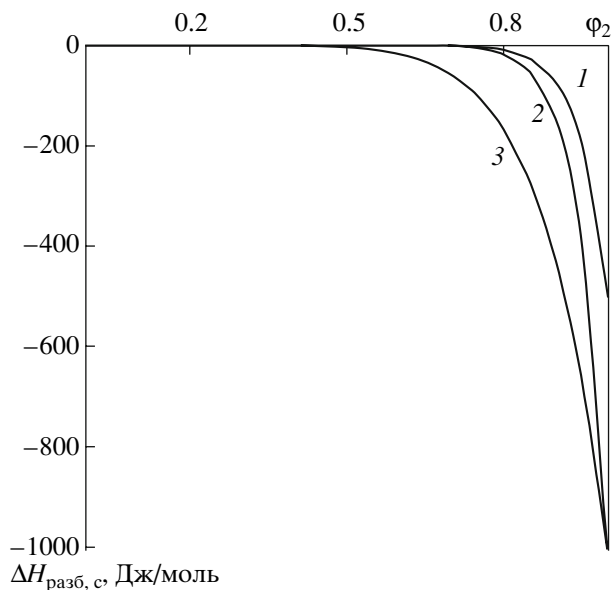


Рис. 3. Теоретическая зависимость вклада метастабильной стеклообразной структуры в энтальпию разбавления: 1 – $\phi_V^0 = 0.05$, $\epsilon_{22} = -10$ кДж/моль; 2 – $\phi_V^0 = 0.05$, $\epsilon_{22} = -20$ кДж/моль; 3 – $\phi_V^0 = 0.1$, $\epsilon_{22} = -10$ кДж/моль.

С учетом выражения (4) вклад в энтальпию разбавления, обусловленный метастабильной природой стекла, приобретает следующий вид:

$$\Delta H_{\text{разб,с}} = \epsilon_{22} \phi_V^0 \phi_2^{(1/\phi_V^0)-2} \quad (5)$$

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб,с}}$ при разных значениях параметров ϵ_{22} и ϕ_V^0 . Видно, что вклад стеклообразного состояния в энтальпию разбавления выражается резко спадающей кривой, лежащей в области отрицательных значений энтальпии и ограниченной областью концентрированных растворов полимера.

Экспериментальные концентрационные зависимости энтальпии разбавления для ряда типичных стеклообразных полимеров приведены на рис. 4. Во всех случаях кривые представляют собой линейную комбинацию вклада, обусловленного межмолекулярными взаимодействиями (уравнение (2б)), и вклада метастабильной стеклообразной структуры, определяемого выражением (5):

$$\Delta H_{\text{разб}} = \Delta H_{\text{разб,взаим}} + \Delta H_{\text{разб,с}} \quad (6)$$

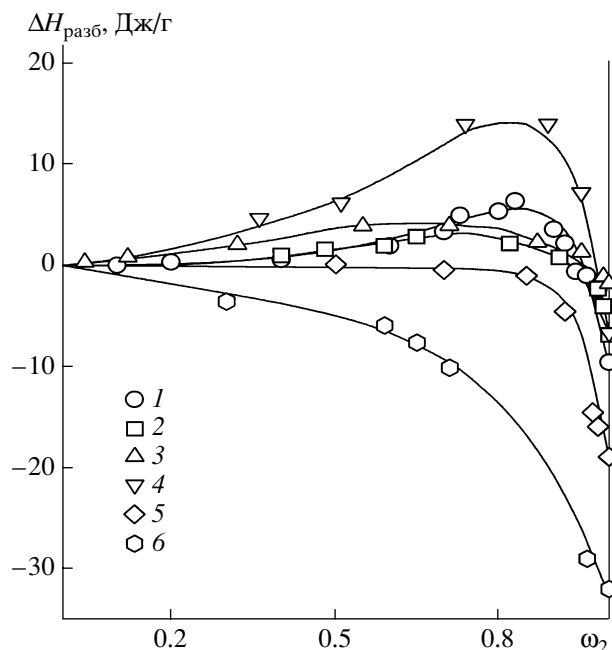


Рис. 4. Концентрационные зависимости энтальпии разбавления растворов стеклообразных полимеров ПС–циклогексан (1), ПС–декалин (2), ПВА–ССl₄ (3), поли-1-винилпиразол–толуол (4), ПС–этилбензол (5), ПС–хлороформ (6). $T = 33$ (1), 35 (2), 27 (3), 34 (4) и 25°C (5, 6).

Вклад $\Delta H_{\text{разб,с}}$ всегда отрицателен, а вклад $\Delta H_{\text{разб,взаим}}$ может иметь разные знаки в зависимости от знака параметра χ_H . Значения данного параметра, а также параметров стеклообразной структуры для систем, представленных на рис. 4, приведены в табл. 1. Если параметр $\chi_H < 0$, то концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ полностью лежит в области отрицательных значений (например, для системы ПС–хлороформ), а если $\chi_H > 0$, то она является знакопеременной (например,

Таблица 1. Параметры парного взаимодействия и метастабильной структуры для ряда систем стеклообразный полимер–растворитель (в расчете на единицу вандер-ваальсова объема)

Система	$\chi_H RT$, Дж/моль	ϵ_{22} , Дж/моль	ϕ_V^0
ПС–циклогексан (306 К)	154	-7890	0.08
ПВА–ССl₄ (300 К)	74	-5020	0.05
ПС–декалин (308 К)	155	-2140	0.09
Поли-1-винилпиразол–толуол (307 К)	-386	-12710	0.08
ПС–этилбензол (298 К)	0	-8170	0.06
ПС–хлороформ (298 К)	-220	-8010	0.08

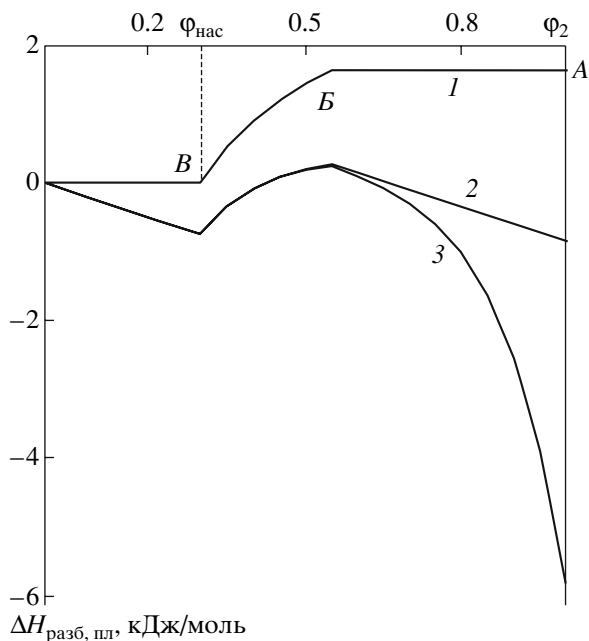


Рис. 5. Теоретическая зависимость вклада плавления кристаллитов в энтальпию разбавления растворов частично кристаллического полимера: 1 – в атермическом растворителе при $T > T_c$; 2 – с учетом парных взаимодействий при $T > T_c$; 3 – с учетом парных взаимодействий при $T < T_c$. $\Delta H_{\text{пл}} = 1.64$ кДж/моль, $\alpha = 0.6$, $\phi_{2, \text{нас}} = 0.3$, $\chi = -1$, $\phi_V^0 = 0.1$, $\epsilon_{22} = -33.2$ кДж/моль.

в системе ПС–декалин). Последний вид зависимости типичен для растворов стеклообразных полимеров вблизи ВКТР [12, 13].

ВЛИЯНИЕ УЧАСТКОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРЕ НА ЭНТАЛЬПИЮ РАЗБАВЛЕНИЯ

Наличие в структуре полимера кристаллических участков, разумеется, вносит свой вклад ($\Delta H_{\text{разб, пл}}$) в спектр межмолекулярных взаимодействий в растворе и, следовательно, в величину энтальпии разбавления. Этот вклад представляет собой энтальпию плавления кристаллитов и по физическому смыслу всегда является положительным.

Подробный анализ ожидаемого характера концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ для смесей частично кристаллического полимера с атермическим растворителем был дан в работе [15] для случая, когда аморфная часть полимера нахо-

дится в высокоэластическом состоянии ($T > T_c$). Схематично эта зависимость представлена кривой 1 на рис. 5. Ордината точки А на кривой 1 (рис. 5) соответствует $\Delta H_{\text{раств}}$, которая равна $\Delta H_{\text{пл}}$ кристаллических областей. При добавлении в систему растворителя он вначале распределяется в аморфной части полимера, количество кристаллитов остается неизменным, и $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ не изменяется с составом вплоть до точки В, где раствор в аморфной фазе становится насыщенным относительно кристаллитов при данной температуре. В смесях, где концентрация полимера меньше, чем в точке В, количество кристаллитов пропорционально уменьшается, и $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ также снижается вплоть до точки В, которая соответствует пределу растворимости частично кристаллического полимера $\phi_{2, \text{нас}}$. Зависимость $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ от количества предварительно добавленного растворителя является линейной, однако концентрация раствора, выраженная в массовых, мольных или объемных долях, – нелинейная функция количества компонента в растворе, поэтому участок ВВ на графике представляет собой не прямую, а кривую линию, подчиняющуюся простому уравнению

$$\Delta H_{\text{разб, пл}}(\phi_2) = \Delta H_{\text{раств}} \frac{\phi_2 - \phi_{2, \text{нас}}}{\phi_2(1 - \phi_{2, \text{нас}})} \quad (6)$$

Абсцисса точки В на графике зависит от концентрации насыщенного раствора $\phi_{2, \text{нас}}$ и степени кристалличности полимера α . Несложные рассуждения приводят к следующей взаимосвязи:

$$\phi_{2, \text{В}} = \frac{\phi_{2, \text{нас}}}{1 - \alpha(1 - \phi_{2, \text{нас}})}$$

Расширим проведенное выше рассмотрение концентрационной зависимости $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ кристаллического полимера при $T > T_c$ на случай раствора, между компонентами которого имеется взаимодействие [16]. Энтальпия разбавления представляет собой сумму вклада $\Delta H_{\text{разб, пл}}$ и вклада $\Delta H_{\text{разб, взаим}}$, определяемого выражением (2б). Концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ в растворе частично кристаллического полимера будет представлять собой комбинацию зависимости, изображенной кривой 1 (рис. 5), и линейной зависимости (2б), что описывает кривая 2 на рис. 5. Видно, что “включение” энергетически сильных межмолекулярных взаимодействий при растворе-

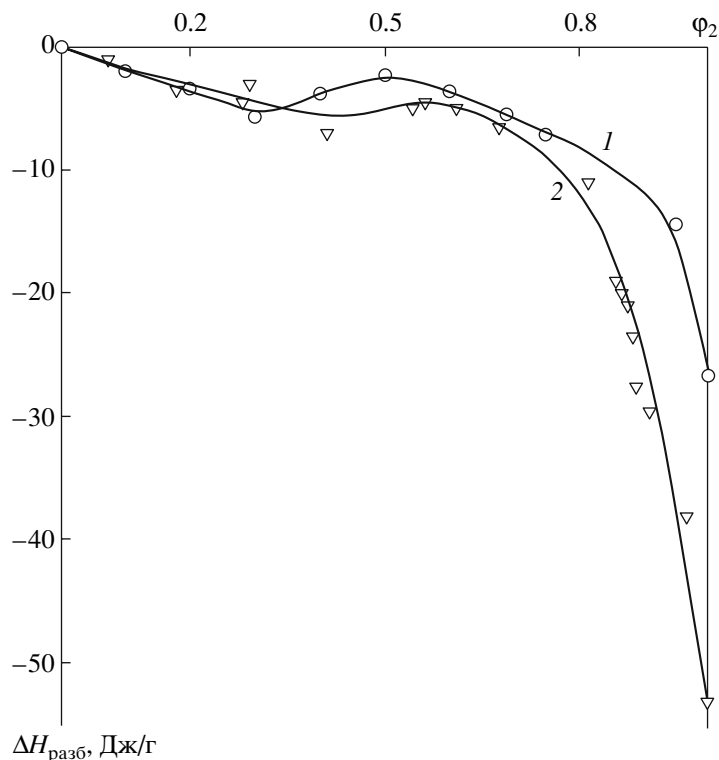


Рис. 6. Концентрационные зависимости энтальпии разбавления растворов ПВС в воде (1) и поликарбоната в хлороформе (2) при 25°C.

нии кристаллического полимера приводит к появлению трех наклонных участков на кривой $\Delta H_{\text{разб}}$.

Наиболее общий случай отвечает ситуации, когда в полимере имеются как участки с кристаллическим упорядочением, так и участки с метастабильной стеклообразной структурой [16, 17]. Тогда концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$ при $T < T_c$ выражается кривой 3 на рис. 5, в которой учтен вклад $\Delta H_{\text{разб,с}}$, определяемый выражением (5). Концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб}}$, содержащая вклады всех рассмотренных выше энергетических процессов, имеет весьма сложный вид: на ней имеются минимум и максимум, обязанные своим происхождением наличию кристаллических включений, линейный участок в области небольших концентраций, обусловленный парными взаимодействиями, и участок резкого спада при высокой концентрации полимера, связанный с метастабильностью стеклообразных аморфных структур.

На рис. 6 представлены экспериментальные концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ для двух частично кристаллических полимеров – ПВС и ПК. Видно, что эти зависимости хорошо соответ-

ствуют модельным представлениям. Анализ подобных кривых позволяет получить количественную информацию о параметре парных взаимодействий в растворе, степени кристалличности полимера и параметрах метастабильной стеклообразной структуры [16, 17]. Следует отметить, что концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ являются очень чувствительными к присутствию кристаллических участков.

ЭНТАЛЬПИЯ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ И НАБУХАНИЯ ГЕЛЕЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворы и гели полиэлектролитов характеризуются наличием разнообразных электростатических взаимодействий между всеми видами макроионов, противоионов и ионных пар, присутствующих в системе. Эти дальнедействующие силы принципиально отличаются от короткодействующих парных межмолекулярных взаимодействий. В растворах и гелях полиэлектролитов появляется новый вклад в энтальпию раствора, отличный от рассмотренных выше, что сказывается на форме спектра межмолекулярных взаи-

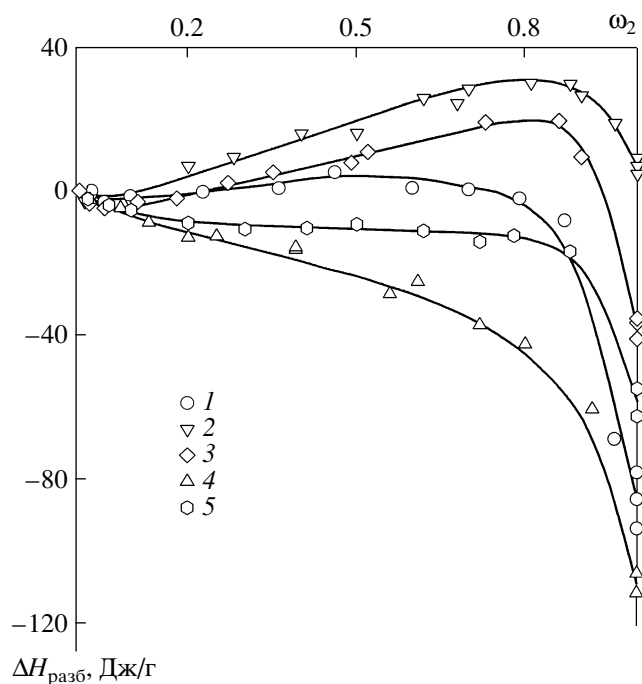


Рис. 7. Концентрационные зависимости энтальпии разбавления растворов и энтальпии набухания гелей полиэлектродитов в воде при 25°C: 1 – гель ПМАК (13% солевых групп), 2 – гель ПАК (11% солевых групп), 3 – гель ПАК (39% солевых групп), 4 – раствор ацетата алкилированного хитозана, 5 – раствор ацетата хитозана.

модействий в растворе (геле) и, как следствие, на форме концентрационной зависимости энтальпии разбавления (набухания). Следует отметить, что для растворов полиэлектродитов отсутствует понятие бесконечно разбавленного раствора, поскольку дальнедействующие электростатические силы не насыщаются при любом разведении раствора. Поэтому при рассмотрении концентрационных зависимостей энтальпии разбавления следует точно указывать конечную концентрацию раствора. Наиболее универсальный характер имеют кривые, относящиеся к состоянию полуразбавленного раствора полиэлектродита. В данном случае конечной концентрацией является концентрация перекрывания клубков. Для гелей полиэлектродитов энтальпия набухания по понятным причинам всегда относится к области полуразбавленных растворов.

Экспериментальные концентрационные зависимости энтальпии разбавления растворов полиэлектродитов в воде и энтальпии набухания ряда полиэлектродитных гидрогелей представлены на рис. 7 [18]. По своей форме кривые напоминают

концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ растворов стеклообразных полимеров (рис. 4), за исключением начального участка при малых концентрациях полимера, который характеризуется значительной положительной кривизной. Наличие такого участка является типичным для растворов и гелей полиэлектродитов. Концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{разб}}$ представляют собой сумму трех вкладов:

$$\Delta H_{\text{разб}} = \Delta H_{\text{разб, взаим}} + \Delta H_{\text{разб, с}} + \Delta H_{\text{разб, эл}} \quad (7)$$

Первый и второй вклады в $\Delta H_{\text{разб}}$ были рассмотрены выше, что же касается вклада электростатических взаимодействий $\Delta H_{\text{разб, эл}}$, то один из вариантов его оценки был предложен в работах [19, 20].

Для системы перекрывающихся заряженных цепей в растворе в рамках скейлингового подхода было получено выражение для энергии раствора, учитывающее следующие виды электростатических взаимодействий.

А. Энергия противоионов, “конденсированных” на полиионе:

$$E_1 = \frac{e^2 N_A}{2b\epsilon} (1 - \beta^2) \ln \phi_2 \quad (8)$$

Здесь e – элементарный заряд, N_A – число Авогадро, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, b – среднее расстояние между зарядами в цепи, β – средняя концентрация “свободных” противоионов в растворе, которая может быть найдена как решение уравнения [21]

$$\ln \frac{1 - \beta}{\beta} = \ln \frac{\phi_2^{1-u\beta}}{1 - \phi_2},$$

где u – параметр плотности заряда цепи полиэлектродита

$$u = \frac{e^2}{\epsilon k T b}$$

Б. Энергия выпрямленной конформации макромолекулы, обусловленной отталкиванием заряженных звеньев полииона

$$E_2 = \frac{e^2 N_A}{b} \left(\frac{\beta}{\epsilon} \right)^{10/7} u^{-2/7} \quad (9)$$

В. Энергия “свободных” противоионов в растворе в приближении Дебая–Хюккеля

$$E_3 = -\frac{e^2 N_A}{b} \left(\frac{\beta}{\epsilon}\right)^{3/2} \sqrt{8\pi i \phi} \quad (10)$$

Общая энергия раствора полиэлектролита представляет собой сумму

$$E_{\text{р-ра, эл}} = E_1 + E_2 + E_3, \quad (11)$$

а энтальпия разбавления рассчитывается по формуле

$$\Delta H_{\text{разб, эл}} = E_{\text{р-ра, эл}}(\phi_{2, \text{кон}}) - E_{\text{р-ра, эл}}(\phi_{2, \text{нач}}) \quad (12)$$

($\phi_{2, \text{нач}}$ и $\phi_{2, \text{кон}}$ – концентрация раствора до и после разбавления).

На рис. 8 представлена концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{разб, эл}}$ для раствора модельного полиэлектролита при разной плотности электрического заряда на макромолекуле. Видно, что вклад электростатических взаимодействий описывается кривой, полностью лежащей в области отрицательных значений энтальпии. При увеличении плотности заряда на полимерной цепи отрицательные значения $\Delta H_{\text{разб, эл}}$ закономерно возрастают. Зависимость $\Delta H_{\text{разб, эл}}$ является вогнутой в области малых концентраций раствора и практически линейной в области средних и высоких концентраций, что качественно соответствует характеру экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$. Применение уравнений (8)–(12) позволяет вычленить электростатический вклад из экспериментальных зависимостей $\Delta H_{\text{разб}}$ и оценить отдельно вклад парных межмолекулярных взаимодействий в растворе. Для систем, показанных на рис. 7, рассчитанные таким образом значения параметра χ_{H} приведены в табл. 2.

Хотя представленные данные имеют лишь иллюстративный характер, демонстрирующий возможности анализа кривых энтальпии разбавления, некоторые закономерности заслуживают комментария.

Во-первых, обращают на себя внимание положительные значения χ_{H} для растворов полиэлектролитов на основе ПАК и ПМАК; это свидетельствует о том, что основным фактором полиэлектролитного набухания в данном случае является выигрыш энтропии за счет противоионов.

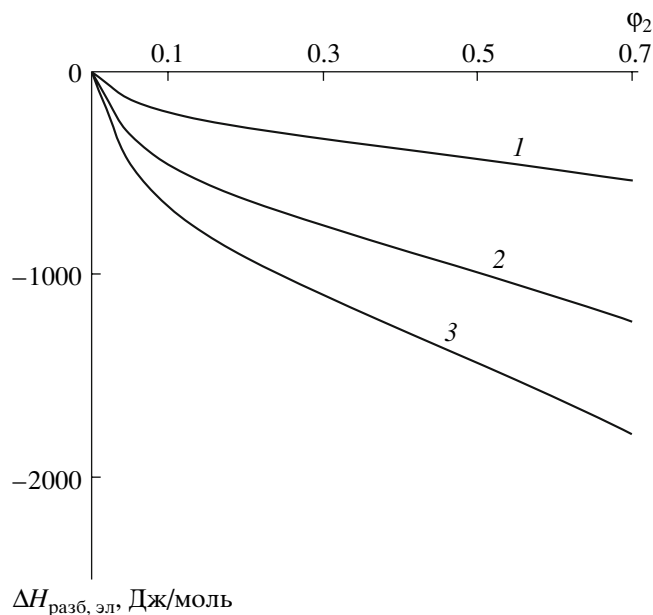


Рис. 8. Теоретическая зависимость вклада электростатических взаимодействий в энтальпию разбавления растворов полиэлектролитов при доле заряженных звеньев 11 (1), 25 (2) и 39% (3).

Во-вторых, при увеличении степени нейтрализации полиэлектролита возрастают положительные значения χ_{H} , что указывает на ослабление парных взаимодействий в растворе, вызванное, вероятно, разрушением структуры воды за счет увеличения числа противоионов.

В-третьих, введение гидрофобных заместителей в цепь, что реализуется при переходе от ПАК к ПМАК и от хитозана к алкилированному хитозану, приводит к уменьшению значений χ_{H} , т.е. усилению взаимодействия полимеров с водой. Эта закономерность наблюдается и для других полимеров [20], носит достаточно общий характер и свидетельствует в пользу того, что гидро-

Таблица 2. Параметры парного взаимодействия χ_{H} для ряда водных растворов и гелей полиэлектролитов при 25°C (в расчете на единицу ван-дер-ваальсова объема)

Полимер	χ_{H}	$\chi_{\text{H}}RT$, кДж/моль
Гель ПМАК (13% солевых групп)	1.00	2.48
Гель ПАК (11% солевых групп)	2.05	5.07
Гель ПАК (39% солевых групп)	2.76	6.82
Раствор ацетата алкилированного хитозана	-0.21	-0.52
Раствор ацетата хитозана	-0.01	-0.03

фобная гидратация неполярных заместителей в цепи полимера является энергетически выгодным процессом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше примеры экспериментальных калориметрических данных для разнообразных систем полимер–растворитель свидетельствуют о том, что вид концентрационной зависимости энтальпии разбавления растворов полимеров и энтальпии набухания полимерных гелей является чувствительной характеристикой как энергии различных видов межмолекулярных взаимодействий в системе, так и особенностей фазового и релаксационного состояния полимера. Поскольку энтальпия разбавления, как всякая энергетическая характеристика, – экстенсивная функция состояния, она может быть представлена в виде суммы нескольких вкладов, отвечающих за определенные типы взаимодействий в системе. Все рассмотренные в статье вклады, связанные с парным взаимодействием компонентов, с метастабильностью стеклообразной структуры полимера, с наличием кристаллических участков в цепи, а также с полиэлектролитными эффектами, имеют четко выраженные особенности, которые позволяют легко обнаружить их присутствие в экспериментальных зависимостях. Основываясь на этих особенностях, можно уверенно интерпретировать любую, даже самую сложную, зависимость энтальпии разбавления в системах полимер–растворитель.

Такая специфичность концентрационной зависимости энтальпии разбавления действительно позволяет сравнить ее со спектром, форма которого свидетельствует об определенных взаимодействиях в системе. Расшифровка такого спектра межмолекулярных взаимодействий в растворе или геле полимера, конечно, требует адекватного теоретического описания. Представленные в статье теоретические модели оправдали себя во всех известных до сих пор случаях, с их помощью можно количественно разделить перечисленные выше вклады и оценить их относительную значимость для конкретных систем. Тем самым мы считаем, что представленный подход может служить надежной основой для термодинамического анализа полимерных растворов.

Вместе с тем, по нашему мнению, подход требует уточнений, в частности, это касается учета электростатических взаимодействий в полиэлектролитах. Некоторые типы взаимодействий пока еще не нашли адекватного теоретического описания, особенно это относится к кооперативным взаимодействиям молекул растворителя типа гидрофобной гидратации. На сегодняшний день данный вид взаимодействия в водных растворах удовлетворительно описывается параметром χ_H , однако ясно, что физическая природа гидрофобной гидратации совершенно иная.

В целом мы надеемся, что в настоящей работе нам удалось продемонстрировать далеко не исчерпанный потенциал калориметрического метода для исследования межмолекулярных взаимодействий и структурных особенностей растворов и гелей полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-08-17948 и 05-03-32888) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (проекты Y3-C1-05-19 и PJ07-005-02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
2. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953. P. 672.
4. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989.
5. *Тагер А.А., Каргин В.А.* // Коллоид. журн. 1952. Т. 14. № 5. С. 367.
6. *Schulz G.V., Hellfritz H.* // Z. Electrochem. 1953. В. 57. № 9. S. 835.
7. *Schulz G.V., Gunner K., Gerrenz H.* // Z. Physik. Chem. Neu Folge. 1955. В. 4. № 3–4. S. 192.
8. *Лунатов С.М., Меерсон С.И.* // Коллоид. журн. 1956. Т. 18. № 4. С. 447.
9. *Alfrey T., Goldfinger G., Mark H.* // J. Appl. Phys. 1943. V. 14. P. 700.
10. *Jenkel E., Gorke K.* // Z. Elektrochem. 1956. В. 60. № 6. S. 579.

11. Цветков В.Г., Цветкова Л.Я. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1822.
12. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
13. Safronov A.P., Adamova L.V. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2653.
14. Сафронов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 655.
15. Сафронов А.П., Ковалев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1008.
16. Сафронов А.П., Суворова А.И., Королева Е.В. // Высокомолек. соед. 2002. Т. 44. № 2. С. 275.
17. Сафронов А.П., Зырянова А.Н., Габдрафикова Ю.М., Остроушко А.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1740.
18. Safronov A.P., Smirnova Ye.A., Pollack G.H., Blyakhtan F.A. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 1431.
19. Safronov A.P., Zubarev A.Yu. // Polymer. 2002. V. 43. P. 743.
20. Сафронов А.П. // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. техн. ун-та, 2000.
21. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

The Enthalpy of Dilution as a Direct Characteristic of the Energy Spectrum of Intermolecular Interaction in Polymer Solutions and Gels

A. P. Safronov and T. V. Terziyan

Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: Alexander.safronov@usu.ru

Abstract—Calorimetric data on the concentration dependences of the enthalpy of dilution of polymer solutions are analyzed. The profiles of concentration dependences strongly depend on the nature of intermolecular interactions in polymer solutions and gels and on the specific features of their structure, including phase and relaxation states. Therefore, the concentration dependence of the enthalpy of dilution is treated as a spectral curve containing information on the energy state of the polymer solution and gel as a function of concentration. Theoretical models are considered that allow estimation of quantitative contributions from paired intermolecular and electrostatic interactions in solutions and contributions provided by the metastable state of a glassy polymer and by the presence of crystalline ordering.

УДК 541.64:536.7:532.135

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ СИСТЕМЫ: ТЕРМОДИНАМИКА, РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОКОРРОЗИЯ¹

© 2008 г. А. И. Суворова, И. С. Тюкова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 13.05.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Исследованы системы, полученные из смесей крахмала и хитозана с синтетическими полимерами и производными целлюлозы (полиэтиленоксидом и метилцеллюлозой разной ММ, ПА, сополимеров этилена и винилацетата с различным содержанием винилацетатных групп). Определены термодинамические характеристики образования смесей. Изучены реологические свойства, характеризующие возможность формования смесей из расплавов. Разными методами оценена способность полученных смесей к биокоррозии после использования. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения компонентов (изменение энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) в широкой области составов изменяют знак, что отражает сложность смешения жесткоцепных природных полисахаридов с синтетическими полимерами. Исследование реологических характеристик смесей, в которых крахмал или хитозан играют роль модификаторов биоразложения, показало, что они представляют собой неньютоновские жидкости. Абсолютные значения вязкости и активационные параметры расплавов увеличиваются с ростом содержания полисахарида в системе. Полученные значения вязкости соответствуют величинам, характерным для промышленно перерабатываемых полимеров. Полученные смеси являются биоразлагаемыми во влажной и водно-почвенной среде при наличии 15–30 мас. % природного компонента.

ВВЕДЕНИЕ

Биоразлагаемые полимеры и материалы на их основе приобретают возрастающее значение, так как избыток отходов синтетических материалов, используемых в виде упаковочных и сельскохозяйственных пленок, изделий санитарно-гигиенического назначения и т.д. создает проблему загрязнения окружающей среды. Эта проблема усугубляется учащающимся неконтролируемым уничтожением отходов полимеров бытового назначения путем сжигания, которое ведет к загрязнению окружающей среды опасными продуктами сгорания. При захоронении в почву синтетические полимеры требуют для разложения очень длительного времени, измеряемого десятилетиями. В то же время природные полимеры, такие как полисахариды (целлюлоза, крахмал и другие), в течение нескольких месяцев разлагаются в

окружающей среде, превращаясь в безопасные для человека и природы низкомолекулярные вещества.

Для создания биоразлагаемых полимерных материалов в последние два десятилетия активно используют смеси природных и синтетических полимеров. В качестве природного компонента наиболее часто применяют крахмал, а в последние годы и хитозан – продукт щелочного гидролиза природного азотсодержащего полисахарида хитина [1–3]. Возобновляемые запасы этих двух продуктов жизнедеятельности растений (картофель, кукуруза, рис и другие) и животных организмов (панцири ракообразных, покровные ткани членистоногих, насекомых и т.д.) на Земле огромны. В биоразлагаемых смесях в качестве матричного компонента выступает синтетический полимер, который определяет основные эксплуатационные свойства материала, а природный полимер обеспечивает способность материала к биоразложению при захоронении в почву или водную среду.

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: Anna.Suvorova@usu.ru (Суворова Анна Исааковна), Irina.Tyukova@usu.ru (Тюкова Ирина Степановна).

Сложность создания материалов, содержащих природные полимеры, связана с их неспособностью при нагревании переходить без разложения в вязкотекучее состояние, в котором, как правило, перерабатывают синтетические полимеры. Поэтому обычный прием при создании смесей состоит во введении 20–50 мас. % природного полимера в качестве наполнителя или модификатора свойств синтетического полимера. Вопросы совместимости компонентов в таких системах изучены недостаточно. Однако структурные особенности смесей, а также их технологические и эксплуатационные характеристики обусловлены именно совместимостью или несовместимостью компонентов.

В настоящей работе рассмотрена термодинамика совместимости компонентов в смесях на основе синтетических полимеров, содержащих полисахариды – крахмал и хитозан; изучены их реологические свойства, определяющие возможность переработки созданных смесей; оценена их способность взаимодействовать с водой, без участия которой в природных условиях не могут протекать процессы биоразложения под влиянием микроорганизмов во влажной почве, проведена количественная оценка способности систем к биоразложению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили природные полимеры: картофельный крахмал ($[\eta]$ в воде равна 0.68), водорастворимый крахмал ($[\eta] = 0.23$, содержание амилозы 23.9%), метилцеллюлоза ($M = 9.0 \times 10^4$ и 1.8×10^5), хитозан ($M = 3.6 \times 10^5$ и 1.2×10^5), а также синтетические полимеры: тройной сополиамид ПА-6/66/610 ($[\eta]$ в муравьиной кислоте 0.49), сополимер этилена и винилацетата СЭВА-5, СЭВА-15, СЭВА-20 и СЭВА-25 ($[\eta]$ в хлороформе составляла 0.68 для СЭВА-15 и 0.72 для СЭВА-25), полиэтиленоксид ($M = 4.4 \times 10^3$, 2.0×10^4 , 2.7×10^5 и 1.0×10^6).

Образцы для термодинамических исследований, изучения набухания полимеров в воде и оценки способности к биоразложению готовили в виде тонких (50–70 мкм) пленок методом полива из растворов на гладкую тефлоновую или ПЭ-подложку с последующим испарением растворителя на воздухе, а затем в вакууме. Для реологических измерений образцы готовили методом горячего прессования при температурах, на

20–30 градусов превышающих температуру плавления синтетического компонента, и давлении 15 МПа.

Термодинамические исследования проводили традиционно сорбционным методом [4] и термодинамически на микрокалориметре типа Кальве [5]. Реологические измерения выполняли с помощью капиллярного микровискозиметра МВ-2 [6]. Биоразложение полученных полимерных композиций изучали хроматографически – по выделению углекислого газа из пленок, находящихся в водно-почвенной суспензии, используя газовый хроматограф “Shimadzu GC-14A”. Газ-носитель – гелий. Количественную калибровку выделения CO_2 осуществляли по газовыделению в процессе разложения бикарбоната натрия. Для ряда пленок биоразложение оценивали путем измерения кинетики потери массы пленок, помещенных во влажную сероземную почву, при постоянной температуре (37°C) и постоянной влажности испытательной камеры [7]. Структуру пленок изучали с помощью поляризационного микроскопа “Olimpus-VX 51”. Степень кристалличности полимеров определяли рентгенографически по площади пика под кривой рассеяния, отнесенной к общему рассеянию (за вычетом фонового рассеяния) в диапазоне углов 5°–30°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамика совместимости компонентов в биоразлагаемых смесях полимеров

Ранее было показано [8], что метод термодинамического цикла [9] может быть успешно применен для оценки совместимости компонентов в биоразлагаемых смесях полимеров. При изучении совместимости крахмала с производными целлюлозы термодинамическое рассмотрение, проведенное с подробным анализом сорбционных и термодинамических данных, позволило выявить роль энергетики взаимодействия полимеров и изменения их структуры [10, 11]. Продолжением этих исследований явилось изучение совместимости компонентов в смесях крахмала с метилцеллюлозой.

Особенностью этой системы является то, что растворимость компонентов противоположным образом изменяется с температурой: растворимость крахмала в воде улучшается при нагревании, а метилцеллюлозы, напротив, ухудшается.

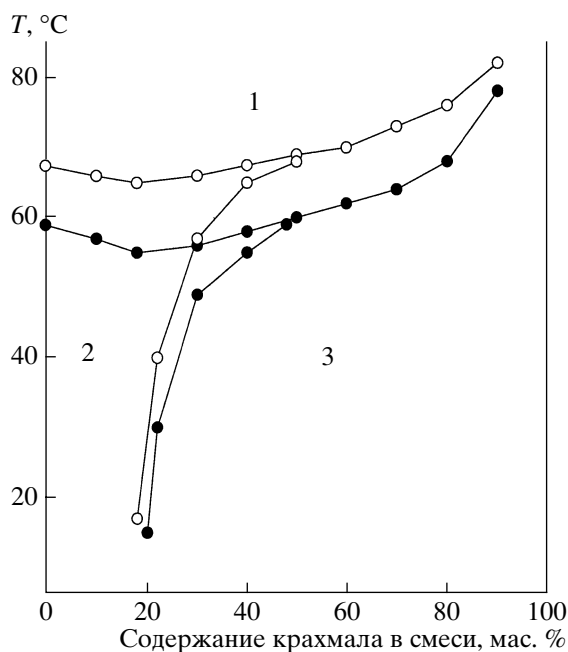


Рис. 1. Фазовые переходы в системе метилцеллюлоза–крахмал–вода. Пояснения в тексте.

Фазовые диаграммы систем метилцеллюлоза–крахмал–вода показаны на рис. 1 для двух образцов метилцеллюлозы, различавшихся по ММ [12]. Содержание полимерных компонентов в воде во всех смесях составляло 2 мас. %, а соотношение между ними изменялось. Это позволяло представлять диаграмму трехкомпонентной системы как квазибинарную. Фазовые диаграммы состоят из трех зон, поведение систем в которых различно. В зоне 1 в системе существуют мутные гели, образованные смесями полимеров в воде; в зоне 2 наблюдаются прозрачные растворы, в зоне 3 – мутные системы, обладающие достаточно высокой подвижностью, несмотря на высокое содержание в них полимеров. Последнее может быть связано с существованием не разрушенных растворителем (водой) слабо набухших при низких температурах гранул крахмала. Для образца метилцеллюлозы с большей ММ (светлые точки на фазовой диаграмме) зона гомогенности сужена, а фазовое разделение начинается при более низкой температуре, что характерно для систем с НКТР [13]. Малые добавки крахмала к метилцеллюлозе не вызывают разделения фаз, которое наступает лишь при высоких (выше 50°C) температурах.

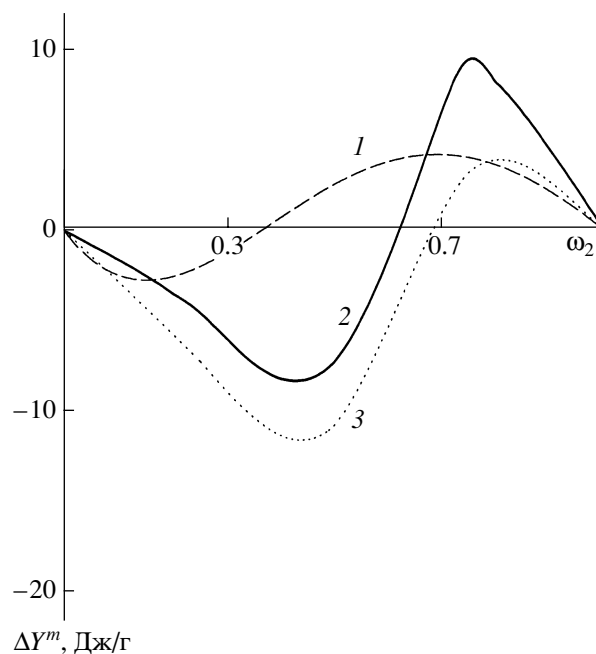


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии Гиббса (1), энтальпии (2) и энтропии (3) смешения метилцеллюлозы с крахмалом при 25°C. ω_2 – крахмал (мас. доли).

Концентрационная зависимость термодинамических функций смешения полимерных компонентов в бинарной системе, определенная сорбционным и калориметрическим методами и рассчитанная по термодинамическому циклу [9], приведена на рис. 2. Для всех термодинамических функций эта зависимость имеет знакопеременный характер. Термодинамически устойчивы системы с малым содержанием крахмала в его смесях с метилцеллюлозой, что полностью коррелирует с данными фазовой диаграммы тройной системы (рис. 1). Характер изменения с составом энтальпии, энтропии и энергии Гиббса смешения смесей полимер–полимер отражает влияние различной способности полимерных компонентов к самоассоциации [14]. Молекулы крахмала сильно ассоциированы благодаря водородным связям между гидроксильными группами. Метилцеллюлоза ассоциирована в меньшей степени из-за замены части гидроксильных групп на гидрофобные метоксильные группы, что приводит к уменьшению роли водородных связей и ослаблению самоассоциации. При образовании бинарной системы крахмал–метилцеллюлоза в области низкого (до ~25%) содержания крахмала смешение компонентов сопровождается небольшим по

величине экзотермическим эффектом, и энергия Гиббса в указанной области составов отрицательна. Напротив, в смесях с преобладающим содержанием крахмала требуется затратить энергию на разрывы связей в его самоассоциированных структурах, поэтому энтальпия образования таких смесей положительна. Образование смесей в данной области составов характеризуется положительными значениями изменения энергии Гиббса, т.е. термодинамически невыгодно. Именно в этой концентрационной области трехкомпонентных смесей (рис. 1) система метилцеллюлоза–крахмал–вода представляет собой мутную жидкость. Таким образом, данные по фазовому равновесию и результаты определения термодинамических функций смешения полимеров согласуются друг с другом.

С помощью тех же методик [4, 5, 9] была изучена термодинамика смешения другого полисахарида – хитозана с сополиамидом ПА-6/66/610 [15]. Выбор компонента в данной паре обусловлен возможностью смешения компонентов вследствие межмолекулярного взаимодействия аминных и ацетамидных групп хитозана с амидными группами тройного сополиамида. Невысокая степень кристалличности сополиамида (~10%) должна была облегчить смешение полимерных компонентов. Для сорбционных и термохимических исследований использовали общий растворитель – муравьиную кислоту, способную разрушить водородные межмолекулярные связи в индивидуальных полимерах и их смесях.

Особенность вида кривых сорбции муравьиной кислоты пленками рассматриваемых полимеров и их смесей, связанная с высокой активностью сорбата, позволила применить ряд допущений, которые упростили процедуру расчета изменения химического потенциала полимерного компонента $\Delta\mu_2$, исходя из данных по сорбции, как это было подробно рассмотрено в работе [15]. В целом полученная концентрационная зависимость важнейших термодинамических функций образования системы сополиамид–хитозан имела четко выраженный знакопеременный характер (рис. 3), подобно случаю пары метилцеллюлоза–крахмал. В области малых содержаний сополиамида в системе смешение компонентов термодинамически выгодно, в то время как при добавлении малых количеств жесткоцепного хитозана к гибкоцепному сополиамиду, напротив,

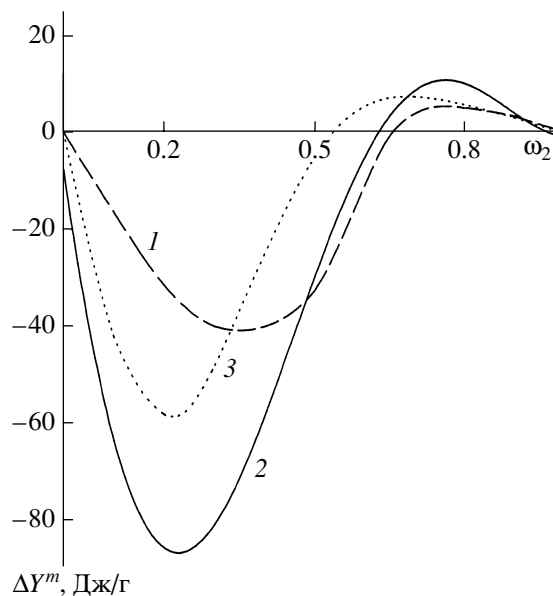


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии Гиббса (1), энтальпии (2) и энтропии (3) смешения сополиамида с хитозаном при 25°C. ω_2 – СПА (мас. доли).

процесс становился термодинамически невыгодным и сопровождался эндотермическими эффектами – затратой энергии на разрушение частично кристаллической структуры сополиамида при введении его в аморфный по рентгенографическим данным хитозан.

Сравнение термодинамики смешения двух полисахаридов – крахмала и хитозана, различающихся по конфигурации скелета цепи (α - и β -формы 1,4-*D*-полиглюканов соответственно), с синтетическим полимером было проверено на примере их смесей с кристаллическим ПЭО [16]. Влияние конфигурации скелета цепи полисахарида на термодинамику смешения с синтетическим полимером было изучено на примере систем крахмал (α -форма 1,4-*D*-полиглюкана)–ПЭО и хитозан (β -форма 1,4-*D*-полиглюкана)–ПЭО [16]. Наличие кристаллического компонента в смеси позволяло проследить влияние особенностей строения двух различных полисахаридов на кристаллическую структуру ПЭО. На рис. 4 показано изменение температуры плавления четырех образцов ПЭО с разными значениями ММ при введении крахмала или хитозана в пленки смесей [16]. Видно, что на образец ПЭО с меньшей ММ полисахариды оказывают наиболее сильное влияние, понижая $T_{пл}$ в широкой области составов. На высокомолекулярные образцы ПЭО они вли-

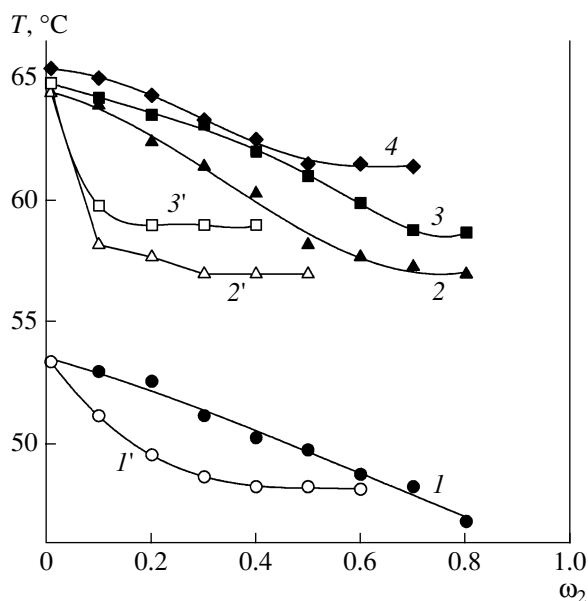


Рис. 4. Зависимости температур плавления смесей крахмала (1–4) и хитозана (1'–3') с ПЭО разных ММ от содержания полисахарида ω_2 (мас. доли). Возрастание номера кривой соответствует увеличению молекулярной массы ПЭО.

яют слабее, понижая $T_{пл}$ лишь на 3–5 °С. При этом влияние крахмала во всех случаях проявляется в более широкой области составов.

Сорбцию паров воды смесями ПЭО–крахмал и ПЭО–хитозан исследовали в стандартных условиях. Однако хорошо известно, что в кристаллических полимерах лишь аморфные части структуры доступны для взаимодействия с молекулами сорбата [17]. Поэтому при анализе результатов сорбции вводили поправку на степень кристалличности всех изученных образцов. Как показали полученные ранее результаты [18], такой метод прост, но эффективен для систем с кристаллическим компонентом. Количество сорбата, погло-

Значения средней удельной энергии Гиббса смешения полимеров

Система	Значения Δg^m при содержании ПЭО в смеси, %				
	90	70	60	50	40
ПЭО–крахмал	–	–10.2	–14.9	–12.7	–7.0
ПЭО–хитозан	–11.7	–	–	+37.5	–

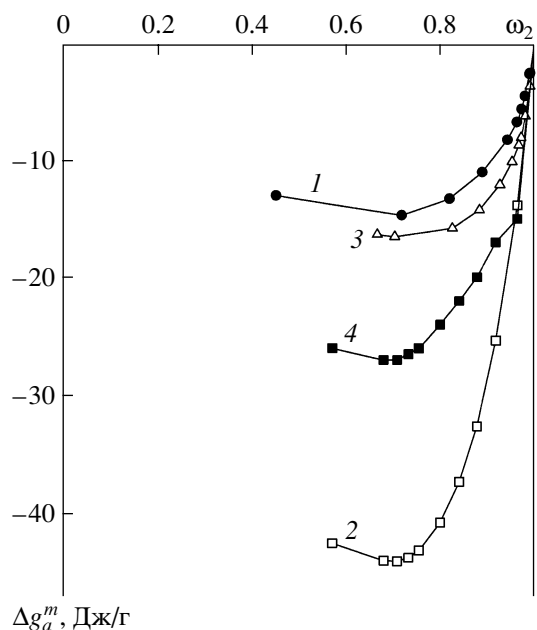


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса смешения воды с аморфной частью пленок смесей ПЭО–хитозан от содержания полимерного компонента ω_2 (мас. доли): 1 – ПЭО, 2 – 50% ПЭО, 3 – 90% ПЭО, 4 – хитозан.

щенного аморфной частью структуры полимера, при таком расчете представляют как

$$x/m_a = x/m \times 1/(1 - \alpha),$$

где m – масса исследуемого образца, m_a – масса аморфной части образца, α – степень кристалличности, x – количество сорбата, поглощенного при заданном давлении пара. Такой подход позволяет более корректно представлять сорбционные данные для аморфно-кристаллических систем.

На рис. 5 показаны концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения Δg^m с водой индивидуальных полимеров и композиций ПЭО–хитозан разного состава. Видно, что лучше всего взаимодействует с водой хитозан, кристалличность ПЭО значительно ухудшает его сродство к воде, несмотря на известную гидрофильность этого полимера. Кривые для смесей ПЭО–хитозан занимают промежуточное положение, энергии их взаимодействия с водой монотонно изменяются при увеличении содержания в них хитозана. Аналогичный вид имели зависимости энергии Гиббса смешения с водой для систем ПЭО–крахмал разного состава.

Данные по величинам Δg^m взаимодействия смесей с водой были использованы для расчета

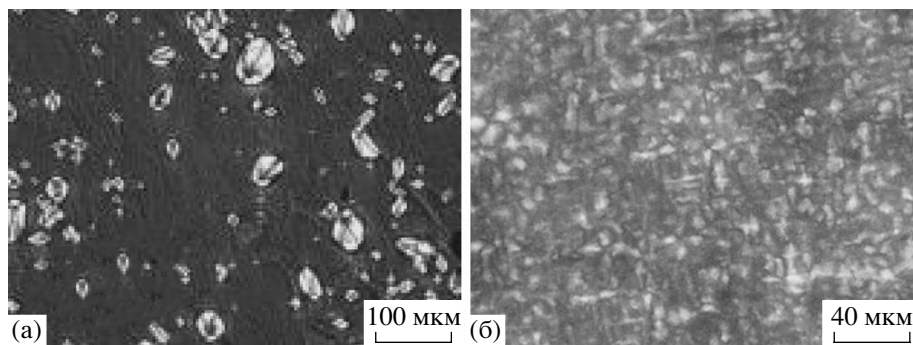


Рис. 6. Микрофотография систем СЭВА-25–крахмал состава 80 : 20 (а) и сополиамид–хитозан состава 90 : 10 (б).

энергии Гиббса смешения полимеров друг с другом [16]. Результаты расчета термодинамических функций смешения ПЭО с обоими полисахаридами приведены в таблице, из которой следует, что крахмал лучше совмещается с ПЭО, в то время как хитозан образует совместимую систему лишь при малом (до 10%) его содержании в смеси.

Такое различие в поведении полисахаридов при смешении с полиэфиром ПЭО может быть обусловлено как образованием большего числа межцепных связей $\text{ОН}\dots\text{О}$ с крахмалом, энергетически более выгодных по сравнению со связями $\text{NH}_2\dots\text{О}$ в системе хитозан–ПЭО, так и благоприятствующей смешению α -1,4-*D*-конфигурацией полимерной цепи крахмала.

Рассмотренные результаты оценки совместимости синтетических полимеров с полисахаридами показывают, что для совместимости компонентов предпочтительно введение небольшого количества полисахаридов (~10–30%) в матрицу синтетического полимера. Как будет показано ниже, такое количество биоразлагаемого компонента достаточно для эффективного биоразложения подобных систем.

Реологические свойства биоразлагаемых смесей полисахаридов с синтетическими полимерами

Для ответа на вопрос о практической возможности переработки смесей полисахаридов с синтетическими полимерами необходимы знания об их реологическом поведении в расплавах, из которых формируют пленки и другие потенциально биоразлагаемые изделия.

Во всех опытах по изучению термодинамики смешения синтетических полимеров с биоразла-

гаемыми природными полимерами использовали пленочные образцы, полученные методом смешения компонентов в растворе, который неудобен в технологическом отношении. В этой связи реологические свойства смесей синтетических полимеров с крахмалом и хитозаном были изучены на образцах, в которые полисахариды вводили путем прямого смешения компонентов при горячем прессовании. Содержание полисахаридов при этом составляло 5–50 мас. % в матрице синтетического полимера [19–21]. Полученные смеси представляли собой типичные наполненные системы, в которых в полимерной матрице содержалась фаза полисахарида, что вполне согласовывалось с результатами изучения термодинамики совместимости компонентов.

На фотографиях, полученных с помощью поляризационного микроскопа (рис. 6), показаны структуры некоторых из изученных систем (СЭВА-25–крахмал, сополиамид–хитозан). Смеси представляют собой коллоидные гетерогенные системы. Хорошо видны деформированные или частично разрушенные при формовании гранулы крахмала в матрице СЭВА-25, а также включения аморфных участков, обусловленных присутствием хитозана и аморфных частей сополиамида среди двулучепреломляющих кристаллов ПА.

На рис. 7 приведены кривые течения образцов СЭВА-15 и СЭВА-25 в их смесях с картофельным крахмалом [19, 20]. В обоих случаях наблюдали неньютоновский характер течения расплавов смесей. Текучесть смесей СЭВА-15 с крахмалом ниже, чем текучесть соответствующих по составу систем СЭВА-25–крахмал, что связано с большей степенью кристалличности сополимера ЭВА-15,

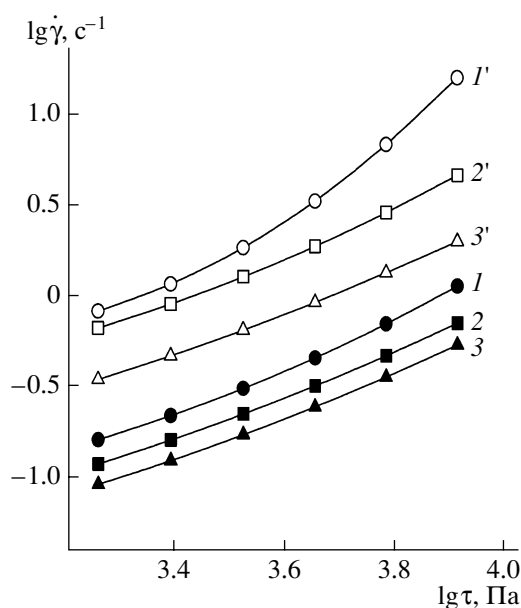


Рис. 7. Кривые течения СЭВА-15 (1), СЭВА-25 (1') и их смесей с 10 (2, 2') и 50 мас. % (3, 3') крахмала. $T = 110^\circ\text{C}$.

длина регулярных этиленовых звеньев в котором больше, чем в СЭВА-25. Более высокая кристалличность сополимера обуславливает повышенную температуру его плавления, что в изотермических условиях измерения вязкости приводит к разной удаленности систем от $T_{пл}$, что и объясняет меньшую текучесть СЭВА-15 и его смесей. На рис. 8 показана зависимость вязкости расплавов от состава смесей крахмала с обоими сополимерами. Увеличение содержания крахмала – высокомолекулярного и жесткоцепного полисахарида, приводит к монотонному росту вязкости обеих систем.

Реологические исследования, выполненные при различных температурах, позволили рассчитать энергию активации вязкого течения, которая для изученных систем изменялась в диапазоне 60–85 кДж/моль и практически мало зависела от содержания полярных групп в сополимере [20].

Аналогичные исследования системы сополиамид–хитозан [21], в которой содержание хитозана изменялось от 5 до 15 мас. %, показали, что, как и для системы крахмал–СЭВА, с повышением содержания природного полимера вязкость и энергия активации вязкого течения возрастали. Однако систему сополиамид–хитозан отличала

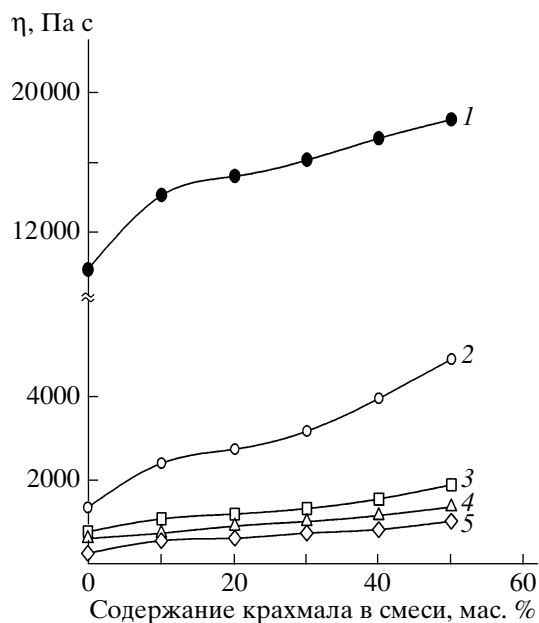


Рис. 8. Зависимость от содержания крахмала вязкости смесей СЭВА-15–крахмал при 110°C (1) и СЭВА-25–крахмал при 110 (2), 120 (3), 130 (4) и 140°C (5). $\tau \sim 5$ кПа.

нелинейная зависимость вязкости расплавов от содержания полисахарида в системе. На рис. 9 представлены соответствующие данные, полученные при различных температурах. Сопоставление этих результатов с рассмотренными выше данными изучения термодинамики совместимости полимеров (рис. 3) показывает, что именно

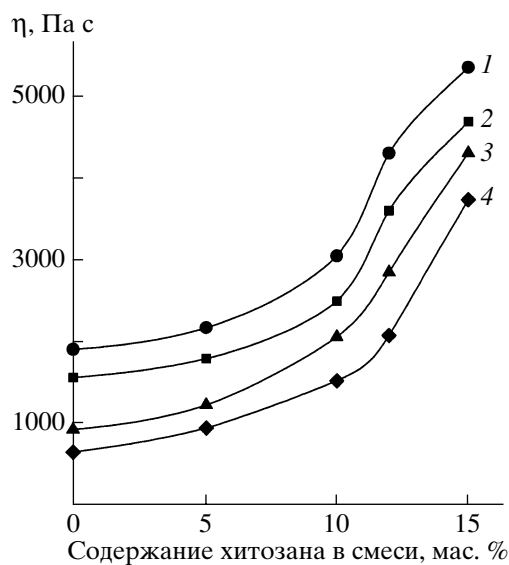


Рис. 9. Зависимость вязкости смесей сополиамид–хитозан от содержания хитозана при 150 (1), 155 (2), 160 (3) и 170°C (4). $\tau \sim 5$ кПа.

при содержании хитозана ~15 мас. %, введенного в матрицу ПА, наблюдается переход от несовместимых систем к совместимым. Можно полагать, что переход от смесей коллоидного типа к гомогенным высоко концентрированным системам, в расплавах которых образуется сетка зацеплений благодаря межмолекулярным водородным связям между амидными группами сополиамида и amino- и ацетамидными группами хитозана, обуславливает более резкое увеличение вязкости и ее нелинейной зависимости от состава.

Результаты реологических измерений подтверждают возможность использования методов прямого введения биоразлагаемого компонента в смеси с синтетическими полимерами. Численные значения реологических параметров исследованных смесей природного и синтетического полимеров находятся на уровне, характерном для обычных перерабатываемых из расплавов смесей полимеров, а изменения вязкости и активационных параметров течения подчиняются типичным для полимерных смесей закономерностям. Все это позволяет сделать заключение о возможности практического применения таких систем.

Оценка способности к биоразложению систем полисахарид–синтетический полимер

Известны различные методы оценки способности полимеров разлагаться под влиянием микроорганизмов влажной почвы [7]. В настоящей работе были использованы методы контроля результатов биоразложения по итоговому выделению углекислого газа микроорганизмами почвы, содержащей пленки смесей полимеров, и по потере массы пленок при их биокоррозии во влажной почве. На рис. 10 представлены результаты исследования выделения газообразного CO₂ микроорганизмами почвы, содержащей смеси крахмала с образцами СЭВА, различающимися по количеству групп ВА в макромолекуле (согласно работе [22]). При одинаковых условиях и равных концентрациях полимерных композиций смеси СЭВА-25–крахмал оказались наиболее активными в процессе биоразложения.

Измерения потери массы пленок этих же смесей, захороненных во влажную почву (изотермические условия, постоянная влажность во время опыта – в соответствии со стандартами [7]), показали, что одинаковые по составу смеси СЭВА-15

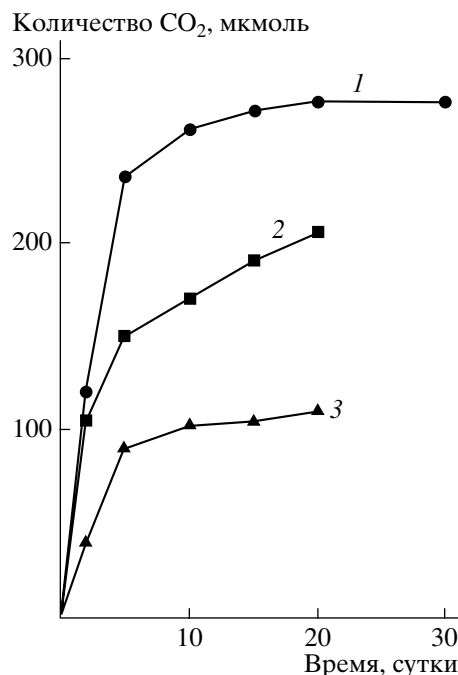


Рис. 10. Выделение CO₂ из пленок СЭВА-25–крахмал (1), СЭВА-20–крахмал (2), СЭВА-5–крахмал (3) при биоразложении во влажной почве. Содержание крахмала во всех смесях 20%.

и СЭВА-25 с крахмалом (60 : 40) различались в ~4 раза [23]. Данный факт свидетельствует о роли гидрофильности полимерного материала в проявлении его способности к биоразложению. СЭВА-25 – более гидрофильный полимер из-за наличия в его цепи большого числа полярных групп COOCH₃, способных взаимодействовать с водой. Это облегчает набухание материала во влажной почве, способствует проникновению в него микроорганизмов и ускоряет биоразложение. Многочисленные количественные данные по оценке степени набухания и коэффициентов диффузии воды в пленки смесей, содержащих наряду с синтетическим полимером крахмал, хитозан, пектины [23], суммированные на диаграмме (рис. 11), показывают, что эти полисахариды активны при биокоррозии во влажной среде и могут быть использованы для создания разлагаемых в естественных условиях материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биоразлагаемые, экологически безопасные полисахариды, такие как рассмотренные в работе крахмал и хитозан, могут успешно применяться для получения толерантных к природе материа-

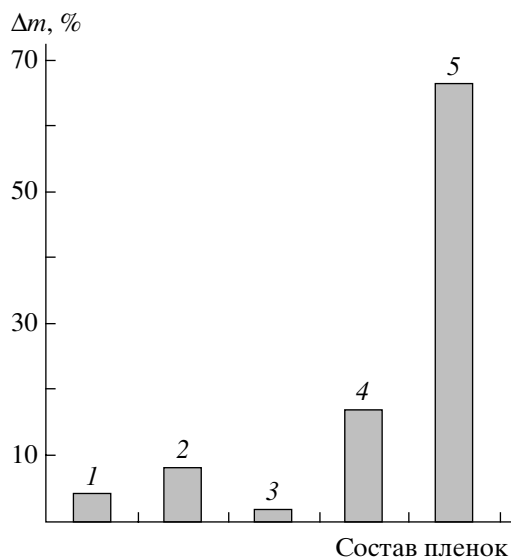


Рис. 11. Потеря массы пленок Δm смесей синтетических полимеров с природными полисахаридами при биокоррозии в водно-почвенной суспензии: 1 – СЭВА-25 : крахмал = 80 : 20, 2 – СЭВА-25 : крахмал = 60 : 40, 3 – СЭВА-15 : крахмал = 60 : 40, 4 – СЭВА-24 : арбузный пектин = 80 : 20, 5 – сополиамид : хитозан = 90 : 10.

лов. При этом возможно использование как смесей, в которых преобладают природные полисахариды, а синтетический полимер выступает главным образом в качестве модификатора его механических свойств, так и систем с добавками природного полимера. Смеси с малыми добавками синтетического полимера обычно гомогенны и термодинамически устойчивы, но их получение связано с использованием растворов, что не во всех случаях (из-за природы используемых растворителей) экологически целесообразно. Смеси с преобладанием синтетического полимера, в которых природный полимер является инициатором биоразложения, в большинстве случаев – коллоидные, гетерогенные системы. Однако и они могут быть успешно применены для создания биоразлагаемых материалов, поскольку их реологические характеристики подтверждают возможность переработки таких смесей обычными для технологии полимеров методами. Приведенные результаты, как и литературные данные о механических и реологических свойствах подобных материалов [3, 24, 25], показывают, что исследованные системы могут найти широкое практическое применение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-96454 и 04-03-96087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arvanitoyannis I. // J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 39. № 2. P. 205.
2. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 494.
3. Briassoulis D. // J. Polym. Environ. 2004. V. 12. № 2. P. 65.
4. Tager A.A. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
5. Сафронов А.П., Суворова А.И., Королева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 275.
6. Суворова А.И., Тюкова И.С., Санникова Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 797.
7. Calmon-Decriand A., Bellon-Maurel V., Silvestre F. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 135. P. 208.
8. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I. // J. Polym. Degrad. Environ. 1999. V. 7. № 1. P. 35.
9. Tager A.A., Sholochovich T.I., Bessonov Yu.S. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. № 2. P. 323.
10. Суворова А.И., Сафронов А.П., Мельникова О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 98.
11. Суворова А.И., Сафронов А.П., Мельникова О.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 822.
12. Суворова А.И., Тюкова И.С., Мельникова О.А., Гарипова И.И. // Сб. Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2003. Вып. 9. С. 65.
13. Tager A.A. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
14. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.
15. Safronov A.P., Suvorova A.I., Tyukova I.S., Smirnova E.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2007. V. 45. № 18. P. 2603.
16. Тюкова И.С., Суворова А.И., Кленова Н.Н., Александрова Ю.В. // Сб. Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2006. Вып. 12. С. 263.
17. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.

18. Суворова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х. // Высокмолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2135.
19. Смирнова Е.А., Суворова А.И., Тюкова И.С., Пайкова Т.А. // Сб. Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2005. Вып. 11. С. 93.
20. Суворова А.И., Смирнова Е.А., Тюкова И.С., Пайкова Т.А. // Пласт. массы. 2006. № 7. С. 45.
21. Суворова А.И., Тюкова И.С., Смирнова Е.А., Тымчишина Н.М. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 78. № 6. С. 989.
22. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Smirnova E.A., Toropova S.M., Khandojan V.F. // Starch: from Starch Containing Sources to Isolation of Starches and their Applications/Ed. by V.P. Yuyev, P. Tomasik, H. Ruck. New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2004. P. 193.
23. Смирнова Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2006. С. 145.
24. Bastioli C. // The Willey Encyclopedia of Packaging Technology/Ed. by A.L. Brody, K.S. Marsh. New York: Willey, 1997.
25. Ramkumar D.S.H., Bhattachariya M. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 2565.

Biodegradable Systems: Thermodynamics, Rheological Properties, and Corrosion

A. I. Suvorova and I. S. Tyukova

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia
e-mail: Anna.Suvorova@usu.ru; Irina.Tyukova@usu.ru*

Abstract—Systems based on starch and chitosan blends with synthetic polymers and cellulose derivatives (poly(ethylene oxide) and methyl cellulose of various molecular masses, PA, and ethylene–vinyl acetate copolymers containing different amounts of vinyl acetate groups) have been studied. The thermodynamic characteristics of the formation of blends have been determined. The rheological properties characterizing formation of blends from melts have been investigated. The biocorrosion ability of the blends after their use has been estimated by various methods. The concentration dependences of the thermodynamic functions of mixing of components (change in the Gibbs energy, enthalpy, and entropy) change sign in a wide composition range, indicating the complexity of mixing of rigid-chain natural polysaccharides with synthetic polymers. The rheological study of blends in which starch or chitosan plays the role of a biodegradation modifier shows that they are non-Newtonian fluids. The absolute values of viscosity and the activation parameters of melts increase with the content of polysaccharide in the system. The values of viscosity correspond to those typical for commercially processable polymers. The blends under study are biodegradable in a wet and water–soil medium with the content of the natural component being in the range 15–30 wt %.

УДК 541.64:532(135+77)

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ¹

© 2008 г. В. Е. Древаль*, Г. Б. Васильев*, Е. А. Литманович**, В. Г. Куличихин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 22.10.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Исследованы реологические свойства водных растворов полиакриловой кислоты, полидиаллилдиметилдиаммоний хлорида и их смесей при 25°C. Концентрированные растворы смесей содержали 18 мас. % обоих полимеров, взятых в разном соотношении. В качестве критериального параметра при выборе состава было использовано отношение катионогенных и анионогенных групп ϕ , которое изменяли от 0 до 0.4. Увеличение ϕ , отражая более интенсивное образование полиэлектролитных комплексов в растворе, сопровождается значительным возрастанием низкочастотных модуля потерь и особенно модуля упругости, а также увеличением вязкости во всей исследованной области скоростей сдвига. Такое поведение объясняется наличием дополнительной пространственной структуры, узлы которой образованы взаимодействующими комплементарными заряженными группами. В общем случае можно говорить о формировании в растворах полиакриловой кислоты и полидиаллилдиметилдиаммоний хлорида полиэлектролитных комплексов. Превышение значений реологических характеристик “смесевых” растворов над соответствующими свойствами растворов полиакриловой кислоты является степенной функцией параметра ϕ . Существующая в растворах дополнительная пространственная сетка из полиэлектролитных комплексов подвержена разрушению при меньших напряжениях сдвига, чем сетка межмолекулярных зацеплений. Ориентационные эффекты при больших напряжениях сдвига, по-видимому, могут приводить к фазовому распаду системы из-за изменения гидрофильно-гидрофобного баланса между комплексами полиакриловой кислоты с полидиаллилдиметилдиаммоний хлоридом и водой.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что полианионы и поликатионы в водных разбавленных растворах могут образовывать полиэлектролитные комплексы (ПЭК), которые представляют собой продукт реакции ионного обмена между ионогенными группами макромолекул. Они обладают устойчивостью из-за кооперативного характера взаимодействия противоположно заряженных макромолекул, приводящего к образованию в системе микроблочной структуры [1, 2]. Физико-химические, механические и другие свойства ПЭК существенно отличаются от свойств составляющих их компонентов.

Обладая рядом ценных и порой уникальных свойств, эти полимерные материалы находят широкое практическое применение, например, их используют для создания ионообменных материалов и мембран в медицине, для укрепления поверхности почвы с целью предотвращения ветровой эрозии, для получения сорбентов и т.д.

Кроме того, ПЭК могут служить моделями различных биологических систем. В живой природе реакции между комплементарными макромолекулами и продукты таких реакций играют исключительно важную роль. В связи с этим исследование взаимоотношений между синтетическими заряженными макромолекулами, приводящих к формированию ПЭК, представляется весьма важным. Знание фундаментальных закономерностей подобных реакций делает принципиально воз-

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: ved@ips.ac.ru (Древаль Вадим Евгеньевич).

можным управление процессами комплексообразования между макромолекулами в живых организмах и направленного воздействия на их функционирование с помощью полимерных реагентов.

Получение водорастворимых ПЭК возможно при нестехиометрическом соотношении взятых полианионов и поликатионов. Обычно исследование реологических свойств водных растворов ПЭК проводят в области низких концентраций, когда размер молекул полиэлектролитов существенно зависит от концентрации, pH среды и присутствия низкомолекулярных электролитов. Между тем, изменение концентрации раствора может в сильной степени повлиять на реакции, протекающие в растворах полиэлектролитов. Так, в работе [3] показано, что для комплексов полиэлектролитов с противоположно заряженными мицеллообразующими ПАВ переход в область умеренно концентрированных растворов приводит к образованию трехмерной сетки, узлами которой служат мицеллы ПАВ, электростатически связанные с макромолекулами. Настоящая работа посвящена изучению реологических свойств концентрированных растворов бинарных смесей полианионов и поликатионов, взятых в нестехиометрическом соотношении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полианионом служила полиакриловая кислота (ПАК) с $M_w = 1.4 \times 10^5$, а поликатионом – полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАХ) с $M_w = 4.6 \times 10^5$. ПАК была получена в Государственном унитарном предприятии “Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина” (г. Дзержинск, Россия). ПДАХ марки Agefloc WT35VHV является продуктом “CPS Chemical Company Inc.” (США). Использовали коммерческие водные растворы обоих полимеров с концентрацией 34% в первом и 35% во втором случае. Растворы ПАК и ПДАХ разных концентраций готовили из исходных методом последовательного разбавления. Растворы смесей полимеров получали смешением соответствующих количеств исходных растворов. Были исследованы растворы разной концентрации обоих полимеров, а также растворы смесей ПАК и ПДАХ с постоянным суммарным содержанием обоих полимеров, равным 18 мас. %,

но различным соотношением полианионов и поликатионов, которое оценивали как

$$\phi = [N^+]/[COO^-],$$

где $[N^+]$ и $[COO^-]$ – количество молей звеньев поликатионов и полианионов на литр раствора соответственно. Исследовали растворы с $\phi = 0-0.4$.

Вязкость низкоконцентрированных (или разбавленных) растворов в области ньютоновского течения измеряли при помощи вискозиметра Уббелюде. Для определения вязкости концентрированных растворов использовали реометр “RheoStress-600” (“Haake”, Германия) с рабочим узлом типа конус–плоскость с диаметром 35 мм и углом при вершине конуса 1° . На этом же приборе измеряли частотные зависимости компонент комплексного динамического модуля при малоамплитудном деформировании. В отдельных случаях для определения наибольшей ньютоновской вязкости применяли ротационный вискозиметр “Rheotest-2” (Германия) с рабочим узлом цилиндр в цилиндре, работающим в режиме постоянных скоростей сдвига. Все реологические измерения проводили при 25°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость наибольшей ньютоновской вязкости η_0 от концентрации для растворов ПАК и ПДАХ. В соответствии с теоретическими и экспериментальными данными [4, 5] зависимость $\lg \eta_0 - \lg c$ для растворов обоих полимеров может быть разбита на два участка. На участке I в области малых концентраций полимера тангенс угла наклона ≈ 1 . На участке II в области относительно больших концентраций полимера тангенс угла наклона составляет 4–5. Первый участок связывают с течением неперекрывающихся молекулярных клубков, а второй – с течением полимерного раствора, содержащего сетку узлов лабильных зацеплений.

Переход от одного механизма течения к другому с повышением концентрации полимера происходит при критической концентрации c_{cr} , определяемой точкой пересечения продолжения двух прямых, как показано на рис. 1. В отличие от растворов неионогенных полимеров для исследованных растворов полиэлектролитов наблюдается протяженная криволинейная область при перехо-

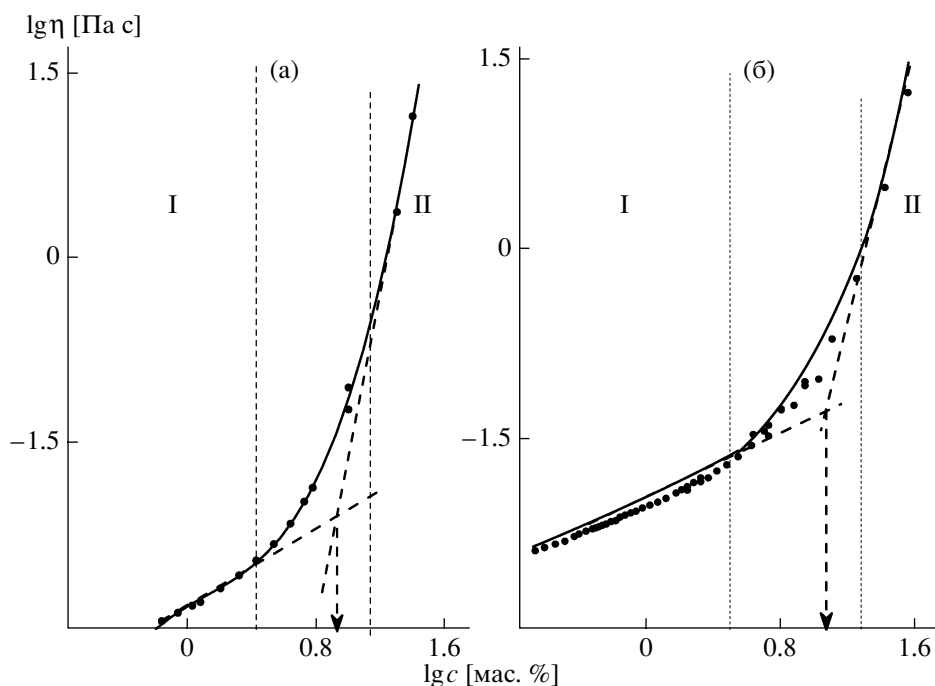


Рис. 1. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации растворов ПАК (а) и ПДАХ (б). Пояснения в тексте.

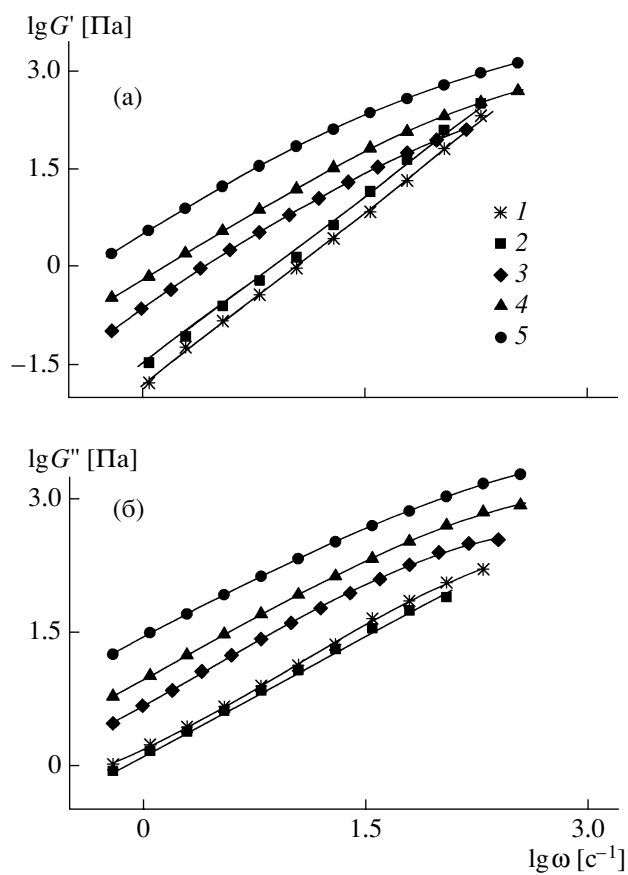


Рис. 2. Частотные зависимости модулей упругости G' (а) и потерь G'' (б) растворов ПАК (1), ПДАХ (2) и ПЭК с $\phi = 0.1$ (3), 0.2 (4) и 0.4 (5).

де от участка I к участку II. Такая картина обусловлена разбуханием полимерного клубка в области низких концентраций вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных групп, расположенных вдоль цепи. В переходной зоне с ростом концентрации происходит постепенное сжатие макромолекулярных клубков из-за их контакта и преодоления при этом сил электростатического отталкивания, после чего в системе начинает формироваться сетка зацеплений, образованная взаимодействующими макромолекулами [6, 7]. Из рис. 1 следует, что критические концентрации для использованных образцов ПАК и ПДАХ составляют 8 и 12% соответственно.

Исходя из этого для дальнейших исследований были приготовлены растворы, в которых суммарное содержание полимеров (ПАК + ПДАХ) составляло 18%. В данном случае следовало ожидать образования в растворе микрочечной структуры, обусловленной электростатическим взаимодействием противоположно заряженных групп обоих полиэлектролитов, вовлеченных в сетку зацеплений.

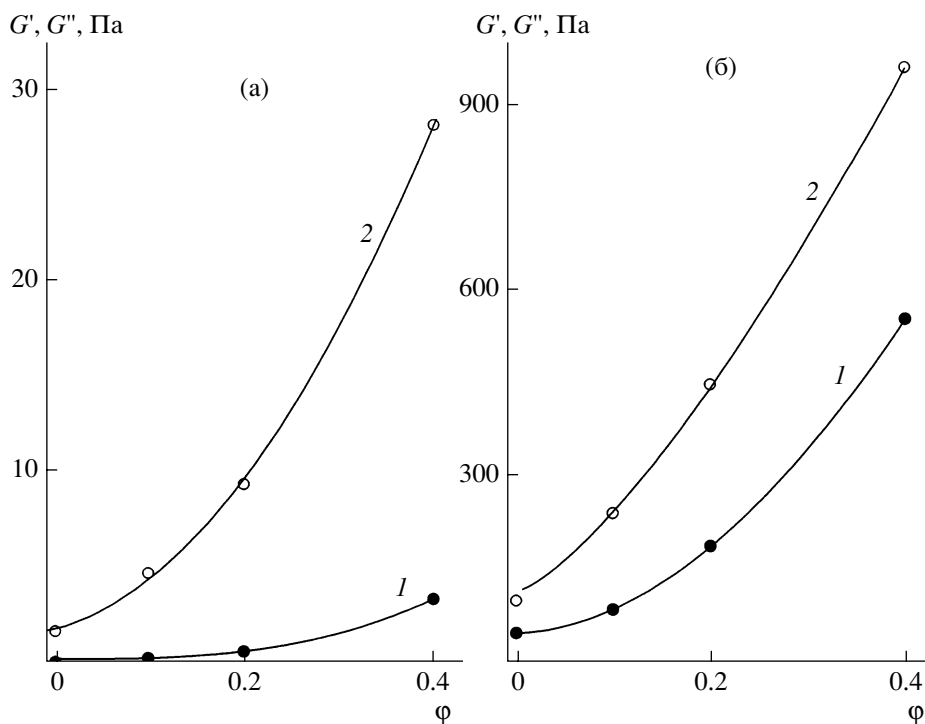


Рис. 3. Зависимость модулей упругости (1) и потерь (2) от величины ϕ при частоте 1 (а) и 100 с^{-1} (б).

На рис. 2 приведены частотные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' для растворов исходных полиэлектролитов и их смесей. Для всех растворов величина модулей значительно возрастает с увеличением частоты деформирования, при этом $G' < G''$, что характерно для текучего состояния полимерных систем [4]. Значения динамических модулей для растворов обоих полимеров близки. По-видимому, это связано с невысоким различием в степенях полимеризации ПАК (1900) и ПДАХ (2900). Переход от растворов индивидуальных полимеров к растворам их смесей сопровождается значительным увеличением G' и G'' . В области частот ниже 10 с^{-1} частотные зависимости модулей линейны. При этом для всех систем модуль потерь $G'' \sim \omega$, что свойственно для текучего состояния полимерных систем [4]. Модуль упругости растворов исходных компонентов $G' \sim \omega^2$. Однако переход к растворам ПЭК приводит к ослаблению данной зависимости и снижению показателя степени до ~ 1.4 . Такое поведение типично для структурированных полимерных систем, в частности, содержащих активный наполнитель, частицы которого образуют дополнительную пространственную сетку [8]. Ослабле-

ние зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ с увеличением частоты деформирования свидетельствует о приближении исследуемых систем к высокоэластическому состоянию.

Рисунок 3 демонстрирует зависимость динамических модулей от параметра ϕ . Повышение ϕ приводит к значительному росту обоих модулей, причем этот эффект проявляется в разной степени для G' и G'' и сильно зависит от частоты. Более существен он в области низких частот деформирования для G' . Так, при $\omega = 1 \text{ с}^{-1}$ изменение ϕ от 0 (раствор ПАК) до 0.4 приводит к росту G' в ~ 80 раз. Модуль потерь при тех же условиях повышается только в ~ 20 раз. Приближение к высокоэластическому состоянию с ростом частоты деформирования снижает влияние ϕ на величины модулей. В данном случае при $\omega = 100 \text{ с}^{-1}$ с увеличением ϕ от 0 до 0.4 оба модуля G' и G'' возрастают в ~ 10 раз. Таким образом, образование ПЭК в растворах оказывает более сильное влияние на упругие, чем диссипативные свойства системы, причем особенно в области вязкотекучего состояния при низких частотах деформирования.

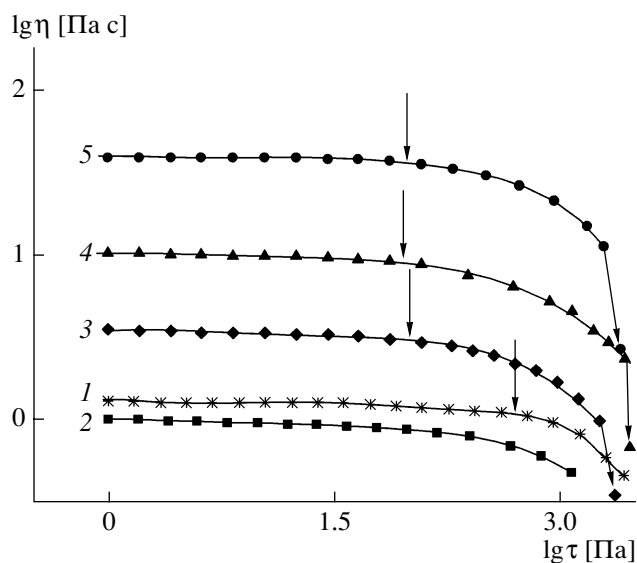


Рис. 4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига растворов ПАК (1), ПДАХ (2) и ПЭК с $\phi = 0.1$ (3), 0.2 (4) и 0.4 (5).

Зависимость вязкости растворов ПАК, ПДАХ и ПЭК с разными значениями ϕ от напряжения сдвига τ представлена на рис. 4. Вязкости растворов ПАК и ПДАХ близки между собой. При этом измеренная вязкость раствора ПАК практически совпадает с вязкостью раствора ПАК с той же ММ и концентрацией, полученной в работе [9]. Вязкость растворов смесей ПАК и ПДАХ значительно выше, чем вязкость чистых компонентов. В общем случае при малых значениях τ все исследованные системы ведут себя подобно ньютоновским жидкостям, обладая постоянной вязкостью η_0 . Однако при достижении некоторых критических величин τ_{cr} (на рисунке обозначены стрелками) исследованные растворы переходят в режим аномально вязкого течения, т.е. их вязкость уменьшается с ростом τ . Особенность растворов ПЭК состоит в том, что его вязкость резко уменьшается в области $\tau > 10^3$ Па.

Зависимость η_0 , а также вязкости при $\tau = 10^3$ Па (т.е. в области аномально вязкого течения) от величины ϕ приведена на рис. 5. В области ньютоновского течения при переходе от ПАК к раствору с $\phi = 0.4$ вязкость увеличивается в ~ 30 раз, а при неньютоновском течении – лишь в ~ 10 раз. Примечательно, что зависимость вязкости от ϕ имеет тот же вид, что и аналогичные зависимости

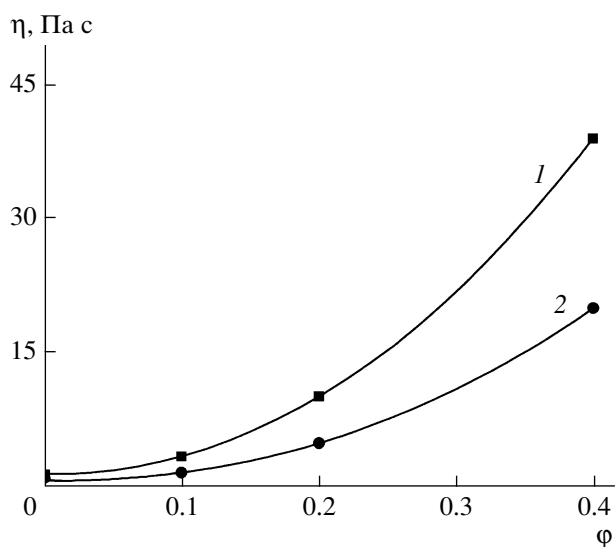
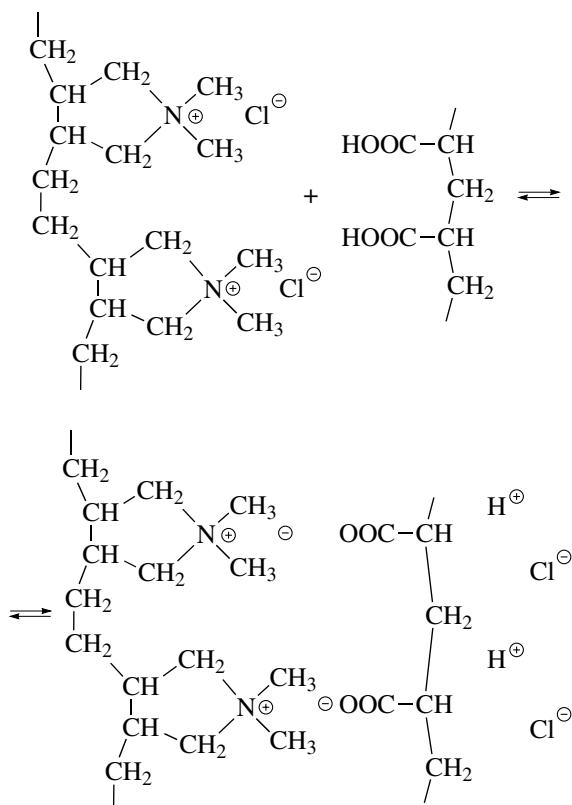


Рис. 5. Зависимость вязкости растворов ПЭК от величины ϕ при напряжении сдвига 10 (1) и 1000 Па (2).

динамических модулей, представленные на рис. 3. Все они с высокой точностью могут быть описаны степенным уравнением вида $y = a + b\phi^n$, где y – величины G' , G'' , η_0 или η растворов ПЭК, a – значение этих параметров для раствора ПАК, b и n – некоторые константы. Сказанное подтверждается ходом расчетных кривых, проведенных через экспериментальные точки на рис. 3 и 5.

Величина показателя степени n для G' и G'' при частоте деформирования 1 с^{-1} составляет 3.0 и 2.0 соответственно. При увеличении частоты до 100 с^{-1} значения n уменьшаются до 1.9 и 1.4. Это подтверждает тот факт, что упругие характеристики системы в текучем состоянии более чувствительны к образованию комплексов в растворах полиэлектролитов, чем показатели диссипативных свойств. Для η_0 и η параметр n равен 2.1 и 2.2 соответственно, т.е. оказывается близким к величине n для G'' в области низких частот.

Параметр ϕ отражает количество возможных прочных межмолекулярных узлов, образующихся вследствие электростатического взаимодействия ионогенных групп полианионов и поликатионов с образованием микроблоков ПЭК:



Изменение вязкости концентрированных растворов неионогенных полимеров с концентрацией зависит от плотности сетки зацеплений, которая возрастает пропорционально содержанию полимера в системе [4, 5]. Поэтому известная зависимость вязкости раствора от концентрации полимера в степени 4–5 отражает зависимость вязкости от плотности сетки зацеплений в системе. Исходя из полученных реологических данных и вида их зависимости от ϕ , можно предположить, что поведение растворов исследованных смесей ПАК и ПДАХ определяется наличием в них не только сетки зацеплений макромолекул, но и сетки, состоящей из блоков ПЭК, что приводит к дополнительному росту вязкости и вязкоупругих свойств системы. По-видимому, эквивалентные узлы сетки из микроблоков менее прочны, чем узлы сетки зацеплений. Об этом свидетельствует тот факт, что начало проявления аномалии вязкости при течении растворов ПЭК происходит при более низких напряжениях сдвига, чем для растворов ПАК и ПДАХ.

Из рис. 4 следует, что вязкость растворов с $\phi = 0.2$ и 0.4 резко падает в области напряжений сдвига выше 10^3 Па. Данное явление иногда называют “срыв” и обычно связывают с переходом по-

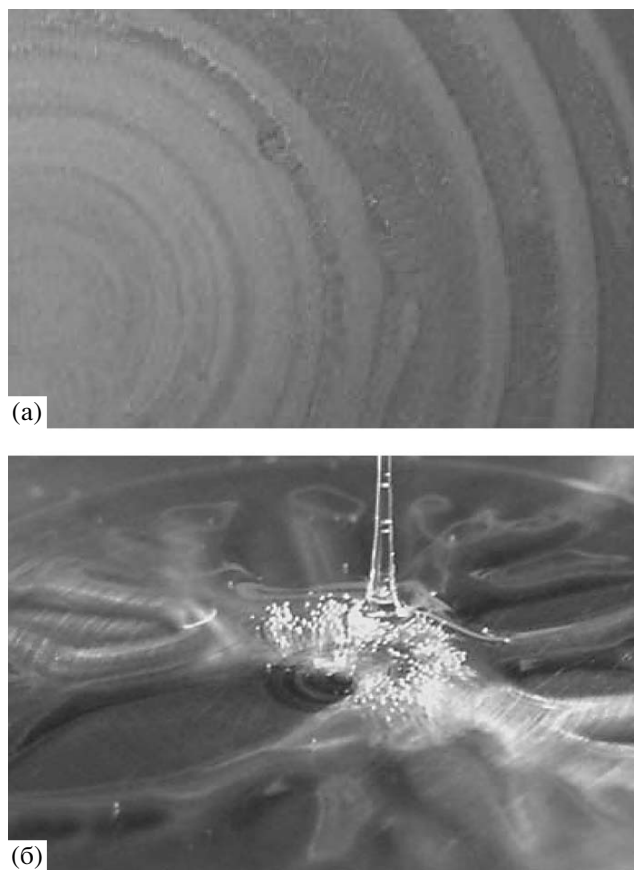


Рис. 6. Фотографии раствора ПЭК с $\phi = 0.4$ на плоской поверхности рабочего узла после прекращения его деформирования в течение 750 с при напряжении сдвига 600 (а) и 30 Па (б).

лимера в вынужденное высокоэластическое состояние и потерей вследствие этого адгезионного контакта между испытуемым материалом и поверхностью измерительного узла [10]. Исследования последних лет показали, что описанное явление носит более сложный характер, особенно в случае гетерофазных систем [11]. Так, в наполненных полимерных расплавах и расплавах смесей полимеров вследствие разделения несовместимых полимеров или полимера и наполнителя наблюдается образование сложной структуры, представляющей собой серию концентрических колец, состоящих из отдельных компонентов системы.

На рис. 6а приведена фотография поверхности плоскости раскрытого рабочего узла после быстрого прекращения деформирования раствора с $\phi = 0.4$ при $\tau = 600$ Па. Видно формирование структуры, состоящей из концентрических колец. Образовавшиеся кольца были непрозрачными.

Помутнение полимерных смесей или растворов при их распаде на отдельные фазы под влиянием механических полей – давно известное явление, рассмотренное, в частности, в обзоре [12]. Для формирования такой структуры необходимо, чтобы деформирование продолжалось некоторое время, которое уменьшается с ростом τ , достигая в области $\tau = 10^3$ Па нескольких десятков секунд.

В настоящей работе не рассматривается более детальная характеристика выделившихся элементов структуры, представленной на рис. 6а. Однако с большой степенью вероятности наблюдаемая картина свидетельствует о том, что в условиях интенсивного деформирования растворы, содержащие ПЭК, подвергаются фазовому распаду аналогично растворам обычных полимеров. Такое поведение обусловлено, по-видимому, спецификой растворения полиэлектролитов в воде. В этом случае гидрофильность полярных групп полиэлектролитов способствует взаимодействию макромолекул с водой, тогда как гидрофобность основной цепи препятствует их растворению. Можно ожидать, что приложение высоких напряжений сдвига, усиливая ориентацию макромолекул, способствует взаимодействию полярных групп противоположно заряженных полиэлектролитов. Это усиливает проявление гидрофобности образующихся комплексов и приводит к потере их растворимости в воде. Для сравнения на рис. 6б приведена аналогичная фотография этого раствора после деформирования при $\tau = 30$ Па. В данном случае при разделении конуса и плоскости на поверхности наблюдаются только прозрачные жидкие тяжи раствора без признаков фазовой гетерогенности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что полиэлектролитные комплексы, образующиеся в концентрированном растворе ПАК при добавлении к нему концентрированного раствора ПДАХ, могут сильно влиять на реологическое поведение системы, приводя к росту ее вязких и вязкоупругих характеристик. Это влияние обусловлено, по-видимому, образованием пространственной сетки лабильных узлов, возникших в результате взаимодействия анионогенных и катионогенных групп исследованных полимеров. В целом реологические свойства

смесей водных растворов ПАК и ПДАХ определяются суммарным влиянием плотности сетки зацеплений и плотности сетки, образованной ПЭК. Роль последней зависит также и от приложенного напряжения сдвига, поскольку сетка начинает распадаться при меньших напряжениях, чем сетка зацеплений. Высокие напряжения сдвига, разрушая узлы ПЭК и способствуя ориентации макромолекул, могут приводить к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса в системе и, как следствие, к фазовому разделению с образованием структур, обладающих регулярной кольцевой морфологией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Полиэлектролитные комплексы. Сб. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.
2. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
3. Литманович Е.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 350.
4. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
5. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
6. Литманович Е.А., Орленева А.П., Королев Б.А., Касаикин В.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1035.
7. Орленева А.П., Королев Б.А., Литманович А.А., Захарова Ю. А., Касаикин В.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 40. № 7. С. 1179.
8. Привалко В.П., Новиков В.В., Яновский Ю.Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов. Киев: Наукова думка, 1991.
9. Brodnyan J.D., Kelley E.L. // Trans. Soc. Rheol. 1961. V. 5. P. 205.
10. Vinogradov G.V. // Rheol. Acta. 1973. V. 12. № 2. P. 357.
11. Kulichkhin V.G., Plotnikova E.P., Subbotin A.V., Plate N.A. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. № 1. P. 49.
12. Вишивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванных механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.

Rheological Properties of Concentrated Aqueous Solutions of Anionic and Cationic Polyelectrolyte Mixtures

V. E. Dreval^a, G. B. Vasil'ev^a, E. A. Litmanovich^b, and V. G. Kulichikhin^a

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ved@ips.ac.ru

Abstract—The rheological properties of aqueous solutions of poly(acrylic acid), poly(diallyldimethyldiammonium chloride), and their mixtures at 25°C have been studied. The concentrated solutions of the mixtures contain 18 wt % of both polymers taken at different ratios. The ratio of cationogenic and anionogenic groups ϕ varied from 0 to 0.4 is taken as a criterion for selection of mixture composition. An increase in ϕ , reflecting a more intense formation of polyelectrolyte complexes in solution, is accompanied by a significant rise in the low-frequency loss modulus and, especially, in the storage modulus, as well as by an increase in viscosity over the entire studied range of shear rates. This behavior may be explained by the presence of an additional spatial structure with junctions formed by interacting complementary charged groups. In the general case, the formation of poly(acrylic acid)–poly(diallyldimethyldiammonium chloride) polyelectrolyte complexes is said to take place in solution. The excess of rheological characteristics of mixture solutions over the corresponding characteristics of poly(acrylic acid) solutions is found to be the power function of parameter ϕ . The additional spatial network derived from polyelectrolyte complexes and occurring in solution is destroyed at lower shear stresses than is the network of intermolecular entanglements. At high shear stresses, orientational effects may cause phase separation of the systems owing to a change in the hydrophilic–hydrophobic balance between complexes of poly(acrylic acid) with poly(diallyldimethyldiammonium chloride) and water.

УДК 541.64:532.135:539.2

СМЕСИ ОЛИГОМЕРОВ: РЕОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА¹

© 2008 г. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117576 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 04.10.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Обсуждены особенности фазовой структуры, реологических свойств и механических характеристик отвержденных и жидких смесей реакционноспособных олигомеров и наполненных композиций на их основе, представляющих собой эмульсии. Одними из основных факторов, определяющих свойства этих смесей, являются их фазовый состав и коллоидно-химическая структура. В наполненных эмульсиях возможно неравномерное распределение наполнителя по фазам. Если при отверждении двухфазных смесей реакционноспособных олигомеров фиксируется их эмульсионная структура с селективным наполнением, то они могут проявлять весьма неожиданные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных типов полимерных композиционных материалов важное место занимают смеси полимеров, систематическое исследование которых началось более полувека назад, но их свойства продолжают привлекать внимание исследователей и в настоящее время. Известно [1, 2], что при использовании смесей полимеров достигается расширение гаммы свойств материалов без синтеза новых веществ, создание ударопрочных, термостойких, высокомодульных материалов, улучшение технологических свойств при переработке и многое другое. На отмечающей юбилей кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета исследование смесей полимеров началось в 1959 г. [3]. Имени проф. А.А.Тагер нет в числе соавторов данной работы, но ее влияние на эту и другие работы того периода несомненно. В дальнейшем исследование смесей полимеров на кафедре ВМС постоянно развивалось и внесло достойный вклад как в термодинамику и реологию смесей, так и в изучение критических явлений в процессе фазового расслоения.

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: kuleznev@mitht.ru (Кулезнев Валерий Николаевич);
kandyrin@mitht.ru (Кандырин Леонид Борисович).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами данного исследования являлись следующие.

1. Смесей эпоксидных олигомеров на основе диглицидиловых эфиров бисфенола А (ДГЭБА): ЭД-20, ЭД-16, ЭД-22 (Россия), DER330 (“Dow Chemical”, США), диглицидилового эфира бисфенола F (ДГЭБ-F), диглицидилового эфира бутандиола (ДГЭБД). Отверждение эпоксидных олигомеров и смесей на их основе проводили в присутствии стандартного аминного отвердителя триэтилентетрамина (ТЭТА).

2. Смесей отечественных олигоэфирмалеинов на основе диэтилен(дипропилен)гликоля, фталевого и малеинового ангидридов (ПН-1, ПН-12, ПН-101), а также новых зарубежных химически стойких и термостойких олигоэфирмалеинов на основе неопентилгликоля и терефталевой или изофталевой кислот фирм “Sinolite” и “Vialpal” (Австрия), “Silmar” (США) и т.д. В качестве наполнителей водо-олигомерных эмульсий применяли молотый оксид кремния (маршалит), а также портландцемент или гипс, способные при взаимодействии с водой образовывать в олигомерной матрице структуру цементного или гипсового камня. Отверждение олигоэфиров и смесей на их основе проводили в присутствии стандартного инициатора (перекись метилэтилкетона).

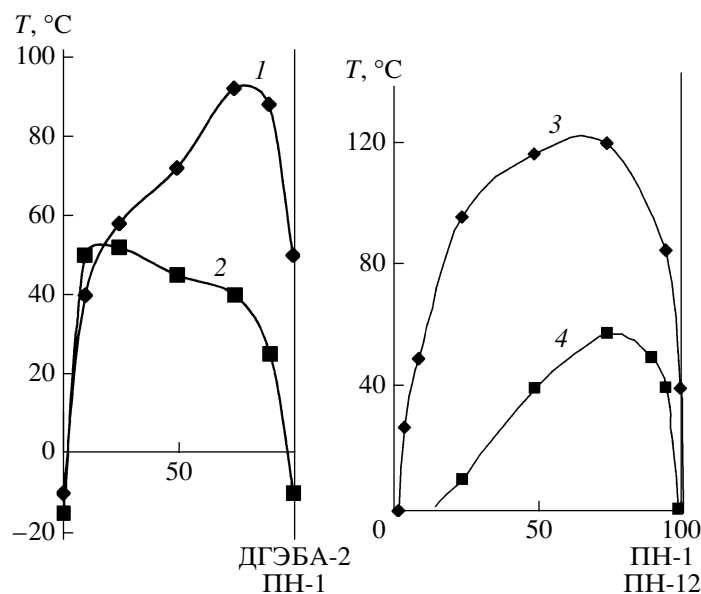


Рис. 1. Фазовые диаграммы двухфазных смесей: 1 – эпоксидные олигомеры ДГЭБД-3 (тример) и ДГЭБА-2 (димер), 2 – изофталевый олигоэфир Silmar-93 и ортофталевый олигоэфир ПН-1, 3 – изофталевый олигоэфир Viaral-47 и ортофталевый олигоэфир ПН-1, 4 – изофталевый олигоэфир Viaral-47 и ортофталевый олигоэфир ПН-12.

ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Для большинства смесей полимеров характерна взаимная нерастворимость. Они представляют собой двухфазные (для бинарных смесей) или многофазные эмульсии, поэтому их свойства, в большинстве случаев, определяются свойствами полимера, образующего непрерывную фазу (матрицу). Для смесей реакционноспособных олигомеров взаимная растворимость встречается нередко, вследствие чего они часто находятся в однофазном состоянии. Видимо, с точки зрения систематики исследование смесей олигомеров тем и интересно, что здесь гораздо легче, чем в смесях полимеров, перейти от однофазной смеси к двухфазной, получить полную фазовую диаграмму, оценить изменение свойств системы в области составов вблизи бинодали. Помимо самостоятельного значения смеси олигомеров могут рассматриваться как удобная модель смесей полимеров, поскольку энтропийный фактор сохраняет заметный вклад в изменение термодинамического потенциала при образовании смеси. Повышение ММ олигомеров на начальных стадиях отверждения приводит к расслаиванию смесей и, следовательно, к образованию материалов с гетерофазной структурой [4].

Настоящее исследование фазовой структуры смесей олигомеров проводили стандартным методом помутнения и контролировали методом оптической микроскопии. Оказалось, что ряд смесей близких по природе олигомеров (например, смеси ортофталевых эфиров) образует растворы, т.е. обладает однофазной структурой. Некоторые смеси на основе олигомеров со значительно различающимся химическим составом (например, смеси ортофталевых и изофталевых эфиров) обладали двухфазной структурой (рис. 1), т.е. образовывали эмульсии. С увеличением ММ олигомеров при отверждении их взаимная растворимость уменьшается, и исходно однофазная смесь может переходить в двухфазную. Так, например, повышение ММ эпоксидных олигомеров (ДГЭБД и ДГЭБА) достигали их реакцией со стехиометрическим количеством анилина (рис. 1), что позволило получать взаимно нерастворимые двухфазные смеси. С этой же целью ММ олигомера ДГЭБ-Ф, растворимого в ДГЭБА, повышали путем кратковременной (10–20 мин, 25°C) предварительной реакции его смеси с отвердителем (ТЭТА) перед получением композиции с олигомером ДГЭБА, которая оказалась двухфазной [5].

Таким образом, исследованные композиции на основе эпоксидных олигомеров представляли собой или однофазные смеси ДГЭБА (ЭД-20) + ДГЭБ-Ф,

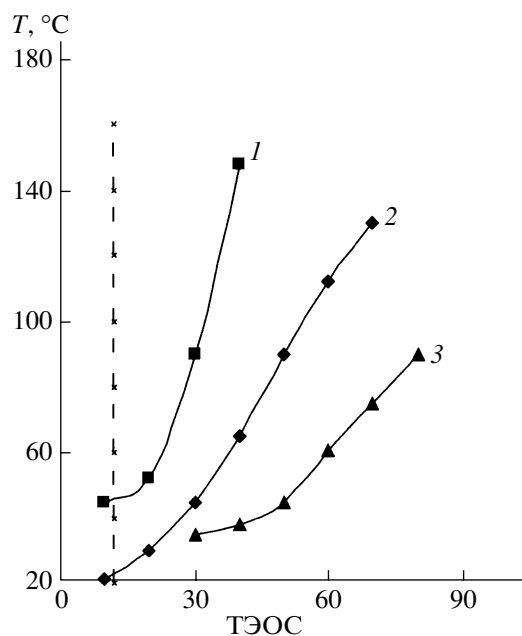


Рис. 2. Фазовые диаграммы смесей эпоксидных олигомеров ЭД-20 (1), ЭД-16 (2) и DER330 (3) с тетраэтоксисилоном. Штриховая линия соответствует примерной растворимости ТЭОС в отвержденных олигомерах.

или двухфазные смеси ДГЭБД-3 (тример) + ДГЭБА-2 (димер), ДГЭБА + ДГЭБ-Ф-1 (после выдержки с ТЭТА). Композиции на основе олигоэфирмалеинатов были также либо однофазными (ПН-1 + ПН-101), либо двухфазными смесями (Silmar-93 + ПН-1, Viapal-47 + ПН-1, Viapal-47 + ПН-12). Для получения водо-олигомерных эмульсий олигоэфирмалеинат Sinolite 0561 смешивали с разным количеством воды.

Интересные результаты были получены при исследовании смесей органических олигомеров (эпоксидных или эфирных) со способными к поликонденсации кремнийорганическими эфирами – низкомолекулярным тетраэтоксисилоном (ТЭОС) или более высокомолекулярным этилсиликатом (ЭТ-40). Растворимость кремнийорганических эфиров быстро уменьшалась с ростом ММ эпоксидного олигомера ($DER330 < ЭД-22 < ЭД-20 < ЭД-16$) или эфира ($ТЭОС < ЭТ-40$), т.е. эти смеси также могли образовывать двухфазные эмульсии (рис. 2). Эмульсии обладали относительной стабильностью в течение 2–3 суток, но все же расслаивались, особенно быстро при высоких концентрациях низковязких эфиров. В настоящей работе мы исследовали также частично совместимые смеси эпоксидных олигомеров с ТЭОС и

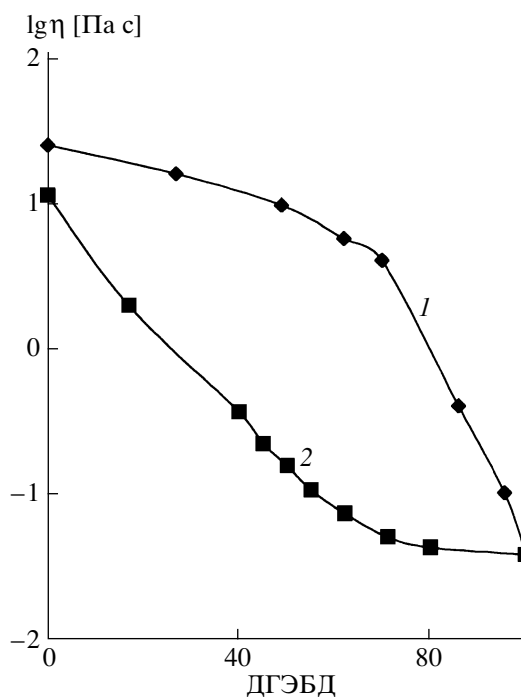


Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости от состава смесей эпоксидных олигомеров ЭД-20 (1) и ЭД-22 (2) с ДГЭБД.

взаимно нерастворимые смеси эпоксидных олигомеров с ЭТ-40.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Реологические свойства смесей олигомеров исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборах “Реотест-2” и “Брукфильд” и нашли, что логарифм вязкости однофазных смесей олигомеров менялся аддитивно с изменением состава. Зависимости реологических свойств двухфазных смесей от состава выражались вогнутыми или выпуклыми кривыми [6] (рис. 3).

Вязкость эмульсий кремнийорганических эфиров (ТЭОС и ЭТ-40) в эпоксидном олигомере ЭД-20 уменьшалась с ростом концентрации низковязкого компонента (рис. 4а).

Значительный интерес представляло исследование эмульсий с резко различной гидрофильностью фаз, например водных эмульсий олигомеров. На рис. 4б показан пример зависимости вязкости от состава эмульсии олигоэфир–вода. Как видно, вязкость эмульсий несколько возрастает с увеличением концентрации водной фазы, вплоть

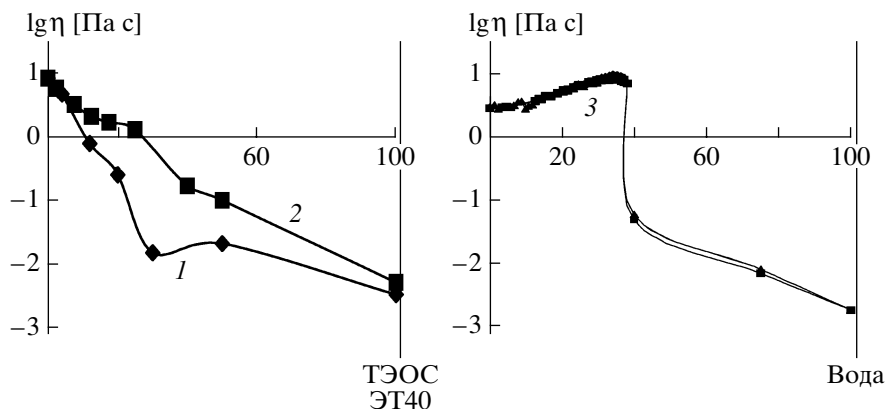


Рис. 4 Зависимость логарифма вязкости от состава смесей эпоксидного олигомера ЭД-20 с кремнийорганическими эфирами ТЭОС (1) и ЭТ-40 (2), а также олигоэфира Sinolite 0561 с водой (3).

до обращения фаз. Вязкость водо-олигомерных эмульсий при высоких концентрациях олигомера уменьшалась с повышением скорости сдвига.

Таким образом, одним из основных факторов, определяющим свойства смесей реакционноспособных олигомеров, как и смесей полимеров, является коллоидно-химическая структура материала.

РЕОЛОГИЯ НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Вязкость наполненных олигомерных композиций растет с увеличением содержания наполнителя, и концентрационная зависимость вязкости обычно описывается уравнением Муни [7]

$$\eta_{\text{отн}} = \exp\left(\frac{K_E \varphi}{1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\text{max}}}}\right), \quad (1)$$

где K_E – коэффициент Эйнштейна ($E_E = 2.5$), φ_{max} – предельная степень заполнения объема наполнителем. Однако эта зависимость обычно хорошо выполняется лишь в области умеренных концентраций наполнителя (до 20–25 об. %). Для оценки вязкости смесей при более высоких концентрациях наполнителя было предложено применять степенное уравнение [8]

$$\eta_{\text{отн}} = K(\varphi_{\text{max}} - \varphi)^n, \quad (2)$$

где разность $\varphi_f = \varphi_{\text{max}} - \varphi$ представляет собой “свободный” (доступный) объем наполненной системы, n – показатель степени. Из рис. 5 следует, что

степенная зависимость указанного типа хорошо выполняется вплоть до очень высокого содержания наполнителя. При этом показатель степени n в уравнении близок по величине к коэффициенту Эйнштейна (2.4–2.6).

Распределение наполнителя в смеси олигомеров зависит от того, в какую фазу он введен [9]. Наполняя в одинаковой степени обе олигомерные фазы перед смешением, получаем смесь с равномерным содержанием наполнителя в каждой фазе. Наполняя одну из двух фаз, при смешении получаем смесь, в которой наполнитель содержится только в данной фазе (рис. 6). При этом

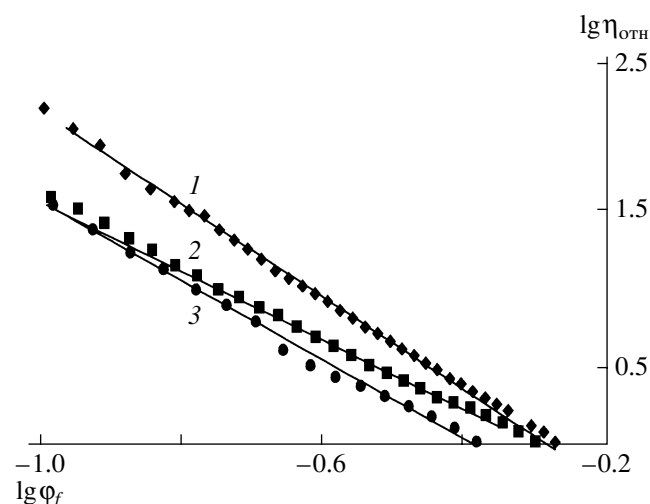


Рис. 5 Зависимость логарифма относительной вязкости от логарифма свободного объема для наполненного олигоэфира Sinolite 0561. Наполнители: 1 – маршаллит, 2 – цемент, 3 – гипс. Прямые – расчет по уравнению (2), точки – эксперимент. Точка пересечения прямых с абсциссой соответствует φ_{max} наполнителя.

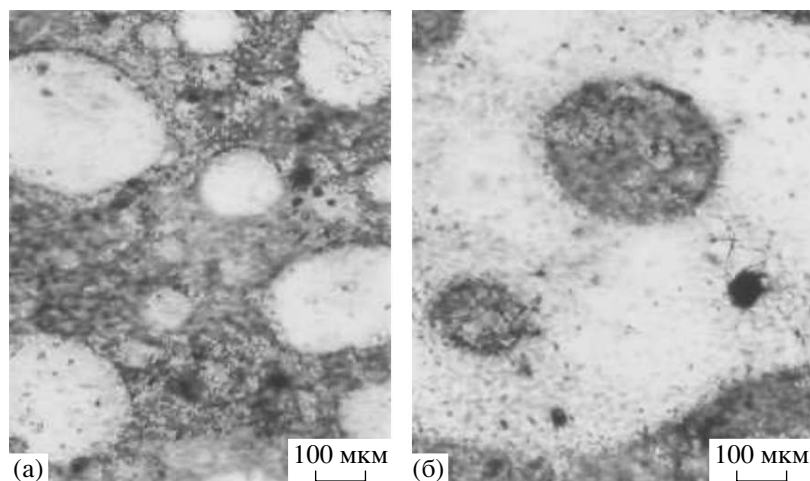


Рис. 6. Микроструктура двухфазных смесей олигоэфиров Viaral-47 и ПН-1 (1 : 1) после введения 20 об. % маршалаита в фазу Viaral-47 (а) и в фазу ПН-1 (б).

заметной миграции наполнителя из фазы в фазу практически не наблюдается, что связано с небольшой величиной напряжений сдвига, создаваемых в процессе смешения из-за низкой исходной вязкости компонентов (<10 Па с).

Зависимость вязкости от состава смесей с селективным наполнением оказалась немонотонной. Если обеспечивать постоянное содержание наполнителя в смеси с селективным наполнением, не обращая внимания на то, в какой фазе этот наполнитель находится, то при изменении олигомерного состава смеси наблюдали значительное повышение ее вязкости в целом [9]. Расчет вязкости для селективно наполненных смесей олигомеров не представляет больших трудностей. Его можно провести по уравнению Бедо [10], предложенному для расчета вязкости ненаполненных двухфазных смесей:

$$\eta_{\text{смеси 1}} = \eta_1 \left\{ 1 + 2.5 x_2 \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_2 + 1.5 \eta_1} \times \left[1 - x_2 \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_2 + 1.5 \eta_1} \right]^{-1} \right\}, \quad (3)$$

где η_1 и η_2 – вязкость непрерывной и дисперсной фаз смеси, x_2 – объемная доля дисперсной фазы.

Поскольку введение наполнителя в одну из фаз смеси меняет ее объемную долю в композиции, следует провести корректировку объемных

долей каждой из фаз в смеси за счет присутствия наполнителя в наполненной фазе. Если степень наполнения смеси составляет ϕ , то объемная доля непрерывной фазы в ней равна $\phi_{\text{непр}} = \phi / (1 - x_2)$, а объемная доля дисперсной фазы $\phi_{\text{дисп}} = \phi / x_2$. Расчет вязкости наполненной фазы можно провести по степенной модели [4]: $\eta_{\text{нап. фазы}} = \eta_{\text{фазы}} K \phi_f^{-n}$, где $K = (\phi_{\text{max}})^n$, а ϕ_f – “свободный” объем.

Расчет вязкости селективно наполненных смесей по усовершенствованной модели Бедо [11] дал следующий результат: при селективном наполнении непрерывной фазы получили

$$\eta_{\text{смеси 1н}} = \eta_1^* \left\{ 1 + 2.5 \frac{x_2}{1 + \phi \eta_2 + 1.5 \eta_1^*} \times \left[1 - \frac{x_2}{1 + \phi \eta_2 + 1.5 \eta_1^*} \right]^{-1} \right\} \quad (4)$$

(η_1^* – вязкость наполненной непрерывной фазы); при селективном наполнении дисперсной фазы

$$\eta_{\text{смеси 1д}} = \eta_2^* \left\{ 1 + 2.5 \frac{(1 - x_2) + \phi}{1 + \phi} \frac{\eta_1 - \eta_2^*}{\eta_1 + 1.5 \eta_2} \times \left[1 - \frac{(1 - x_2) + \phi}{1 + \phi} \frac{\eta_1 - \eta_2^*}{\eta_1 + 1.5 \eta_2} \right]^{-1} \right\} \quad (5)$$

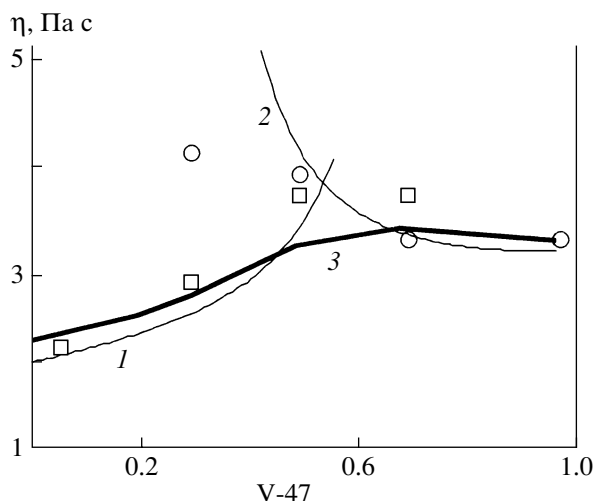


Рис. 7. Зависимость вязкости от состава селективно наполненных двухфазных смесей олигоэфиров ПН-1 и Viaral-47. Содержание наполнителя 20 об. % и постоянно в расчете на всю смесь. 1, 2 – расчет по уравнению (4), 3 – экспериментальная зависимость при одинаковом наполнении обеих фаз. Точки – экспериментальные зависимости при селективном наполнении фаз: квадраты – наполнитель в фазе ПН-1, кружки – наполнитель в фазе Viaral-47.

(η_2^* – вязкость наполненной дисперсной фазы). Сопоставление представленных уравнений с экспериментом (рис. 7) показало, что вязкость смесей, содержащих наполнитель в непрерывной и в дисперсной фазе, действительно существенно различается.

На зависимостях модуля упругости от состава отвержденных эмульсий с селективным наполнением одной из фаз (при постоянной концентрации наполнителя в целом) также проявляется существенная немонотонность, обусловленная увеличением дозировки наполнителя в этой фазе. Селективность наполнения в смесях олигомеров и в данном случае можно оценить по уравнению Бедо (3). Тогда расчет зависимости модуля упругости наполненной фазы E_1^* от объемного содержания наполнителя ϕ можно провести по формуле Льюиса–Нильсена [12], применяющейся для описания упругих свойств наполненных полимеров:

$$E_1^* = E_1 \left[\frac{1 + AB\phi}{1 - BC\phi} \right], \quad (6)$$

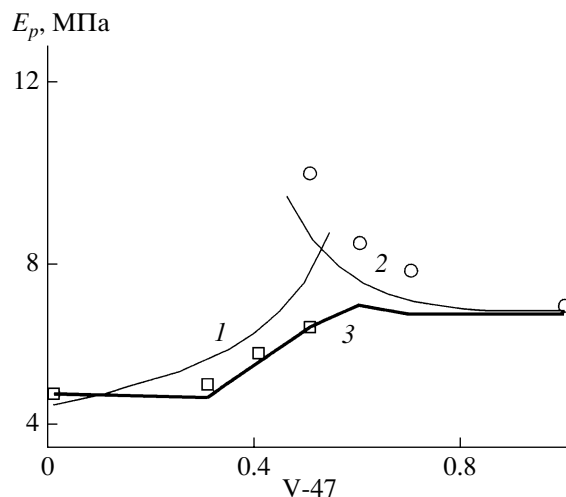


Рис. 8. Зависимость модуля упругости при растяжении от состава селективно наполненных смесей олигоэфиров ПН-1 и Viaral-47. Содержание наполнителя 20 об. % и постоянно в расчете на всю смесь. 1, 2 – расчет по уравнению, аналогичному уравнению (4), 3 – экспериментальная зависимость при одинаковом наполнении обеих фаз. Точки – экспериментальные зависимости при селективном наполнении фаз: квадраты – наполнитель в фазе ПН-1, кружки – наполнитель в фазе Viaral-47.

где E_1 – модуль упругости ненаполненной фазы 1, величина A рассчитывается с учетом коэффициента Пуассона непрерывной фазы – ν [$A = (7 - 5\nu)/(8 - 10\nu)$], величина B зависит от соотношения модуля упругости наполнителя E_n и полимера E_1 [$B = (E_n/E_1 - 1)/(E_n/E_1 + A)$], а величина C определяется значением коэффициента предельного заполнения объема наполнителем – ϕ_{max} [$C = 1 + \phi(1 - \phi_{max})/\phi_{max}^2$]. Расчетные формулы в данном случае выводятся аналогично формулам (4), (5). И здесь наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей (рис. 8).

Эффект селективного наполнения, который был описан ранее [9], требовал проведения специальных операций по введению наполнителя в одну из двух фаз смеси. Однако этот же эффект был весьма неожиданно обнаружен и для эмульсий олигоэфир–вода, наполняемых кварцем, цементом или гипсом. Оказалось, что кварц с его гидрофильной поверхностью при любом порядке смешения компонентов располагается в водной фазе, а менее гидрофильные наполнители – цемент или

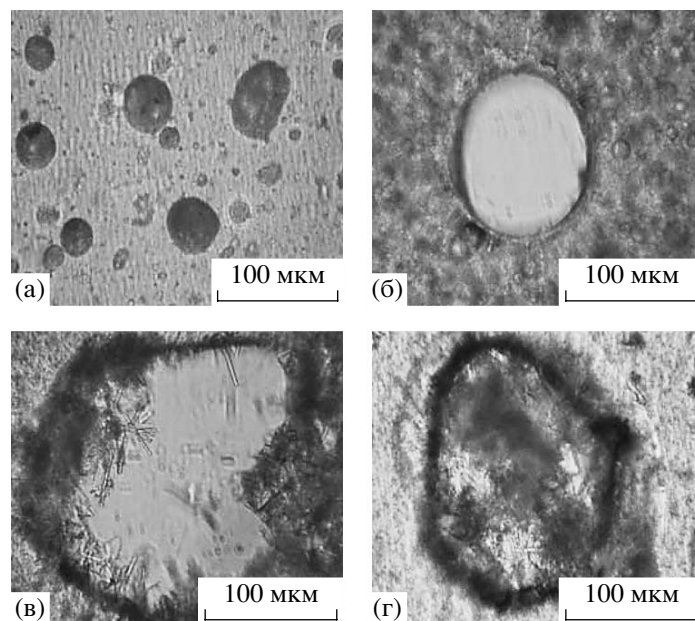


Рис. 9. Структура модельных эмульсий олигоэфир Sinolite 0561–вода (23.3 об. % воды). Наполнители: 1 – маршалит, 2 – цемент, 3, 4 – гипс (через 2 и 20 мин соответственно). Содержание наполнителя в модельных эмульсиях 1.6 об. %.

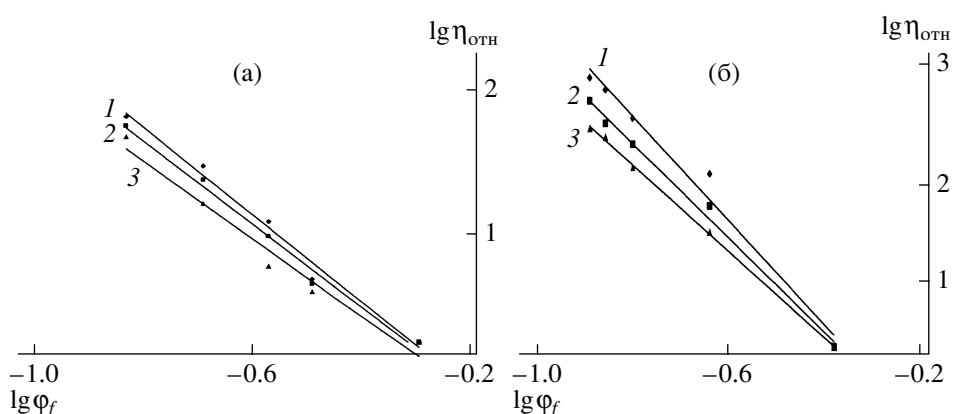


Рис. 10. Зависимость логарифма относительной вязкости от логарифма свободного объема для эмульсий олигоэфир Sinolite 0561–вода (23.3 об. % воды). Наполнители: 1 – маршалит, 2 – цемент, 3 – гипс. $n = 6-7$ (а) и 7–8 (б). Прямые – расчет по уравнению (2), точки – эксперимент.

гипс – в олигомерной фазе (рис. 9). В процессе гидратации частицы гипса перемещаются в водную фазу (рис. 9в, 9г). Вязкость наполненных эмульсий типа олигоэфир–вода также хорошо описывается уравнением (2), однако показатели степени в этом уравнении оказались более высокими (рис. 10), что указывает на повышенную интенсивность взаимодействия наполнителя с матрицей.

Таким образом, в наполненных эмульсиях реакционноспособных олигомеров, а также в эмульсиях типа олигомер–вода возможны новые

эффекты, приводящие к существенному изменению свойств смесей.

РЕОКИНЕТИКА ОТВЕРЖДЕНИЯ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Реокинетика отверждения смесей олигомеров также отличалась своими особенностями. Однофазные смеси характеризовались более медленным увеличением вязкости во времени по сравнению с индивидуальными компонентами, для которых характерен резкий рост вязкости в момент

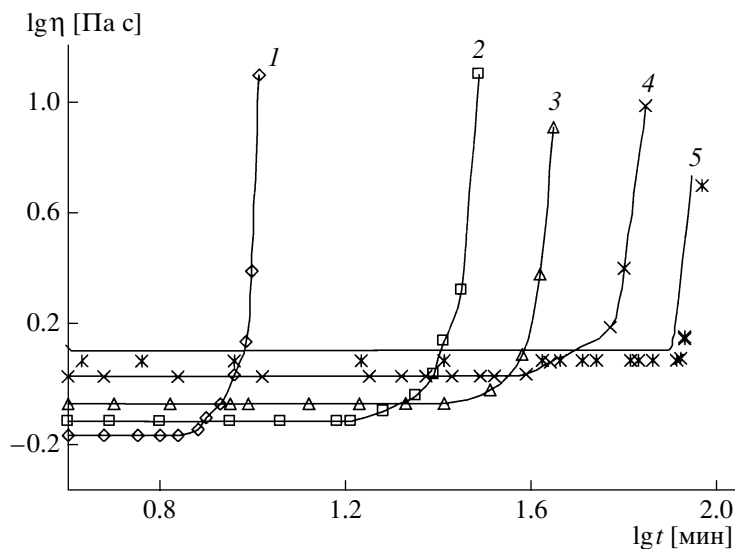


Рис. 11. Реокинетика отверждения смесей олигоэфиров ПН-1 и ПН-101 состава 100 : 0 (1), 75 : 25 (2), 50 : 50 (3), 25 : 75 (4) и 0 : 100 (5).

отверждения (рис. 11). Это объясняется совместным влиянием на вязкость смеси быстро и медленно отверждающихся компонентов. Такой характер изменения вязкости упрощает технологию изготовления изделий вследствие более медленного прохождения усадки и саморазогрева смеси. К тому же, например, смешение высокопрочной и теплостойкой смолы с более дешевой ординарной смолой позволяет получать смеси с улучшенными прочностными показателями, но с меньшей стоимостью.

Для двухфазных смесей олигомеров реокинетика отверждения определяется тем, какой из олигомеров находится в непрерывной фазе, а какой – в дисперсной. Скорость отверждения смеси определяет, естественно, олигомер, находящийся в непрерывной фазе. Для смесей высоковязких эпоксидных олигомеров с низковязким ТЭОС на логарифмических кривых зависимости вязкости от времени наблюдалось плато, свидетельствующее о расслаивании смеси (рис. 12, кривые 2, 3). В целом с увеличением концентрации ТЭОС в отверждающейся смеси протяженность плато на временной зависимости вязкости увеличивалась.

Таким образом, если при отверждении наполненных двухфазных смесей реакционноспособных олигомеров при наличии селективного наполнения фиксируется структура эмульсии, то они проявляют новый комплекс свойств.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННЫХ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Механические свойства отвержденных смесей реакционноспособных олигомеров также определяются их фазовой структурой. Для однофазных смесей они изменяются симбатно составу смеси (рис. 13, кривые 1–3), а для двухфазных – эти зависимости описываются S-образными кривыми (рис. 13, кривые 4–6). Если же в процессе отвер-

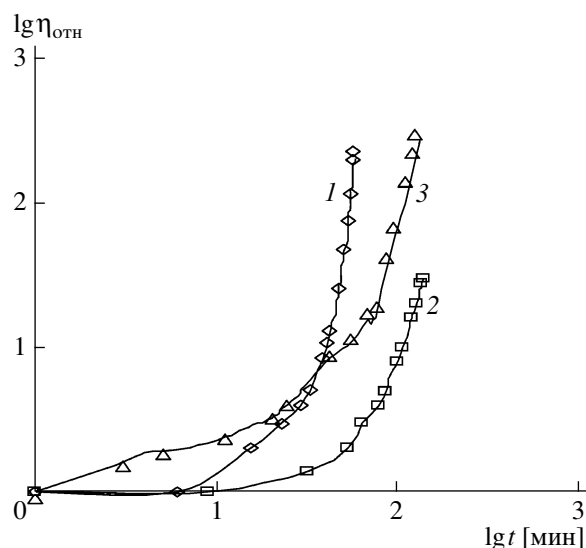


Рис. 12. Реокинетика отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных кремнийорганическими эфирами. 1 – олигомер ЭД-20 без модификатора, 2 – олигомер ЭД-20 + 30 об. % ТЭОС, 3 – олигомер ЭД-16 + 25 об. % ЭТ-40.

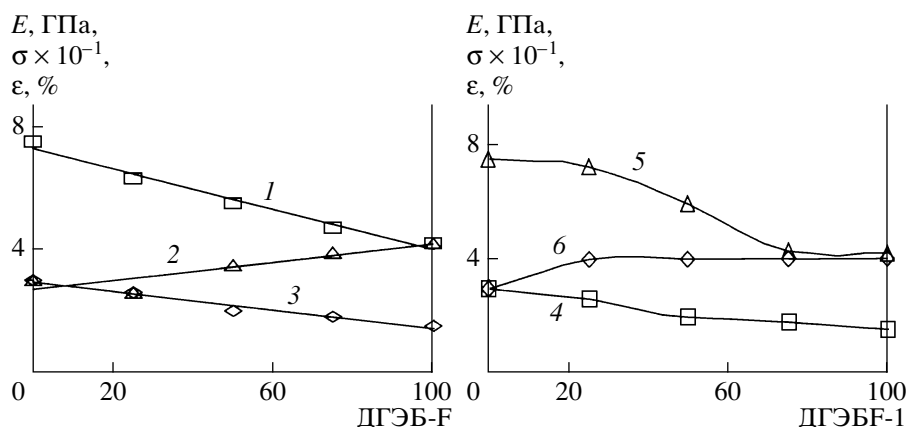


Рис. 13. Зависимости от состава модуля упругости при растяжении (1, 4), прочности при растяжении (2, 5) и деформации при разрыве (3, 6): 1–3 – однофазные смеси эпоксидных олигомеров ДГЭБА и ДГЭБ-Ф, 4–6 – двухфазные смеси ДГЭБА и ДГЭБ-Ф-1 (ДГЭБ-Ф-1 – частично отвержденный олигомер ДГЭБ-Ф).

ждения возможно взаимодействие двух реакционноспособных олигомеров друг с другом (например, для смеси ЭД-20 с фурфурол-ацетоновым мономером), то полученный материал и композиты на его основе обладают более высокими механическими свойствами, чем материалы на основе его компонентов в отдельности [13].

Обычно характер зависимостей свойство–состав для наполненных смесей олигомеров (если наполнять обе смешиваемые фазы в одинаковой степени) не отличается от аналогичных зависимостей для ненаполненных смесей. Если же обеспечить селективное наполнение непрерывной фазы смеси, то удастся существенно изменить не только механические, но и другие свойства смесей. Так, например, селективно вводя в непрерывную фазу двухфазных смесей олигоэфиров или эпоксидов порошкообразный графит, можно повысить электропроводность смесей на несколько порядков [9]. Этим же эффектом можно воспользоваться для снижения общей дозировки дорогих добавок (антипиренов, антиоксидантов, пигментов), которые можно вводить только в непрерывную фазу смеси.

Перспективным направлением исследований свойств смесей реакционноспособных компонентов оказалось выращивание минеральных наполнителей непосредственно в отверждающейся матрице олигомера по “золь–гель” методу. Таким может быть, например, гидролитическая конденсация органических эфиров кремниевой кислоты в сшитой олигомерной матрице. Данный метод позволил получить в эпоксидной

матрице твердые частицы наполнителя, размеры которых определялись структурой исходной эмульсии и могли меняться от нано- до микрометров [14]. При этом из-за разбавления высоковязкой эпоксидной матрицы на стадии смешения улучшается способность композиций к переработке, а после отверждения, вследствие превращения этого “временного” пластификатора в наполнитель, не ухудшаются свойства получаемых композиций.

Еще один метод модификации материалов на основе олигомерных композиций основывался на образовании в олигомерной матрице водо-олигоэфирных эмульсий цементного или гипсового камня при реакциях гидратации цемента или гипса в присутствии воды [15]. Структура получаемых композиций определялась тем, в какую фазу эмульсии попадал наполнитель – в олигомерную или в водную (кварц, цемент или гипс) (рис. 9). При этом следует учесть различие скоростей отверждения компонентов композиции. Твердение гипса проходит гораздо быстрее, чем отверждение олигомерной матрицы. Частицы гипса, находящиеся в жидкой олигомерной фазе эмульсии, быстро поглощали воду из водной фазы и перемещались в нее. После окончания реакции отверждения олигомера в его матрице присутствовали отдельные частицы гипсового камня, возникшие на месте капель воды (фотография на рис. 14). Свойства такого материала после отверждения не отличались от свойств обычных наполненных олигомеров (рис. 14). Твердение цемента наоборот проходит гораздо медленнее, чем отвержде-

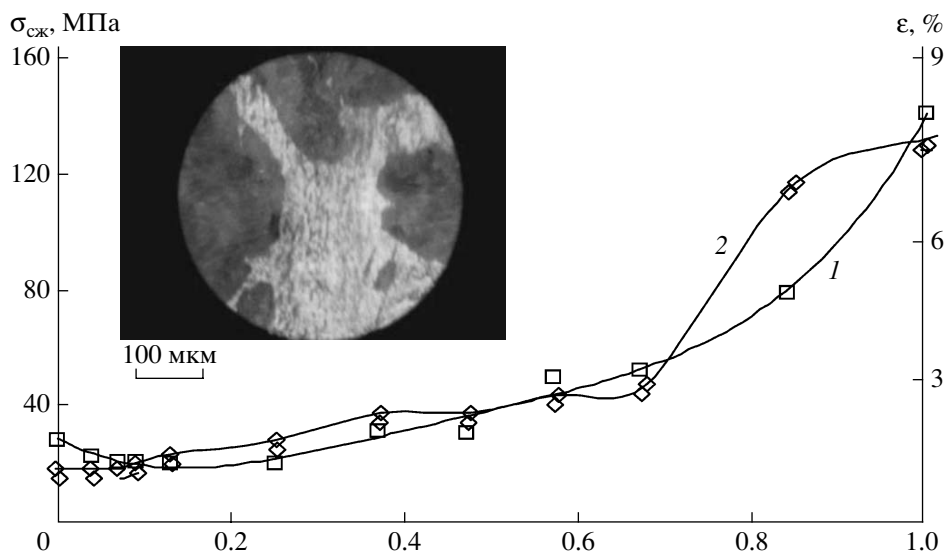


Рис. 14. Зависимость свойств от состава гибридных композиций смесей гипс–олигоэфир Sinolite 0561. Водо-гипсовое соотношение 0.3. 1 – прочность при сжатии, 2 – относительная деформация сжатия при разрушении. На фотографии (в отраженном свете) приведена микроструктура среза смеси, содержащей 67 об. % олигоэфира Sinolite и 33 об. % гипсового теста.

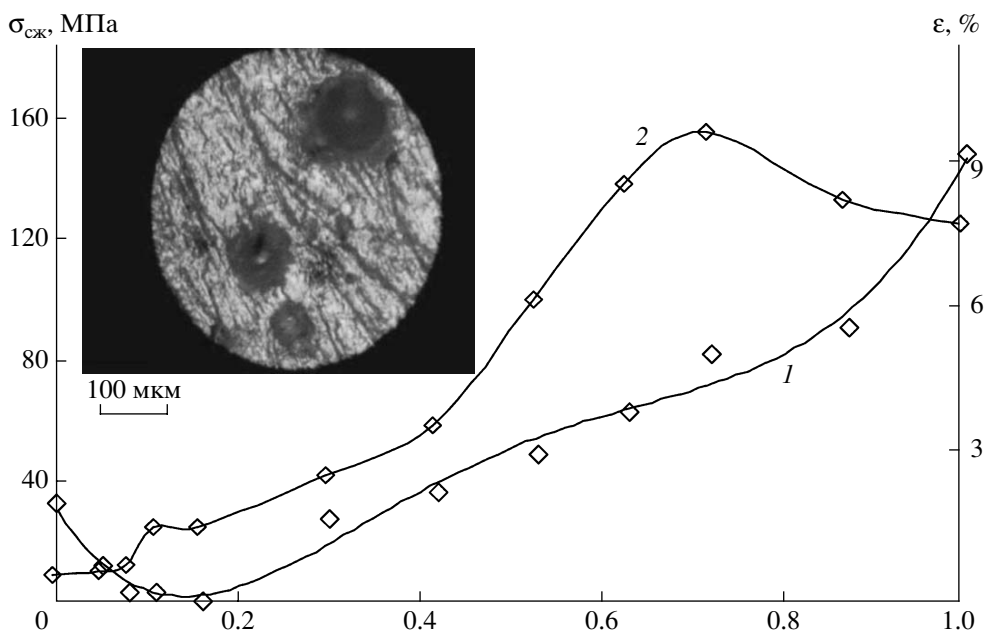


Рис. 15. Зависимость свойств от состава гибридных композиций смесей цемент–олигоэфир Sinolite 0561. Водо-цементное соотношение 0.2. 1 – прочность при сжатии, 2 – относительная деформация сжатия при разрушении. На фотографии (в отраженном свете) приведена микроструктура среза смеси, содержащей 72 об. % олигоэфира Sinolite и 28 об. % цементного теста.

ние олигомерной матрицы. В процессе его взаимодействия с водой в отвержденной олигомерной фазе возникали пространственные структуры цементного камня, а на месте капель воды оставались сферические цементные образования (фотография

на рис. 15). Это приводит к повышенной деформируемости полученного композита по сравнению и с обычным цементным камнем, и с отвержденным полиэфиром, а его прочность существенно превышает прочность цементного камня.

Таким образом, исследование свойств смесей реакционноспособных олигомеров показало, что при создании материалов на их основе определяющую роль могут играть как химические особенности компонентов, так и коллоидно-химическая структура смесей. Это обеспечивает возможность регулирования механических свойств таких материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смеси на основе известных реакционноспособных олигомеров из-за особенностей их фазовой структуры могут представлять интерес не только как объект исследований, но и найти свое применение при разработке новых современных полимерных композиционных материалов. В наполненных материалах на основе смесей олигомеров возможна реализация новых эффектов. Одним из них является селективное наполнение одной из фаз, приводящее к получению материалов с необычными структурой и свойствами.

При формировании минеральных наполнителей в матрице реакционноспособных олигомеров (для гибридных композиций) возможно получение композиций, подобных цементному камню, но отличающихся еще и повышенной деформируемостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смесей полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Utracki L.A. Commercial Polymer Blends. New York; London: Chapman and Hall, 1998.
3. Кулезнев В.Н., Андреева В.М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 12. С. 1851.
4. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. М.: Наука, 1998.
5. Копырина С.Е. Дис.... канд. техн. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002.
6. Кандырин Л.Б., Копырина С.Е., Кожевников В.С., Хомяков А.К., Щеулова Л.К., Черкезова Р., Кулезнев В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 20.
7. Mooney M. // J. Colloid Sci. 1951. V. 6. P. 162.
8. Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Щеулова Л.К. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 4. С. 657.
9. Кандырин Л.Б., Щеулова Л.К., Хоанг Ань Шон, Заемская А.П., Кулезнев В.Н. // Инж.-физ. журн. НАН Беларуси. 2005. Т. 78. № 5. С. 93.
10. Bedeaux D. // Physica A. 1983. V. 121. P. 345.
11. Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Щеулова Л.К., Хоанг Ань Шон // Тез. докл. междунар. конф. "Олигомеры-IX". 2005. М.: ИХФ РАН, 2005. С. 157.
12. Nielsen L. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 11.
13. Кандырин Л.Б., Усольцев Б.Е., Кожевников В.С., Щеулова Л.К., Хомяков А.К., Кулезнев В.Н. // Пласт. массы. 2000. № 6. С. 32.
14. Кандырин Л.Б., Тараненко Е.В., Тимошков П.В., Кулезнев В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 3. С. 36.
15. Дрожжин Д.А., Кандырин Л.Б., Саматадзе А.И., Кулезнев В.Н., Урьев Н.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 3. С. 29.

Oligomer Blends: Rheology, Structure, and Properties

V. N. Kuleznev and L. B. Kandyrin

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117576 Russia
e-mail: kuleznev@mitht.ru

Abstract—The specifics of the phase structure, rheological properties, and mechanical characteristics of cured and liquid blends of reactive oligomers are discussed, as well as filled compositions in the form of emulsions on their basis. One of the main factors that determine the properties of these blends is their phase composition and the colloid-chemical structure. In the filled emulsions, an uneven distribution of filler between the phases is possible. If the emulsion structure of the two-phase blends of reactive oligomers is fixed during their curing, the blends may exhibit quite surprising properties.

УДК 541.64:532.77

ДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ И ВОЛОКОН АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ¹

© 2008 г. М. М. Иовлева

Общество с ограниченной ответственностью «ЛИРСОТ»
141009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 21.06.2007 г.

Принята в печать 28.01.2008 г.

Получены и проанализированы данные о денситометрических свойствах растворов и волокон для двух представителей класса ароматических полиамидов – поли-*n*-фенилентерефталамида и сополимера, состоящего из его звеньев и звеньев полиамидбензимидазола. Концентрационные линейные зависимости плотности растворов поли-*n*-фенилентерефталамида в серной кислоте в интервале исследованных концентраций полимера 3–19 мас. % имеют разрывы, соответствующие концентрационным границам фазовых состояний – жидкокристаллического и кристаллосольватного. Волокно Армос отличается низкими значениями суммарной максимальной пористости при всех исследованных условиях получения. Это расценивается как один из факторов, благоприятных для проявления уникальных, в частности прочностных, свойств волокон.

Исследования, посвященные специально вопросу плотности полимеров и волокон, проводятся сравнительно редко. Чаще встречаются отдельные сведения о конкретных значениях плотности, необходимых либо для расчетов некоторых других показателей, либо для полноты характеристики комплекса свойств полимера или изделий из него. Среди редких работ по изучению непосредственно плотности полимеров следует назвать статью [1]. Это исследование, выполненное в самые первые годы развития науки о полимерах, не утратило своей значимости и в настоящее время. В нем авторы, применив классический пикнометрический метод определения плотности растворов полимеров в специально подобранных растворителях, так называемых гидрированных мономерах, получили интересные результаты о плотности упаковки полимеров. Для представителей полимеров в высокоэластическом состоянии (ПИБ) и в стеклообразном (ПС) удалось обнаружить явные различия в сжатии при растворении. В то время как существенное сжатие наблюдается при растворении ПС и его сополимеров, в случае ПИБ отмечено очень

незначительное сжатие. Другими словами, авторы показали, что чем более рыхло упакован полимер, тем большее сжатие может происходить при его растворении. Это исследование убедительно свидетельствует о том, что изучение плотности полимеров может давать ценные знания относительно полимерной структуры и особенностей ее поведения в самых различных условиях.

В последние десятилетия круг синтезированных полимеров существенно расширился, в том числе благодаря интересному классу ароматических полиамидов типа поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), полиамидбензимидазола (ПАБИ) и т.д., отличающихся уникальной способностью к упорядочению различного уровня, как в растворах, так и в твердом состоянии, в частности в волокнах. Для таких полимеров и волокон специальные денситометрические исследования, нацеленные не столько на измерение конкретных численных значений плотности, сколько на выяснение непосредственно структуры, представляют большой интерес с теоретической и практической точек зрения.

В данной работе исследованы денситометрические свойства растворов ПФТА в серной кислоте, а также плотность волокна Армос (сополимер фенилентерефталамида и амидбензимидазола) в зависимости от некоторых условий получения.

¹ Статья посвящена 50-летию кафедры высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета, основанной Анной Александровной Тагер.

E-mail: iovleva1@rambler.ru (Иовлева Маргарита Михайловна).

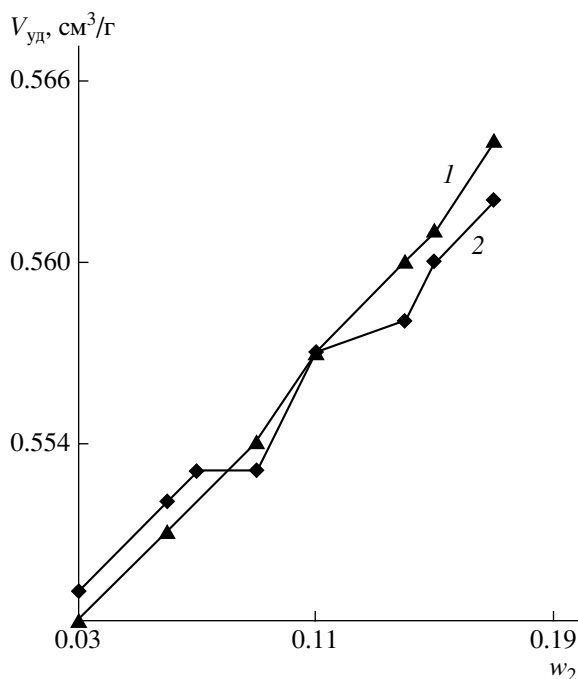


Рис. 1. Зависимость удельного объема V растворов ПФТА в серной кислоте от массовой доли полимера w_2 : 1 – аддитивные значения, 2 – экспериментальные данные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотность растворов ПФТА определяли пикнометрическим методом в 98%-ной серной кислоте.²

Концентрация ПФТА в растворах изменялась от 3 до 19%. Плотность волокон измеряли по гелию на приборе “АссуРус 1330”, а также флотационно в смесях CCl_4 с *n*-гептаном. Результаты приведены на рис. 1. Для расчета аддитивных значений удельных объемов растворов использовали плотность ПФТА 1.45 г/см^3 и плотность серной кислоты 1.836 г/см^3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 1 следует, что аддитивные значения удельного объема растворов в интервале исследованных концентраций могут немного отличаться от экспериментальных значений. Эта картина на первый взгляд похожа на результаты для ПС и ПИБ, когда аддитивные значения удельного объема несколько превышали опытные. Однако дан-

² Измерение выполнено С.Г. Ефимовой.

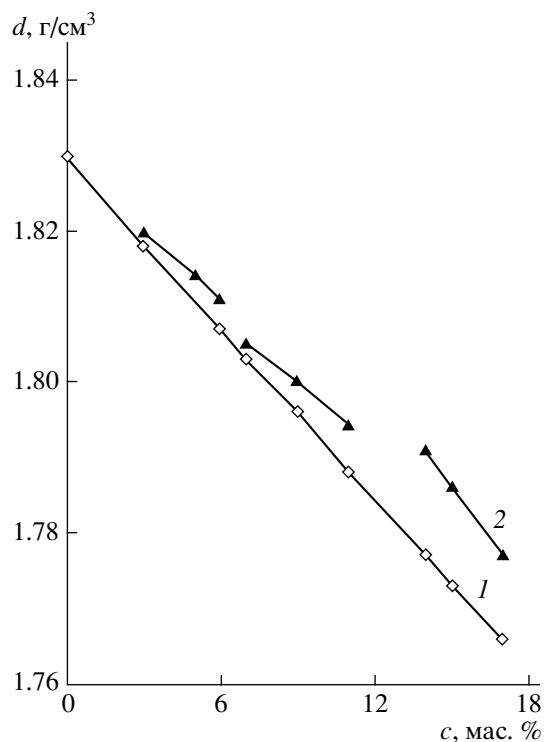


Рис. 2. Зависимость плотности растворов ПФТА в серной кислоте от концентрации полимера c : 1 – аддитивные значения, 2 – экспериментальные данные.

ные в случае растворов ПФТА нельзя истолковать аналогично ПС и ПИБ только вследствие изменения плотности упаковки полимера. Для ПФТА необходимо, очевидно, принимать во внимание три фактора, способные влиять на изменение объема при растворении полимера [1]. Это – разница в энергии взаимодействия компонентов в изолированном состоянии и в растворе; разница между молекулярными размерами компонентов; разница в плотности упаковки молекул. С учетом хорошо известных данных о том, что ПФТА с серной кислотой взаимодействует, образуя сольватные комплексы, ЖК-растворы и кристалло-сольваты [2], можно предполагать, что первый из упомянутых выше факторов играет особенно большую роль. Подтверждением этого может служить характер зависимости непосредственно плотности растворов ПФТА от их концентрации (рис. 2). Непрерывная линейная зависимость наблюдается для трех интервалов концентрации растворов: 3–6, 7–12 и 14–17%. Иначе говоря, линейная зависимость плотности растворов имеет разрывы при некоторых концентрациях. Данный факт аналогичен результатам изучения Менделе-

евым [3] плотности водных растворов серной кислоты, а также этанола в зависимости от их концентрации. Именно разрывы линейных зависимостей денситометрических показателей растворов от состава Менделеев рассматривал как свидетельство взаимодействий, приводящих к образованию водных гидратов и серной кислоты, и этанола.

Принимая во внимание приведенные результаты, можно предполагать, что подобные явления происходят в растворах ПФТА в серной кислоте. Хорошо известно, что амидные группы полимера ПФТА протонируются в серной кислоте, а возникшие положительные заряды на макромолекулах обуславливают взаимодействие с противоионами кислоты, и таким образом возникают сольватные комплексы между ПФТА и серной кислотой [4].

По-видимому, состав комплекса полимер–растворитель может быть различным в разных концентрационных областях, в частности соответствующих разным фазовым состояниям серно-кислотных систем ПФТА: изотропному, жидкокристаллическому и кристаллосольватному [2]. ЖК-растворы ПФТА с $M \sim 30 \times 10^3$ образуются в серной кислоте при концентрации полимера порядка 6 мас. %. Исходя из этого, можно принять, что первый разрыв линейной зависимости плотности растворов ПФТА в серной кислоте (рис. 2) находится в области пограничной концентрации между изотропным раствором и двухфазной системой (изотропный раствор + жидкий кристалл). Второй разрыв, судя по значению концентрации ПФТА в растворе (12–14%), связан с образованием кристаллосольватов в ЖК-растворе. Представленные данные позволяют считать, что характер концентрационной зависимости плотности растворов ПФТА в серной кислоте, аналогично растворам поли-*n*-бензамида в ДМАА с LiCl [5], отражает основное своеобразие взаимодействий полимера и растворителя, вычлняя границы областей существования жидких кристаллов и кристаллосольватов.

Приведенные данные хорошо коррелируют с результатами изучения фазовой диаграммы системы ПФТА–H₂SO₄ [6]. На рис. 3 воспроизведен общий вид этой фазовой диаграммы. Она описывает три фазовых состояния в системе ПФТА–H₂SO₄: изотропные растворы, жидкие кристаллы

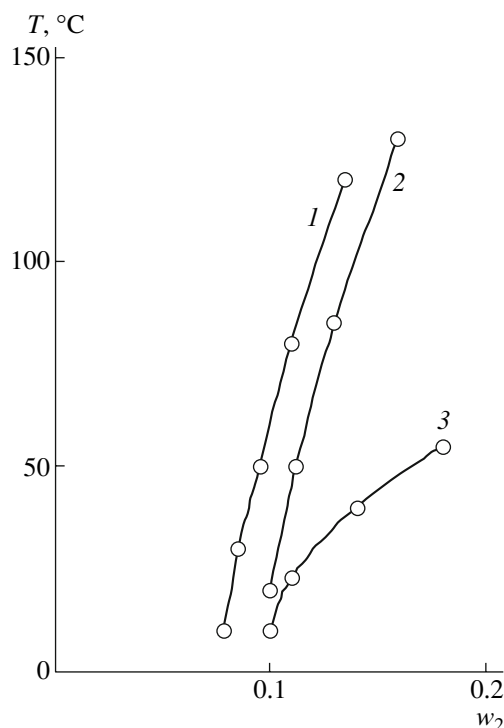


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы ПФТА–серная кислота: 1, 2 – кривые составов сосуществующих изотропной (1) и ЖК-фаз (2); 3 – кривая перехода ЖК-раствора в твердое состояние.

и так называемое твердое состояние растворов. В коридоре, образованном пограничными линиями между изотропными и ЖК-растворами, сосуществуют две фазы (изотропная и ЖК). Рисунок показывает, что при температурах, близких к комнатной, граница перехода изотропных растворов в ЖК-растворы находится в области 0.06–0.07 массовых долей ПФТА. При более высоких значениях массовой доли ПФТА (0.11–0.12) ЖК-растворы затвердевают. Такое затвердевание, как было показано рентгенографически [7], обусловлено образованием кристаллосольватов.

Сопоставив значения граничных концентраций фазовой диаграммы ПФТА–H₂SO₄ и концентраций разрывов на зависимости плотности от состава растворов ПФТА (рис. 2), можно убедиться, что эти значения одного порядка. Данное обстоятельство позволяет считать, что разрывы на зависимости плотности растворов ПФТА в серной кислоте от состава связаны с фазовыми превращениями.

Приведенный материал денситометрического исследования растворов ПФТА в серной кислоте,

Плотность* и суммарная максимальная пористость волокон Армос в зависимости от условий получения

Образец	Плотность, г/см ³		Суммарная максимальная пористость $W_{\text{макс}}$, см ³ /г	
	по гелию	по флотационной жидкости	по гелию	по флотационной жидкости
1	1.357 1.359	1.359	0.07	0.07
2	1.418 1.417 1.419	1.401 1.401	0.04	0.05
3	1.433	1.429	0.03	0.03
4	1.430	1.435	0.03	0.03

* Измерения плотности выполнены Л.Я. Коноваловой и Г.С. Негодяевой.

подобно цитированной работе [1], показывает, что возможности денситометрии, относительно простого с методической точки зрения метода, для раскрытия структуры полимерных объектов могут быть гораздо шире, чем кажется на первый взгляд. Именно в этой связи представляется интересным понимание на основе данных денситометрии структуры волокна в аспекте пористости, трудно определяемой прямыми методами.

Из растворов ПФТА и его сополимеров, в частности состоящих из звеньев ПФТА и ПАБИ, получают волокна с уникальными прочностными и другими свойствами. Нами предпринято изучение плотности сополимерного (ПФТА + ПАБИ) волокна Армос в зависимости от некоторых условий его получения. Были взяты образцы сухих волокон с так называемой первой стадии формования, т.е. после осадительной ванны и приема волокна на первую галету (образцы 1); образцы волокон, прошедших технологическую переработку до начала термических воздействий (образцы 2); термообработанные (образцы 3) и термовытянутые образцы (образцы 4). В таблице приведены результаты определения плотности перечисленных выше образцов волокон. Таблица позволяет прежде всего сопоставить значения плотностей, полученные двумя способами для образцов каждой стадии изготовления. Как видно,

значения плотности образцов 1 первой стадии изготовления, измеренной двумя способами, хорошо совпадают. Образцы 2 имеют плотность по гелию более высокую по сравнению с флотационной плотностью. Небольшая разница между значениями плотности двух методов наблюдается для образцов 3 и 4.

При анализе этих результатов имеет смысл учесть, что плотность волокон антибатно связана с пористостью их структуры. Поэтому заметные различия, выявленные двумя методами в значениях плотности образцов 2, можно объяснить различной доступностью пористой структуры для гелия и флотационной жидкости. При этом значениям плотности по гелию, очевидно, следует отдать предпочтение как более достоверным при оценке структуры.

Интересно проследить за изменением плотности образцов в зависимости от стадии их изготовления при одном и том же методе измерения. Из таблицы следует, что плотность образцов от стадии 1 к стадии 4 возрастает, согласно измерениям как по гелию, так и по флотационной жидкости. Такая картина вполне предсказуема, если принять во внимание основные представления о структурообразовании волокон, изготавливаемых по способу осаждения из раствора с последующими термическими воздействиями. Не вдаваясь в подробности, достаточно заметить, что процесс осаждения полимера из раствора всегда связан с фазовым распадом и возникновением в той или иной мере пористой структуры. Дальнейшие термические воздействия обуславливают преобразование такой структуры, как правило, в более упорядоченную, более плотную и соответственно менее пористую, как-то ЖК- или кристаллическую структуру.

Общие рассуждения о пористости структуры можно конкретизировать для исследованных образцов, произведя некоторые расчеты с использованием данных о плотности полимеров. Для этого по химическим формулам и соотношению составляющих звеньев ПФТА и ПАБИ в сополимере ПАБИ по групповым вкладам [8] было рассчитано теоретическое значение плотности сополимера.

Вначале определили плотность ПФТА, ПАБИ, сополимера ПАБИ в аморфном стеклообразном состоянии, а затем, используя предлагаемый в работе [8] коэффициент, рассчитали теоретическую плотность сополимера ПАБИ при упорядоченной структуре. При этом сделано допущение, что коэффициент имеет одинаковое значение для кристаллической и ЖК-структуры. Такое допущение может, по-видимому, несколько завышать результат расчета для ЖК-структуры. Теоретическое значение плотности сополимера ПАБИ получилось 1.50 г/см^3 .

При известных значениях теоретической и экспериментальной плотности можно оценить суммарную максимальную пористость [9]:

$$W_{\text{макс}} = 1/d_3 - 1/d_T,$$

где $W_{\text{макс}}$ – суммарная максимальная пористость, d_3 – экспериментальная плотность, d_T – теоретическая (рассчитанная или рентгеновская) плотность.

Оцененные значения $W_{\text{макс}}$ волокон Армос приведены в таблице. Полученные результаты представляются достаточно разумными как при рассмотрении их в зависимости от стадий технологического процесса, так и при сравнении $W_{\text{макс}}$ на конечной стадии со значением $W_{\text{макс}}$, полученным для волокна из ПФТА при использовании изложенной выше схемы расчета теоретической плотности. Для ПФТА теоретическое значение плотности, в случае кристаллического состояния, получается 1.49 г/см^3 . Это значение соответствует приводимой в литературе рентгеновской плотности ПФТА [10]. Экспериментальные значения плотности волокна ПФТА по нашим измерениям, а также по данным других авторов, лежат в интервале $1.44\text{--}1.45 \text{ г/см}^3$. Тогда значение $W_{\text{макс}}$ ПФТА, хорошо кристаллизующегося, получается, как следовало ожидать, несколько ниже, чем для сополимерного волокна Армос, а именно $0.02 \text{ см}^3/\text{г}$.

Найденные значения ($0.03\text{--}0.07 \text{ см}^3/\text{г}$) суммарной максимальной пористости волокон Армос свидетельствуют о довольно низкой пористости их структуры. На это указывают также значения суммарной удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, определяемой по сорбции инертных сорбатов (криптона,

аргона). Величина $S_{\text{уд}}$ волокон Армос не превышает $0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ [11].

Непористая структура волокон Армос несомненно является одним из благоприятных факторов для проявления уникально высоких механических, в частности прочностных, свойств. Прочность волокон Армос достигает $450\text{--}500 \text{ кг/мм}^2$.

Таким образом, изложенные результаты денситометрических исследований позволили полнее и глубже познать структуру растворов и волокон ароматических полиамидов, представителей одного из перспективных классов полимеров для науки и практики.

Автор выражает большую благодарность О.Е. Бородиной и Л.Я. Коноваловой за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Смирнова А., Сысуева Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1958. Т. 1. № 1. С. 135.
2. Иовлева М.М., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
3. Менделеев Д.И. // Сочинения. Л.: ОНТИ, 1937. Т. IV. С. 404.
4. Иовлева М.М., Прозорова Г.Е., Смирнова В.Н., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2092.
5. Ельяшевич Г.К., Куличихин В.Г., Куличихин С.Г., Малкин А.Я., Фихман В.Д., Френкель С.Я. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкина. М.: Химия, 1980. С. 280.
6. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. С. 240.
7. Платонов В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Мытищи: НПО "Химволокно", 1978.
8. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.
9. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 544.
10. Northolt M.G., van Aartsen J.J. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1973. V. 11. № 5. P. 333.
11. Коновалова Л.Я., Негодяева Г.С., Иовлева М.М. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 12. С. 2191.

Densimetric Study of Solutions and Fibers Based on Aromatic Poly(amides)

M. M. Iovleva

ООО Lirsot,

ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow oblast, 141009 Russia

e-mail: iovleva@rambler.ru

Abstract—The densimetric characteristics of solutions and fibers are obtained and analyzed for two aromatic poly(amides) poly(*p*-phenylene terephthalamide) and a copolymer composed of poly(*p*-phenylene terephthalamide) and poly(amide benzimidazole) units. For poly(*p*-phenylene terephthalamide) solutions in sulfuric acid in the concentration interval ranging from 3 to 19 wt %, the linear concentration dependences of density show the points of discontinuity, which correspond to the concentration boundaries of phase states: liquid crystalline and crystal solvate states. Under all of the processing conditions under study, Armos fibers are characterized by a low level of overall maximum porosity. This factor seems to be advantageous from the viewpoint of strength characteristics and other unique properties of fibers.

УДК 541(64+515):539.199:532.77

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТ- И МЕТАКРИЛАТГУАНИДИНОВ И КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ РАСТУЩИХ ЦЕПЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2008 г. А. И. Мартыненко*, Н. И. Попова*, Е. Ю. Кабанова*,
М. Б. Лачинов**, Н. А. Сивов*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.
Принята в печать 22.11.2007 г.

Синтезированы мономерные соли на основе кислот акрилового ряда и гуанидина – акрилат- и метакрилатгуанидины и исследованы их основные кинетические особенности в реакциях радикальной полимеризации в водных растворах. При полимеризации в органических растворителях (метанол, этанол, диоксан) система гетерогенна во всем интервале концентраций мономера. В водных средах реакционные растворы гомогенны лишь при невысоких исходных концентрациях мономера (для акрилатгуанидина менее 1.30 моль/л, для метакрилатгуанидина менее 0.40 моль/л, концентрация персульфата аммония составляла 5×10^{-3} моль/л, рН ~ 6.5, 60°C). При бóльших концентрациях, начиная с малых конверсий (~1%) появляется микрогетерогенность, обусловленная сворачиванием растущих полимерных цепей в результате ассоциативных взаимодействий между гуанидиновыми группами присутствующего в реакционном растворе мономера и карбоксильными группами (мет)акрилатных звеньев полимера. В водных растворах во всем исследованном интервале концентраций мономеров (0.2–2.5 моль/л) сохраняются те же кинетические порядки, что и для соответствующих акриловых кислот. Изучено влияние состава реакционных растворов на изменение начальной скорости полимеризации и конформационное поведение исследуемых систем.

В последние годы синтетические полиэлектролиты широко востребованы практически во всех областях техники, медицины, и сфера применения полимеров данного класса постоянно расширяется. Отсюда очевиден несомненный интерес исследователей к разработке доступных методов синтеза полиэлектролитов с новыми свойствами и характеристиками.

В настоящей работе впервые синтезированы новые гуанидинсодержащие мономерные соли акрилат- и метакрилатгуанидины (АГ и МАГ) взаимодействием гуанидина с акриловыми кислотами (акриловой – АК или метакриловой –

МАК); исследованы кинетические аспекты и механизм радикальной полимеризации АГ и МАГ в водных средах. Выбор мономеров акрилового ряда в качестве исходных систем для получения гуанидинсодержащих мономеров был сделан исходя из практической значимости соответствующих полимеров, высокой биоцидной активности гуанидиновых соединений, доступности исходных мономеров и простоте синтеза, позволяющего получать гуанидинсодержащие мономерные соли с высоким выходом (до 80%) [1–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АГ и МАГ получали реакцией присоединения акриловых кислот и гуанидина в соответствии с методикой, разработанной авторами данной статьи и описанной в работе [8]:

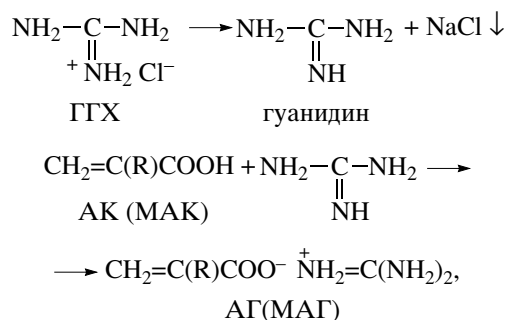
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (Проект № 4).

E-mail: sivov@ips.ac.ru (Сивов Николай Александрович).

Гидродинамические характеристики полиметакрилатгуанидина (образец 1) и полиакрилатгуанидинов (образцы 2 и 3), определенные методом седиментационного ультрацентрифугирования ($T = 25^\circ\text{C}$)

Образец, №	[M], моль/л	$[\eta]$ (30°C), дл/г	$S_0 \times 10^{-3}$	$D_0 \times 10^7$	$M_{sd} \times 10^{-6}$
1	1	0.50	7.0	0.46	1.53
2	1	0.27	4.9	3.0	0.17
3	2	0.44	5.6	1.2	0.50

Примечание. S_0 – константа седиментации, D_0 – коэффициент диффузии, M_{sd} – среднегидродинамическая ММ.



где R = H или CH_3 , **ГГХ** – гуанидин гидрохлорид (выход 70–80%).

Кинетику радикальной полимеризации АГ и МАГ исследовали методом дилатометрии в водных растворах (в бидистилляте при pH 6.5, 60°C) при конверсии $q < 5\%$ после предварительного дегазирования реакционных растворов в вакууме. В качестве инициатора применяли персульфат аммония (**ПСА**). Показано, что полимеризация АГ и МАГ в выбранных условиях не наблюдается в отсутствие радикального инициатора и полностью тормозится при добавлении в исходные растворы ингибитора – 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-4-гидрокси-1-оксила. Степень превращения мономера в полимер определяли исходя из значений контракции, полученной методом пикнометрии. При гомополимеризации мономеров в воде контракция составляла 10.8% для АГ и 7.0% для МАГ. Образующиеся гомополимеры выделяли из реакционной массы диализом относительно дистиллированной воды с использованием диализных мешков фирмы “Spectrapor” (США). Вода испарялась (при комнатной температуре), оставшийся полимер сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу над P_2O_5 при $40\text{--}50^\circ\text{C}$; либо из водного раствора полимеры высаждали в ацетон, затем фильтровали и сушили.

Спектры ЯМР ^1H мономеров и полимеров измеряли на спектрометре “Bruker MDS-300” (300 МГц) в D_2O при 20°C , химические сдвиги

определяли относительно остаточных протонов растворителя [8, 9].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ (в 1 N водном растворе NaCl) полимеров и относительную вязкость реакционных растворов $\eta_{\text{отн}}$ измеряли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббеллоде) при 30°C .

Среднегидродинамическую ММ полимеров (таблица) устанавливали путем седиментационного ультрацентрифугирования при 25°C в 1 N водном растворе NaCl; константы седиментации S_0 и коэффициенты диффузии D_0 определяли с помощью ультрацентрифуги 3180 (фирма MOM, Венгрия), снабженной оптикой Филпота–Свенсона, позволяющей фиксировать градиент показателя преломления во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности реакций радикальной полимеризации акрилат- и метакрилатгуанидина

Результаты проведенных кинетических исследований радикальной полимеризации АГ и МАГ в водных и органических средах позволяют утверждать, что полимеризация данных мономеров характеризуется рядом специфических особенностей. Во всех исследованных органических растворителях (метанол, этанол, диоксан; инициатор ДАК) полимеризация АГ и МАГ гетерогенна, о чем свидетельствует появление белого хлопьевидного осадка в реакционном объеме дилатометра, начиная с начальной (близкой к нулевой) конверсии. При полимеризации АГ и МАГ в водных растворах (pH ~ 6.5) гомогенность сохраняется вплоть до высоких конверсий ($q \sim 50\text{--}70\%$) лишь в определенном концентрационном интервале мономеров: для [АГ] < 1.30 моль/л и для [МАГ] < 0.40 моль/л. При проведении полимеризации в более концентрированных водных растворах даже при небольших конверсиях ($q < 3\%$)

наблюдается помутнение реакционного раствора без фазового разделения (микрогетерогенность). Возможной причиной обнаруженного эффекта, как мы полагаем, является образование по мере роста цепей АГ и МАГ ассоциативных структур, стабилизированных водородными связями и(или) гидрофобными взаимодействиями. Эти взаимодействия, как известно [10], особенно характерны для ионогенных мономеров, в процессе полимеризации которых на состояние растущих цепей возможно влияние различных факторов, таких как диссоциация мономеров и макрорадикалов, специфическое и неспецифическое связывание ионов, электростатические, гидрофобные и другие взаимодействия. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при полимеризации других ионогенных мономеров в водных растворах (а в случае АК и МАК и в ряде органических растворителей – метаноле, диоксане), как правило, сохраняется полная гомогенность реакционных растворов до высоких конверсий [11]. Приготовленные по отдельности растворы в воде мономеров АГ и МАГ и соответствующих полимеров ПАГ и ПМАГ абсолютно прозрачны – и разбавленные, и концентрированные. Однако при их смешивании, как при нагревании, так и при комнатной температуре в определенном интервале концентраций наблюдается помутнение смеси, обусловленное, по всей вероятности, специфическими взаимодействиями молекул мономера с полимерной цепью, аналогичными “высаливанию” полимера. Более подробно возможный механизм возникающей гетерогенности будет рассмотрен ниже.

Важно отметить также, что образующиеся в процессе реакции полимеры ПАГ и ПМАГ не растворимы и даже не набухают ни в одном из исследованных нами органических растворителей – метаноле, этаноле, диоксане, ДМСО, ДМФА. В то же время они хорошо растворяются в воде даже при достаточно высоких значениях характеристической вязкости (2.5 дл/г для ПМАГ и 0.9 дл/г для ПАГ), а следовательно, и высоких ММ (таблица), что свидетельствует об отсутствии сшивки цепей. Данные элементного анализа и ЯМР ^1H -спектров ПАГ и ПМАГ подтверждают, что их состав соответствует теоретическому.

При исследовании кинетических закономерностей радикальной полимеризации обнаружено, что с увеличением исходной концентрации АГ и

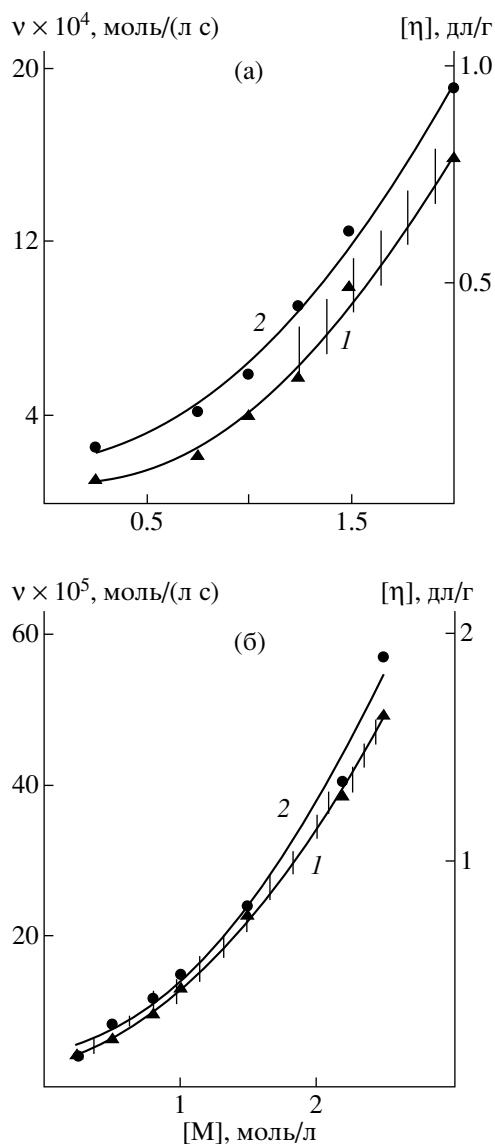


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации АГ (а) и МАГ (б) (1) ($[\text{ПСА}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, H_2O , 60°C) и характеристической вязкости образующихся полимеров (2) (1 N NaCl в H_2O , 30°C) от концентрации мономера. Здесь и на рис. 4 и 5 вертикальными линиями показана область микрогетерогенности.

МАГ начальная скорость реакции растет резко и нелинейно, и процесс характеризуется переменным, превышающим первый, порядком по мономеру. При этом зависимость характеристической вязкости образующихся полимеров ПАГ и ПМАГ симбатна изменению скорости полимеризации для обеих полимеризационных систем (рис. 1). Для данных мономеров порядок реакций

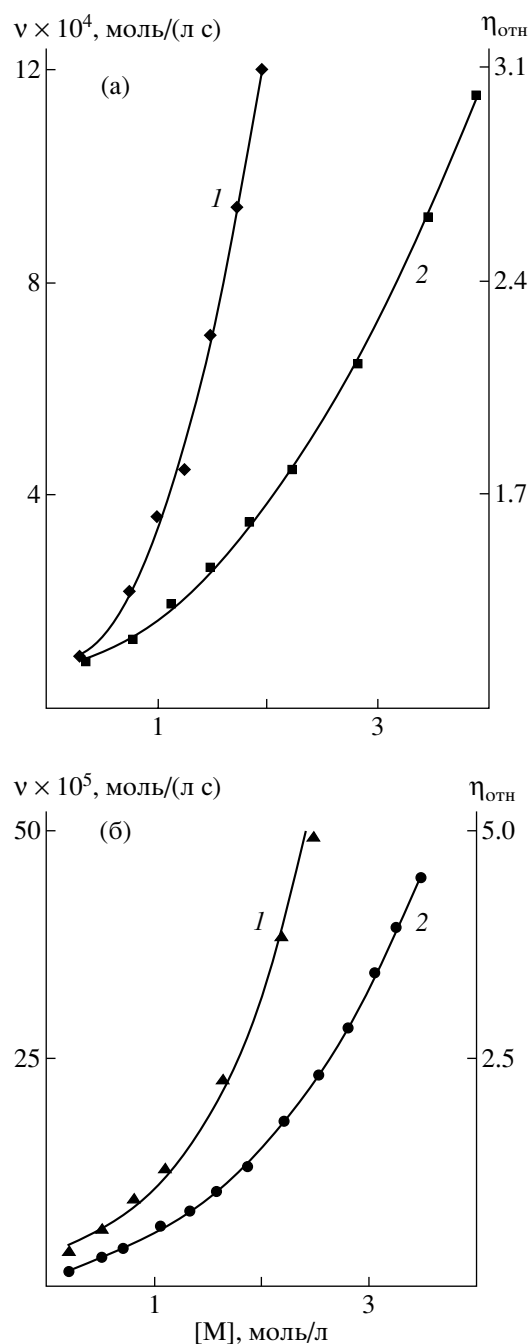


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации АГ (а) и МАГ (б) (1) ($[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, H_2O , $60^\circ C$) и относительной вязкости исходных растворов мономеров (2) (гидрохинон, $30^\circ C$) от концентрации мономера в водных растворах.

по концентрации инициатора ПСА, равный 0.5, сохраняется как в условиях полной гомогенности системы, так и при микрогетерогенности, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей.

Известно, что наблюдаемое в ряде случаев в процессах радикальной полимеризации изменение константы скорости бимолекулярного обрыва цепей k_o (область диффузионно-контролируемой реакции) может быть связано с изменением вязкости реакционного раствора [12, 13]. Для установления возможного влияния данного фактора на нелинейность изменения скорости полимеризации АГ и МАГ с изменением концентрации мономера была измерена относительная вязкость исходных реакционных растворов. Как следует из данных, представленных на рис. 2, $\eta_{отн}$ растворов мономера и начальная скорость полимеризации увеличиваются симбатно и нелинейно с ростом концентрации мономера в исходном растворе. Такая зависимость позволяет предположить, что из-за сравнительно высоких значений $\eta_{отн}$ растворов мономерных солей k_o даже в условиях малых конверсий оказывается чувствительной к вязкости реакционных растворов, а следовательно, и к концентрации мономера. Отмеченное нелинейное изменение $\eta_{отн}$ может приводить к симбатному падению константы k_o , вследствие чего наблюдается резкое увеличение начальной скорости полимеризации. Эту гипотезу можно экспериментально проверить. Действительно, если в исследуемой системе константа k_o зависит от вязкости раствора мономера, то в соответствии с представлениями North [12, 13] следует принять, что $k_o \sim \eta_{отн}^{-1}$, и скорость полимеризации АГ и МАГ можно рассчитать по уравнению

$$v = k_p v_i^{1/2} \eta_{отн}^{1/2} [M] \quad (1)$$

Тогда, как видно из рис. 3, указанные нелинейные зависимости спрямляются в координатах $\lg v / \lg ([M] \eta_{отн}^{1/2})$. Сам по себе факт удовлетворительного спрямления экспериментальных кривых в координатах уравнения (1) свидетельствует о правильности данного допущения. Тогда с учетом данного фактора реакция полимеризации МАГ описывается первым порядком по мономеру во всем исследуемом интервале концентраций (рис. 3), несмотря на существующую микрогетерогенность системы. В случае полимеризации АГ порядок реакции по концентрации мономера равен ~ 1.5 , даже с поправкой на “вязкостный” фактор (рис. 3). Из работ Кабанова и Топчиева [10, 11] известно, что при полимеризации МАК в вод-

ных растворах сохраняются классические порядки реакций по инициатору и по мономеру. В случае АК порядок по инициатору равен 0.5, а по мономеру наблюдается полуторный порядок реакции во всем исследованном интервале рН. Интересно, что указанные закономерности сохраняются при полимеризации АК независимо от природы нейтрализующего агента (необходимый рН среды создавался добавлением NaOH, триэтиламина и гидроксида аммония).

Изучению возможных причин отклонения кинетических порядков от требований классической теории, которой соответствует уравнение

$$v = k_p k_o^{-1/2} [M] v_i^{1/2}, \quad (2)$$

посвящено немало исследований [14, 15]. При этом наряду с гомогенными рассматривались также системы, в которых в процессах полимеризации наблюдается фазовое разделение. В таких случаях общие законы кинетики, применимые к гомогенным системам, выполняются далеко не всегда. По мнению авторов, отмечаемое для многих мономеров увеличение кинетического порядка реакции по концентрации мономера, проявляемое даже в условиях гомогенности, в каждом конкретном случае имеет, по-видимому, свои причины, установить которые не всегда представляется возможным. Для исследованных нами систем отклонение от единицы порядка реакции по мономеру для АГ, вероятно, обусловлено специфическим влиянием среды на реакционную способность молекул мономера и радикалов роста цепи в процессах полимеризации.

Исходя из изложенного выше, полагаем, что уравнение (1) позволяет удовлетворительно описывать начальную стадию полимеризации АГ и МАГ в водных средах с учетом вязкостного эффекта.

Конформационное поведение растущих цепей при радикальной полимеризации акрилат- и метакрилатгуанидинов

Чрезвычайно важной характеристикой физико-химического поведения полиэлектролитов в растворе является их конформационное состояние, которое зависит от совокупности различных факторов, в том числе природы растворителя, степени ионизации полимера, ионной силы рас-

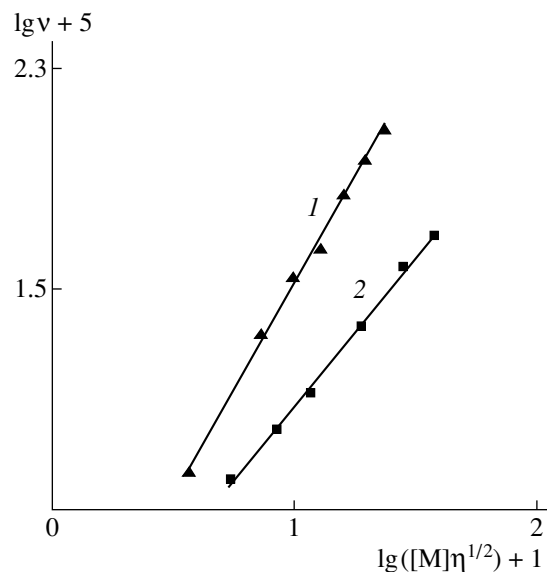


Рис. 3. Зависимость $\lg v + 5$ от $\lg([M]\eta_{\text{отн}}^{1/2}) + 1$ при полимеризации АГ (1) и МАГ (2) в водных растворах ($[\text{ПСА}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 60°C). $\text{tg } \alpha = 1.5$ (1) и 1.0 (2).

твор. Изучение конформационного поведения макромолекул, содержащих заряженные фрагменты в цепи, вызывает значительный интерес исследователей не только с теоретической точки зрения, но также и с позиций возможного применения таких полимеров для решения медико-биологических, экологических и других проблем [16]. Известно [10], что конформационное состояние макромолекул полиэлектролитов во многих случаях влияет на их реакционную способность, что подробно изучено в случае реакций полиэтерификации [17], в системах с участием глобулярных белков, в частности при исследовании каталитической активности ферментов [18–20]. При полимеризации ионизирующихся мономеров в водных средах изменение конформационного состояния макромолекул может оказывать существенное влияние на основные кинетические параметры процесса, особенно на стадию обрыва цепи. Вместе с тем введение низкомолекулярных электролитов в реакционный раствор также может изменить конформационное состояние растущих макрорадикалов [10, 11, 21].

С целью изучения влияния ионной силы раствора на полимеризацию МАГ проводили кинетические измерения в присутствии низкомолекулярного электролита NaCl. При этом установле-

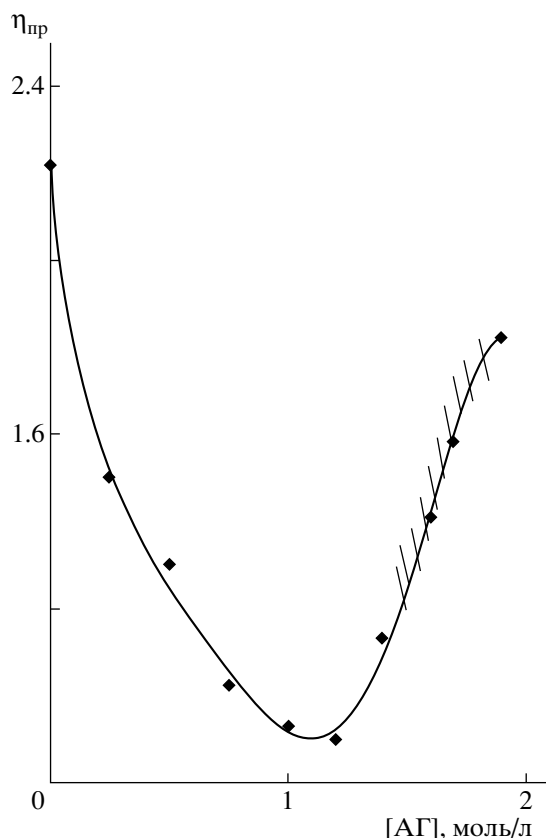


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости модельного раствора ПАГ от концентрации АГ в H_2O . $[ПАГ] = 0.12$ моль/л (1.6%-ный раствор); $[\eta]_{ПАГ} = 0.27$ дл/г, гидрохинон, $30^\circ C$.

но, что при увеличении ионной силы заметно возрастает и скорость полимеризации МАГ, и значения $[\eta]$ образующихся полимеров. Однако оказалось, что введение $NaCl$ в реакционный раствор приводит также и к частичному обмену иона гуанидина в молекуле МАГ на катион натрия, что было затем подтверждено методом элементного анализа. Итак, образующийся полимерный продукт является не гомополимером – ПМАГ, а сополимером, содержащим звенья как МАГ, так и метакрилата натрия.

Для выявления возможного влияния конформационного состояния макромолекул на кинетические параметры системы были измерены значения макроскопической вязкости растворов, моделирующих реакционные смеси на малых глубинах превращения. В результате было установлено, что добавление в водный раствор полимера ПАГ или ПМАГ даже небольшого количества соответствующей им мономерной соли вызывает резкое изменение линейных размеров

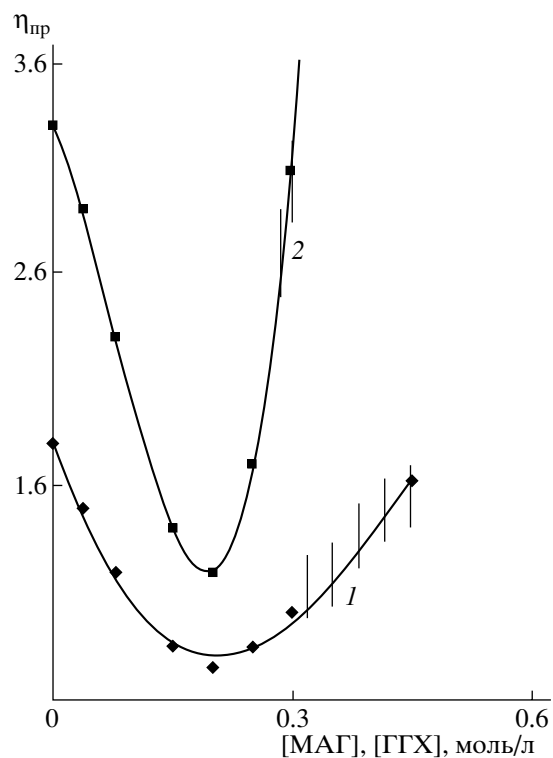


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости модельного раствора ПМАГ в системах ПМАГ–МАГ (1) и ПМАГ–ГГХ (2), $[\eta]_{ПМАГ} = 0.27$ (1) и 0.45 дл/г (2); 1.7%-ный раствор ПМАГ в H_2O , гидрохинон, $30^\circ C$.

цепей полимеров – их сжатие, а при ббльших концентрациях системы становятся микрогетерогенными (рис. 4, 5). В случае ПМАГ опалесценция появляется в достаточно разбавленных растворах мономера, при концентрации МАГ > 0.3 моль/л (рис. 5). Для ПАГ незначительное помутнение раствора наблюдается при ббльших концентрациях АГ > 1.3 моль/л (рис. 4). Отметим, что вблизи этих концентрационных областей (перехода от полной гомогенности к микрогетерогенности) происходит, судя по данным вискозиметрии, и максимальное сжатие клубков макромолекул ПАГ и ПМАГ, чему соответствует наименьшее значение $\eta_{пр}$. При дальнейшем повышении ионной силы модельного раствора возрастает $\eta_{пр}$, что может быть следствием перехода системы от гомогенной к микрогетерогенной либо увеличения размеров цепи ПАГ в результате специфического комплексообразования между молекулами мономера и полимера (рис. 6).

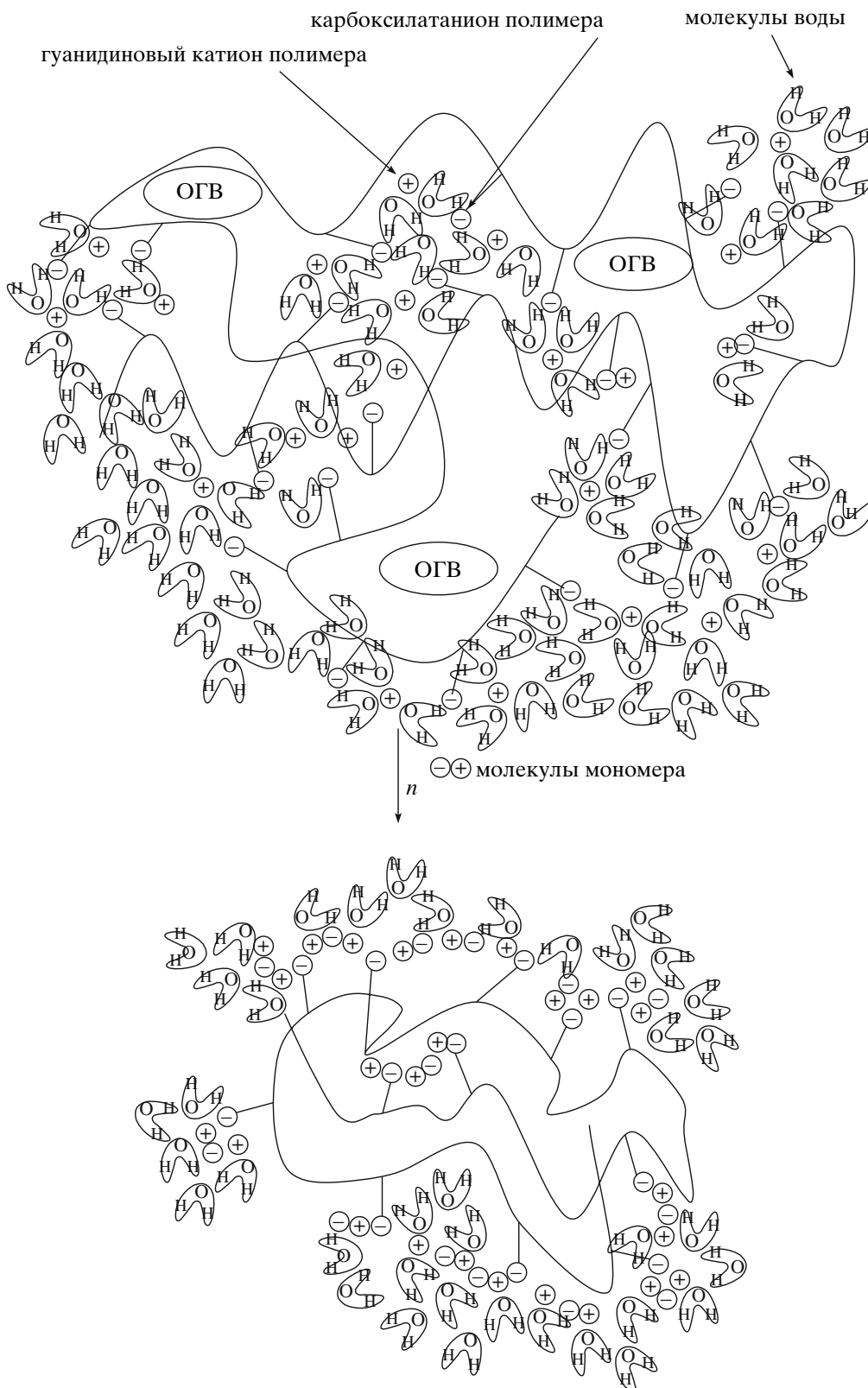


Рис. 6. Изменение формы клубка ПАГ и ПМАГ под действием собственного мономера или гуанидингидрохлорида. ОГВ – область гидрофобных взаимодействий для ПМАГ.

Таким образом, анализ результатов вискозиметрических исследований позволяет сделать вывод об их удовлетворительном соответствии кинетическим данным. В обоих случаях интервал концентраций мономеров, в котором реакционные системы сохраняют гомогенность, практически совпадает (естественно с определенной поправкой на температурный ход исследуемых процессов, поскольку кинетика полимеризации, как указывалось ранее, проводилась при 60°C, а вискозиметрические исследования – при 30°C).

Весьма неожиданными, на первый взгляд, оказались результаты, полученные нами при изучении скорости полимеризации АГ и МАГ в водных средах методом дилатометрии до глубоких (~80%) конверсий (прозрачность раствора в исследуемых системах фиксировали визуально). Установлено, что при полимеризации $[АГ] \leq 1.3$ моль/л зависимости v от q линейны, и полимеризационный раствор остается полностью прозрачным до высоких конверсий. При концентрации мономера $[АГ] > 1.5$ моль/л с самых начальных конверсий появляется микрогетерогенность. Однако по мере израсходования мономера при высоких степенях превращения помутнение раствора постепенно уменьшается, и он становится абсолютно прозрачным.

Данное явление совершенно не характерно для МАГ, для которого реакционные растворы оставались гомогенными лишь при $[М] \leq 0.4$ моль/л (степень превращения при этом достигала 80%). При больших исходных концентрациях МАГ микрогетерогенность (опалесценция) проявлялась уже на начальных конверсиях при сохранении постоянной скорости полимеризации. При дальнейшем увеличении конверсии ($q > 20\%$) в реакционном растворе появлялись хлопья осадка ПМАГ, и до конца полимеризации (т.е. практически до полного исчерпания мономера) система оставалась гетерогенной.

Анализ полученных экспериментальных данных указывает на значительные различия поведения МАГ по сравнению с АГ в условиях радикальной полимеризации, и основной характер этих различий кроется, как мы полагаем, в особой структуре цепей ПМАГ. Для понимания причин подобной “аномалии” исследуемых систем следует, вероятно, обратиться к рассмотрению физико-химических и структурных особенностей исходных мономерных кислот АК и МАК, а также соответствующих им поликислот.

Еще в 50-е годы XX века было установлено, что поведение ПМАК в водных растворах несколько отличается от классического поведения других синтетических полиэлектролитов [21–25]. При дальнейшем изучении кинетических особенностей, характерных для АК и МАК, в том числе в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации в водных средах при изменении рН раствора в присутствии различных нейтрализующих агентов, была обнаружена необычная способность данных мономеров к образованию ассоциатов с некоторыми низкомолекулярными противоионами как в водных, так и в органических средах [10, 11]. При изучении динамо-оптических свойств ПАК и ПМАК было установлено, что электрические, гидродинамические и конфигурационные особенности поведения данных полимеров имеют существенные различия [26]. Необычность поведения макромолекул ПМАК была отмечена также при определении их pK_a (методом титрования [21]). Так, для полиакриловой кислоты характерен непрерывный рост величины pK_a по мере ионизации полимерной цепи; при этом в основном соблюдается линейная зависимость степени ионизации α от pK_a . При титровании ПМАК при малых значениях α вначале наблюдается некоторое понижение величины pK_a , а затем ее повышение; дальнейший ход зависимости α от pK_a также нелинеен.

Для объяснения подобного поведения макромолекул ПМАК в водных растворах было высказано предположение о возможности существования в данных системах кооперативного конформационного перехода [27, 28]. В последствии существование такого перехода было подтверждено экспериментально методами спектрофотометрического титрования, с помощью измерения диффузии, а также электропроводности в исследуемых системах при различных степенях нейтрализации [29, 30].

Однако указанный конформационный переход, происходящий в результате того, что недиссоциированная или слабо заряженная молекула ПМАК в водных растворах характеризуется свернутой конформацией, которая затем изменяется в процессе ионизации в сравнительно узкой области степеней диссоциации (молекула ПМАК разворачивается), авторы не смогли объяснить только образованием водородных связей между карбоксильными группами. Поэтому они допустили возможность существования также и дополнительного структурирования системы за

счет неполярных взаимодействий между метильными группами. При рассмотрении моделей цепей ПМАК было показано [31], что наибольшему взаимодействию метильных групп отвечает структура с плоскостью скольжения, в которой все метильные группы расположены по одну сторону, а карбоксильные – по другую сторону плоскости, перпендикулярной плоскости скольжения и проходящей через ось молекулы. В данном случае возникает компактная упаковка, образованная рядом соседних метильных групп. Теоретические расчеты показывают [32], что подобной структуре соответствует минимум потенциальной энергии, и, по-видимому, в водных растворах ПМАК в стабилизации свернутых конформаций определяющую роль играют взаимодействия между гидрофобными участками. В других растворителях гидрофобные взаимодействия отсутствуют, и поэтому аномалии, наблюдаемые в водных растворах, не обнаруживаются. Для макромолекул ПАК такой кооперативный конформационный переход в водном растворе также отсутствует.

Обратимся теперь к тем особенностям, которые отличают гуанидинсодержащие поли(мет)акрилаты от ПАК и ПМАК. При изучении ИК-спектров натриевых солей акриловых кислот и АГ и МАГ было установлено, что для гуанидиновых солей характерна высокая делокализация электронов по связи C–O⁻ в метакрилат-анионе, при этом природа ионного связывания в мономере и полимере одинакова [9]. Гуанидиновые группы являются важными структурными фрагментами ряда природных соединений, в том числе аминокислот – аргинина, фолиевой кислоты, многочисленных белков и нуклеиновых кислот, что позволяет, на наш взгляд, допустить определенную аналогию конформационных превращений рассматриваемых нами макромолекул ПАГ и ПМАГ и белковых систем. Дополнительным аргументом в пользу правомочности подобного сравнения служит факт денатурации ряда природных белков, а также некоторых синтетических полимеров – аналогов белка (например, поли-N-винилпирролидона – **ПВП**) при добавлении в их растворы низкомолекулярных солей гуанидина [21, 33–35]. Авторы полагают, что наблюдаемое резкое сворачивание цепи ПВП возможно благодаря наличию двух аминогрупп в молекуле гуанидина, которые способны конкурировать с карбонильной группой ПВП, в результате чего блокируется дальнейшее взаимодействие ее с молекулами растворителя – воды. Так, было обна-

ружено, что в присутствии молекул ГГХ характеристическая вязкость ПВП в спиртовых растворах заметно падает. Особенно резко меняется значение $k[\eta]^2$ – величины, характеризующей взаимодействие между полимером и молекулами растворителя. Оказалось, что макромолекулы ПВП, почти полностью растворимые в спирте, становятся нерастворимыми в присутствии ГГХ, что является следствием блокирования кислорода пирролидинового цикла молекулами ГГХ, приводящего к увеличению сил межмолекулярной ассоциации колец ПВП посредством гидрофобных взаимодействий. Moravetz и другие авторы [21, 36], подробно изучавшие влияние различных факторов на денатурацию белка, установили, что добавки различных солей гуанидина и мочевины даже при незначительной концентрации ~1% приводят к денатурации белковых молекул.

Известно, что степень гидратации функциональных групп полиэлектролита является фактором, во многом определяющим его основные физико-химические свойства, и прежде всего конформацию макромолекулы в водных растворах. Несомненно, что и в случае ПМАГ и ПАГ молекулы H₂O также участвуют в стабилизации структуры, организованной таким образом, что макромолекула принимает форму набухшего клубка, стабилизированного водородными связями и гидрофобными взаимодействиями (рис. 7). Введение в такую систему мономера, содержащего гуанидиновые группы, приводит к дезориентации указанной структуры за счет преимущественного взаимодействия аминогрупп мономера с карбоксильными группами полимера. В результате этого молекулы воды частично удаляются из межцепочечного пространства, в итоге функциональные карбоцепные группы блокируются, и макромолекула приобретает более компактную структуру глобулярного типа (рис. 6).

Таким образом, наблюдаемая в процессе радикальной полимеризации АГ и МАГ микрогетерогенность является следствием того, что гуанидиновые группы мономера вызывают сворачивание растущих цепей в результате кооперативного конформационного перехода, в котором важную роль играют как водородные связи, так и гидрофобные взаимодействия.

Анализ полученных данных позволяет также заключить, что наблюдаемое изменение конформаций макромолекул (во всяком случае, для ПАГ) определяется главным образом concentra-

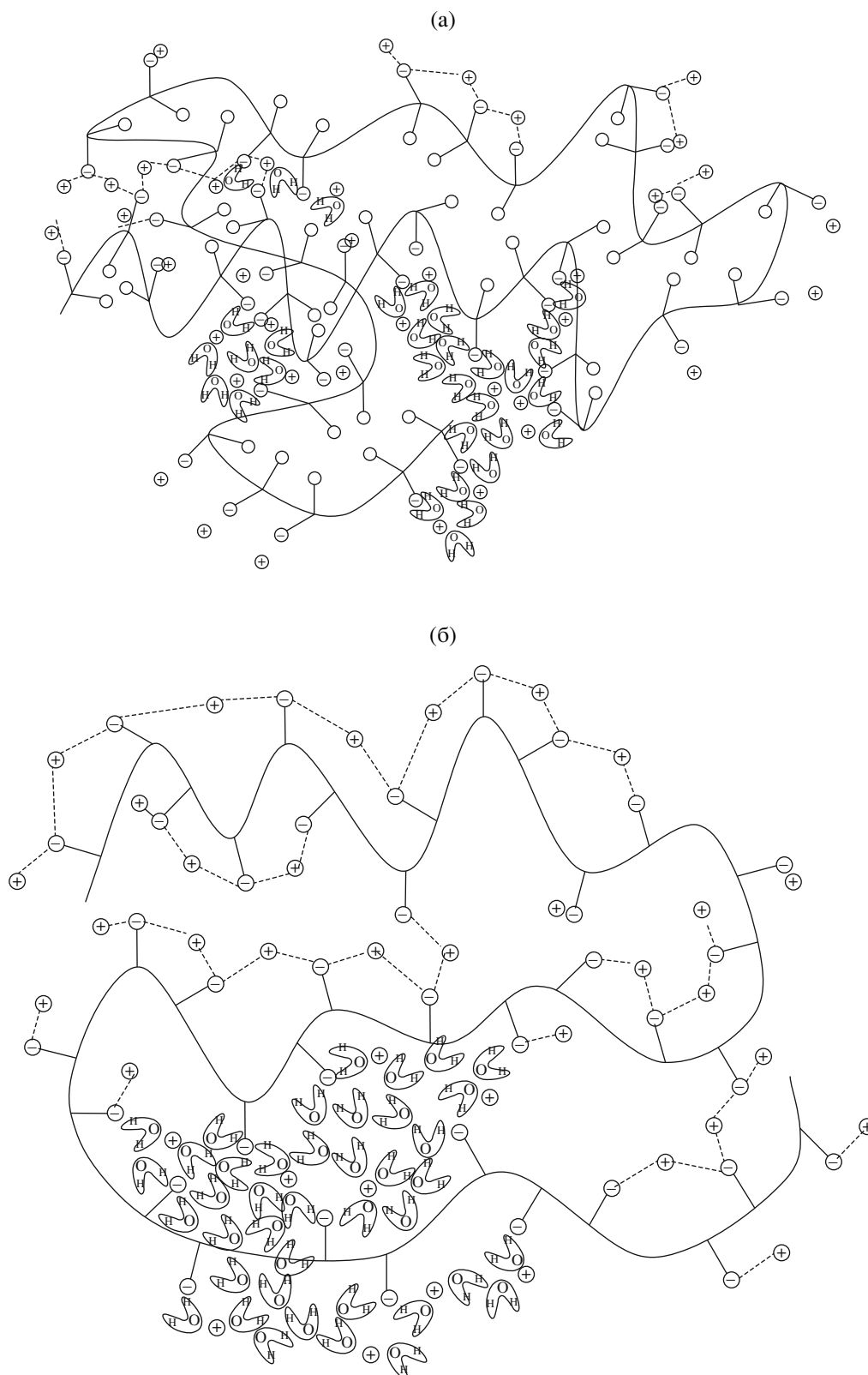


Рис. 7. Гидратированная поджатая клубкообразная структура ПААГ за счет сильного водородного связывания и гидрофобных взаимодействий (а) и гидратированная рыхлая клубкообразная структура ПААГ (б). Области гидратирования и водородного связывания показаны фрагментарно, чтобы не загромождать рисунок, штриховыми линиями показаны водородные связи.

цией мономерной соли в реакционном растворе и слабо зависит от ММ соответствующего полимера, что априори можно ожидать. Иначе было бы сложно объяснить наблюдаемый в процессе полимеризации переход реакционной системы ПАГ–АГ (при больших концентрациях мономера АГ и больших q) от полностью непрозрачной (микрорегетерогенной) к совершенно прозрачной (гомогенной).

Представлялось интересным оценить возможное влияние добавки низкомолекулярного аналога мономера МАГ на поведение ПМАГ в водном растворе. Для этой цели нами был выбран ГГХ. Как видно на рис. 5, зависимость приведенной вязкости от концентрации соли в системе ПМАГ–ГГХ и зависимость в модельной системе ПМАГ–МАГ симбатны. И в том, и в другом случае при добавлении соли происходит сворачивание цепей ПМАГ в достаточно узком интервале изменения ионной силы раствора (т.е. кооперативный конформационный переход). Оказалось также, что в системе ПМАГ–ГГХ при $[ГГХ] > 0.3$ моль/л образуется гелеобразная непрозрачная масса, что вызвано, вероятно, образованием пространственной сетчатой структуры. Отметим, что микрорегетерогенность в процессе полимеризации наблюдали ранее также и при полимеризации МАК и АК в водных растворах в тех случаях, когда для установления фиксированного рН добавляли органические амины – этилендиамин, изобутиламин и пиридин [11, 37, 38]. Обнаруженное явление было объяснено авторами специфическим комплексобразованием между молекулами мономера МАК и соответствующим амином и возможным вкладом гидрофобных взаимодействий, которые дополнительно стабилизируют ионные пары на концах ионизованных радикалов роста ПМАК.

Таким образом, характерные для исследуемых полимеризационных систем конформационные превращения, сопровождающиеся перестройкой локальной структуры цепи, обусловлены, как мы полагаем, блокирующим действием гуанидиновых групп мономера, приводящим к заметному сворачиванию макромолекул ПМАГ. Особенности конформационного поведения ПМАГ в отличие от ПАГ объясняются значительным вкладом гидрофобных взаимодействий в цепях ПМАГ, что придает данным макромолекулам большую упорядоченность по сравнению с ПАГ.

Весьма примечательно, что если удастся нивелировать денатурирующее действие гуанидиновой группы, как это было сделано нами, напри-

мер, при сополимеризации АГ и МАГ с *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлоридом, то реакция протекает в гомогенных условиях до высоких степеней превращения. Иными словами, как и в случае природных белковых молекул, при введении звеньев “чужого” мономера в сополимер (какими в нашем случае могут являться МАК, метакрилат натрия либо *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорид) нарушается тактичность полимерной цепи с гуанидинсодержащими звеньями. И чем большее количество таких включений содержится в цепи ПМАГ, тем менее выражено влияние гуанидинсодержащего мономера на гетерогенность полимеризации в исследованных системах.

Авторы выражают благодарность Г.И. Тимофеевой (ИНЭОС РАН) за помощь в определении ММ синтезированных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бояркина Н.М., Крючков В.В., Пархамович Е.С., Амбург Л.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. // Пласт. массы. 1987. № 8. С. 17.
2. А.с. 1578083 СССР // Б.И. 1990. № 26.
3. А.с. 1252329 СССР // Б.И. 1986. № 31.
4. А.с. 1129215 СССР // Б.И. 1984. № 46.
5. А.с. 1401813 СССР // Б.И. 1988. № 21.
6. А.с. 865887 СССР // Б.И. 1981. № 35.
7. Butler G.V. Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.
8. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 47.
9. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Бондаренко Г.Н., Филатова М.П., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Сивов А.Н., Крутько Е.Б. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 1. С. 44.
10. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
11. Топчиев Д.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1973.
12. North A.M., Reed G.A. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 4. P. 1311.
13. North A.M. // The Collision Theory of Chemical Reaction in Liquids. New York: Wiley, 1964.
14. Грищенко Т.М., Медведев С.С. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 7. С. 1238.
15. Smith D.G. // J. Appl. Chem. 1967. V. 17. № 12. P. 339.

16. Галаев И.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
17. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции М.: Химия, 1977.
18. Кабанов В.А. // Материалы третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004". М.: МГУ, 2004. Т. 1. С. 70.
19. Петров Р.В., Кабанов В.А., Хаитов Р.М. // Иммунология. 1986. № 1. С. 5.
20. Панова Т.В., Быкова Е.В., Рогачева В.Б., Зе-зин А.Б. // Материалы третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004". М.: МГУ, 2004. Т. 1. С. 340.
21. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
22. Arnold R. // J. Colloid. Sci. 1957. V. 12. № 6. P. 549.
23. Silberberg A., Eliassaf J., Katschalsky A. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 259.
24. Gregor H.P., Gold D.H., Frederick M. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 103. P. 467.
25. Mandel M., Leyte J.C. // J. Polym. Sci. 1962. V. 56. № 163. P. 23.
26. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
27. Leyte J.C., Mandel M. // J. Polym. Sci. A-2. 1964. V. 58. P. 1879.
28. Liquori A.M., Barone G., Crescenzi V., Quadri-foglio F., Vitagliano V. // Symp. on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965. P. 588.
29. Michaeli I. // Symp. on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965. P. 627.
30. Kern E.E., Anderson D.K. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 10. P. 2765.
31. Некрасова Т.Н., Чурыло Э. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 5. С. 1103.
32. Григорьева Ф.П., Бириштейн Т.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 3. С. 580.
33. Gargallo L., Radic D. // Polymer. 1983. V. 24. № 1. P. 91.
34. Rothshild W.G. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 25. P. 8676.
35. Tanford C., Taggart V.G. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 23. P. 6028.
36. Robinson D.R., Jencks W.P. // J. Biol. Chem. 1963. V. 238. № 4. P. 1558.
37. Каранутадзе Т.М., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 1. С. 3.
38. Топчиев Д.А., Шакиров Р.З., Калинина Л.П., Каранутадзе Т.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 3. С. 581.

Free-Radical Polymerization of Guanidine Acrylate and Methacrylate and the Conformational Behavior of Growing Chains in Aqueous Solutions

A. I. Martynenko^a, N. I. Popova^a, E. Yu. Kabanova^a, M. B. Lachinov^b, and N. A. Sivov^a

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: sivov@ips.ac.ru

Abstract—Monomer salts based on acrylic acids and guanidine—guanidine acrylate and methacrylate—have been synthesized, and the kinetic features of their free-radical polymerization in aqueous solutions have been studied. When polymerization is carried out in organic solvents (methanol, ethanol, or dioxane), the system is heterogeneous over the entire range of monomer concentrations. In aqueous solutions, the reaction systems are homogeneous only at small initial monomer concentrations (less than 1.30 and 0.40 mol/l for guanidine acrylate and methacrylate, respectively; the ammonium persulfate concentration is 5×10^{-3} mol/l; pH ~ 6.5; 60°C). At higher concentrations, microheterogeneity appears from small conversions (~1%). This phenomenon is associated with the coiling of growing polymer chains owing to associative interactions between guanidine groups occurring in the monomer solution and carboxyl groups of (meth)acrylate polymer units. In aqueous solutions over the entire range of monomer concentrations (0.2–2.5 mol/l), the kinetic orders are the same as in the case of corresponding acrylic acids. The effects of composition of reaction solutions on changes in the initial rate of polymerization and the conformational behavior of the systems under study have been ascertained.

УДК 541.64:539.3

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕНДИОЛОВОГО КАУЧУКА

© 2008 г. А. А. Аскадский, Л. М. Голенева, К. А. Бычко, О. В. Афоничева

*Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

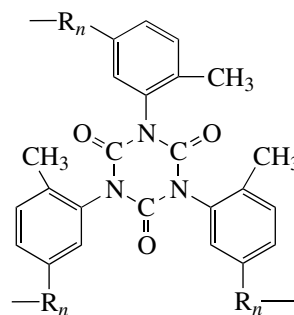
Поступила в редакцию 28.03.2007 г.

Принята в печать 17.10.2007 г.

С применением полибутадиендиолового каучука и дифенилметандиизоцианата получены градиентные конструкционные материалы на основе полиизоциануратных полимеров, в которых модуль упругости можно произвольно регулировать в непрерывном диапазоне от 3 до 2000 МПа. Материалы могут быть синтезированы как методом блочной полимеризации (залливкой в формы), так и в виде композиционных материалов с наполнителями любого типа – высокопористых “податливых”, не влияющих на механические свойства полимерной матрицы, и армирующих – углеткани и стеклоткани. Исследованы закономерности изменения основных свойств; показано, что во всем интервале модулей упругости при переходе от стекла к резине полученные материалы сохраняют упругое поведение, свойственное полимерным стеклам, а не вязкоупругое поведение, характерное для переходной зоны из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

В результате предварительных теоретических разработок и последовавших затем многолетних экспериментальных исследований в ИНЭОС РАН на основе частосетчатых полиизоциануратных полимеров получено новое поколение полимерных материалов. Основной отличительной особенностью этих материалов является возможность произвольно плавно или ступенчато регулировать их упруго-деформационные свойства от мягких резин до жесткой пластмассы в пределах одного и того же образца или изделия, не прибегая к традиционным методам соединения разнородных деталей в единую конструкцию. Это значит, что основную характеристику жесткости таких материалов – модуль упругости при сжатии E можно изменять от 2–3 до 2000 МПа. При любых значениях E материалы сохраняют упругое поведение в широком интервале температур, примерно от -60°C до $+120\text{--}140^{\circ}\text{C}$. В такой же последовательности меняются и другие физико-механические свойства, определяемые химической структурой полимера, – твердость, плотность, показатель преломления и другие.

В основе синтеза градиентных полиизоциануратных полимеров лежит реакция полициклотримеризации, приводящая к образованию изоциануратных циклов с примыкающими к нему атомами углерода бензольных колец, соединенных через уретановые группы с гибкими цепочками регулируемой длины R_n :



Подобная структура молекулярной сетки и обуславливает специфичность упругого поведения полиизоциануратных полимеров, что подробно обсуждено в работах [1–4].

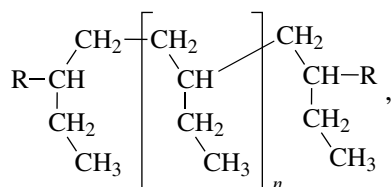
При полном отверждении только путем регулирования количественного соотношения гибких межузловых фрагментов и объемистых полиизоциануратных циклов удалось достичь произволь-

E-mail: andrey@ineos.ac.ru (Аскадский Андрей Александрович).

ной вариации упруго-деформационных свойств образующейся полимерной сетки. На практике такое регулирование структуры и свойств получаемых полимерных материалов создается изменением количественного соотношения реагирующих компонентов (олигомерного диола или его производного и ароматического диизоцианата) в исходной реакционной композиции.

Исходными продуктами для синтеза сетчатых полиизоциануратных полимеров ранее служили олигомерные силоксаны [5, 6] или алифатические олигоэфирсы с концевыми гидроксильными группами [7–11] и 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) в качестве диизоцианатного компонента.

В настоящей работе в целях дальнейшего изучения влияния химической структуры полиизоциануратов на их свойства и расширения возможностей практического применения для синтеза градиентных полимерных материалов в качестве олигомерного компонента с концевыми гидроксильными группами использован гидрогенизованный 1,2-бутадиендиоловый каучук (БК), структура которого принципиально отлична от структуры алифатических олигоэфирсов:



где R = $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

С одной стороны, в молекуле гидрогенизованного БК отсутствует простая эфирная связь, повышающая гибкость олефиновых цепочек в олигоэфирдиолах; с другой стороны, разветвленная структура олефиновой цепи гидрогенизованного БК, создавая заторможенность тепловому вращению макромолекулы [12], может еще больше снизить ее гибкость. Оба фактора наряду со сравнительно невысокой величиной молекулярной массы, которую имел БК, могут проявиться в изменении упруго-деформационных свойств полученных полимерных материалов, что и явилось главным интересом проведенных исследований.

Ранее в работах [9, 10] на примере полипропиленгликоля показано, что при значениях $M > (1.0-1.2) \times 10^3$ дальнейшее повышение ММ (например,

до 2.2×10^3) заметно влияет на изменение величины модуля упругости лишь у резиноподобных образцов. С увеличением ММ полипропиленгликоля модуль упругости самого эластичного сетчатого образца полиизоцианурата снижается от 2.0 МПа (при $M = 1025$) до 0.5 МПа (при $M = 2025$), т.е. в 4 раза.

Помимо 2,4-ТДИ исследована возможность использования в качестве диизоцианатного компонента для синтеза градиентных полиизоциануратных материалов *симм*-дифенилметандиизоцианата (МДИ). Известно [13], что МДИ является слабым лакриматором по сравнению с высокотоксичным ТДИ, поскольку имеет температуру плавления выше комнатной и, кроме того, менее летучий. Поэтому он проявляет лишь слегка раздражающее воздействие на слизистые оболочки глаз. Введение МДИ в практику имеет важное значение с точки зрения снижения профессиональной опасности, связанной с производством и переработкой полиизоциануратных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных продуктов для синтеза полиизоциануратных градиентных материалов были использованы следующие.

БК фирмы “NISSO-PB Products Gude of NISSO” с $M = 1220$, $\rho = 0.9 \text{ г/см}^3$, $\eta^{45} = 1900 \text{ мПа с}$, содержанием ОН-групп 1.7%, с $T_{\text{крист}} = 10^\circ\text{C}$, влажностью 0.05%. Потеря летучих при вакуумировании 0.26%, $n_D^{30} = 1.5121$.

МДИ с $M = 250$, $T_{\text{пл}} = 40^\circ\text{C}$ (по лит. данным [13] $T_{\text{пл}} = 40-41^\circ\text{C}$), $n_D^{50} = 1.5930$ (по лит. данным [13] 1.5906). Содержание изоцианатных групп 33.1 мас. %.

Модифицированный *n,n'*-дифенилметандиизоцианат (ММДИ) – продукт взаимодействия 1 моля полиэфирполиола с 4.4 моля МДИ. $T_{\text{пл}} = 25^\circ\text{C}$, $\rho = 1.2 \text{ г/см}^3$, $\eta^{45} = 1230 \text{ мПа с}$, $n_D^{30} = 15610$. Содержание изоцианатных групп 19 мас. %.

Свойства ТДИ и используемых в качестве высокопористых носителей пенополиуретана ППУ-Э и синтепонов описаны в работах [8, 14–16].

Углеродный волокнистый материал на основе гидратцеллюлозных волокон (УВИС-Т, Научно-

производственный центр “УВИКОМ”), не растворимый в воде и органических растворителях, устойчив к действию кислот и щелочей, не взрывоопасен, не токсичен.

При синтезе полиизоциануратных полимеров для исследования их свойств в зависимости от химического строения полимерной сетки, определяемой соотношением полиизоциануратных циклов и гибких связывающих цепочек, сначала получали одномодульные образцы. Для этого готовили серию композиций, в которых постепенно изменяли количественное соотношение олигодиола и диизоцианатного компонента, постепенно увеличивая содержание последнего, и каждую отверждали до полного прохождения реакции, контролируемой путем экстракции и методом ИК-спектроскопии, как это описано в работе [8].

В зависимости от назначения градиентные материалы синтезировали или методом полимеризации в массе, описанной в работах [7, 8], или в виде композиционных материалов, перерабатываемых затем в изделия горячим прессованием [16, 18]. Во всех случаях полиизоциануратные полимеры получали в две стадии.

На первой стадии взаимодействием олигодиола с эквимолекулярным количеством диизоцианата синтезировали олигоэфирдиизоцианат (ОДИ) с концевыми диизоцианатными группами, сохраняющими свою функциональность в реакциях циклотримеризации. На второй стадии ОДИ в присутствии комплексного эпоксиаминного катализатора взаимодействовал с произвольно регулируемым избыточным количеством диизоцианата, в результате чего образовывалась структура, содержащая объемистые полиизоциануратные циклы с соответствующими развязками (показанные выше), соединенные олигомерными цепочками, имеющими структуру исходного олигодиола.

Поскольку олигомерный бутадиеновый каучук обладал изначально существенно более высокой вязкостью по сравнению с применяемыми ранее олигодиолами, например сополимером ПФ-ОП-15 [8] или полипропиленгликолями [11], синтез ОДИ на первой стадии взаимодействия БК с диизоцианатами сопровождался еще большим возрастанием вязкости и резким понижением текучести продукта. Это технологически затруднило проведение следующей стадии полициклотри-

меризации при получении градиентных полиизоциануратов в виде монолитных блоков. Поэтому нами был осуществлен также и другой возможный способ синтеза полиизоциануратных полимеров, так называемый экспресс-метод, применяемый в химии полиуретанов [17]. По такому методу БК после высушивания вакуумированием (1.3 кПа, 120–130°C, в течение 1–2 ч) смешивали с комплексным эпоксиаминным катализатором из расчета 0.05–0.25 мас. ч. по отношению к вводимому затем ароматическому диизоцианату и добавляли заданное количество диизоцианата в виде расплава. После быстрого тщательного перемешивания композиции вакуумировали при 75–80°C не более 15 мин и заливали в разогретую до той же температуры форму. Отверждение проводили путем постепенного ступенчатого нагревания от 80 до 180°C.

Для синтеза полиизоциануратных материалов в виде монолитных блоков с непрерывным градиентом свойств по длине блока была создана установка, позволяющая в ходе заливки реакционной композиции в соответствующую форму непрерывно и плавно изменять ее состав по высоте, варьируя соотношение реагирующих компонентов. Установка состоит из двух нагреваемых с помощью водяных рубашек вертикальных дозаторов. В один заливали так называемую “эластичную” композицию, представляющую собой смесь БК и диизоцианата в эквимольном соотношении (или ОДИ). Во втором дозаторе находилась смесь БК (или ОДИ) с необходимым максимальным содержанием диизоцианата (“жесткая” композиция). В обе композиции, как обычно, предварительно вводили эпоксиаминный катализатор. Из дозаторов композиции сливались одновременно в смеситель шнекового типа, также обогреваемый через водяную рубашку.

Установка¹ сконструирована таким образом, что в процессе заливки соотношение скоростей подачи обеих композиций в смеситель можно плавно регулировать. Сначала с наибольшей скоростью расходовалась “жесткая” композиция, имеющая наибольшую плотность. Затем постепенно в реакционной смеси повышалось содержание ОДИ по заданной программе в зависимости от того, какое распределение модулей упругости

¹ Установка создана при участии В.В. Павлова и С.И. Новикова (Московский государственный строительный университет им. В.В. Куйбышева).

хотели получить в готовом образце. Таким образом регулировали состав композиции, заливаемой в форму, и после отверждения получали блок, жесткость которого плавно изменялась по высоте от твердого пластика к мягкой резине.

При получении композиционных материалов использовали технологию, разработанную и подробно описанную в работах [14–16, 18]. БК после вакуумирования при слабом нагревании (35–40°C) растворяли в ацетоне до концентрации 50–60 мас. % и смешивали с 2.2-кратным мольным избытком диизоцианата при температуре кипения ацетона в течение 2–4 ч. Получали раствор ОДИ – “эластичную” композицию. В раствор вводили расплав с избыточным по отношению к ОДИ количеством ММДИ, МДИ или ТДИ в соответствии с рецептурой и смешивали с комплексным эпоксиаминным катализатором из расчета 0.2 мас. ч. по отношению к введенному ароматическому диизоцианату и с олеиновой кислотой, добавляемой в качестве технологической смазки в количестве 3 мас. % к массе всех добавленных реагентов.

Реакционные композиции перемешивали не более 2 ч при комнатной температуре или при нагревании с обратным холодильником 30–40 мин, контролируя протекание химического процесса по динамике изменения показателя преломления реакционной смеси.

Синтез полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданным модулем упругости проводили, как это описано в упомянутых выше работах. После пропитки препрега высушивали до постоянной массы при комнатной температуре, затем при 80–90°C в течение 2–3 ч и прессовали в замкнутой пресс-форме при 140–180°C, $p_{уд} = 15–30$ МПа.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20, наблюдая уменьшение содержания изоцианатных групп по изменению интенсивности полосы поглощения при 2280 $см^{-1}$, появление широкой полосы поглощения уретановой группы в области 3300–3400 $см^{-1}$ при одновременном исчезновении полосы поглощения групп ОН в области 3500–3600 $см^{-1}$.

В полимерах, полученных методом блочной полимеризации, образование изоциануратных циклов идентифицировали по появлению полос

при 760 и 1420 $см^{-1}$, соответствующих изоциануратным циклам [19, 20], относительная интенсивность которых, как обычно, возрастала от эластичного образца к жесткому [8]. Отсутствовало поглощение димерных структур (1380–1780 $см^{-1}$), линейной амидной структуры (1660 $см^{-1}$), карбодиимидных (в области 2115–2145 $см^{-1}$) и мочевиновых групп (1550 $см^{-1}$), образование которых возможно под действием влаги воздуха [20]. Сохранилось поглощение уретановых групп в области 3300 $см^{-1}$ [21], а также отсутствовали полосы аллофанатных структур при 1280–1310 $см^{-1}$ [19, 20]. Следовательно, в исследуемых условиях полимеризации взаимодействие уретановых групп с изоцианатными, которое в данном случае рассматривается как побочное, не происходило.

Для всех полученных композиционных материалов измеряли пористость носителей прекурсора и степень наполнения носителя полимерным прекурсором, модуль упругости и другие показатели, как описано в работах [8–11, 14, 15].

Термомеханический анализ осуществляли в условиях пенетрации пуансона диаметром 4 мм при нагрузке на него 100 г. Скорость нагревания составляла 4 град/мин.

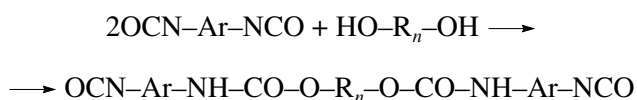
Испытания на твердость проводили на твердомере ТП-1 путем вдавливания стального шарика диаметром 4.95 мм с постоянной скоростью деформации и под статической нагрузкой. Твердость испытуемого образца определялась величиной суммарной глубины, на которую проникал индикатор в период деформации и статической выдержки в течение 1 мин. Нагрузка и диаметр шарика были выбраны с таким расчетом, чтобы диаметр отпечатка d был в пределах 0.25–0.50 D , где D – диаметр шарика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечено выше, градиентные материалы на основе полиизоциануратных полимеров могут быть получены или по способу блочной полимеризации (полимеризацией в массе), или в виде композиционных материалов. При желании сохранить в получаемых ПКМ упруго-деформационные свойства, максимально присущие ненаполненным полиизоциануратным полимерам, предложено использовать эластичные высокопористые полимерные наполнители – пенополиуретаны с открыто-

ячейстой структурой [14] или синтепоны на основе полиэтилентерефталатного волокна [15, 16, 18]. Поскольку присутствие этих наполнителей мало изменяет значение модуля упругости, по типу воздействия на свойства полимерной матрицы их можно назвать “податливыми” носителями. Другие виды наполнителей, называемых “армирующими”, вводятся в полимерные системы для улучшения их физико-механических и, прежде всего, прочностных свойств. К ним относятся углеткань и стеклоткань, использованные в настоящей работе.

Предпосылкой к возможности синтеза полиизоциануратных полимеров в одну стадию является то, что в исходной реакционной системе, содержащей диизоцианат, олигодиол и катализатор, при начальных умеренных температурах (до 60–80°C) первой должна протекать по схеме уретанообразования реакция одной из двух изоцианатных групп с активным водородом гидроксильной группы с образованием олигомерного диизоцианата (ОДИ):



Образовавшиеся уретановые группы дезактивируют оставшуюся в ОДИ изоцианатную группу. По результатам ДТА-исследований, проведенных в работе [8], реакция полициклотримеризации с участием оставшихся изоцианатных групп активно начиналась при температурах выше 100°C. С увеличением содержания диизоцианата (ТДИ) в реакционной композиции экзотермический пик сдвигался в область более высоких температур, и, как показали затем данные экстракции и ИК-спектроскопии, реакция полициклотримеризации, проводимая в массе, количественно завершалась в интервале 160–180°C.

Согласно разработанному способу получения композиционных полиизоциануратных материалов [16], прежде чем наносить полимерный прекурсор на носитель (или наполнитель), проводится предполимерная реакция в контролируемых температурных условиях, определяемых точкой кипения ацетона, т.е. не выше 50°C. Следовательно, и в этих условиях наиболее вероятной первой реакцией компонентов является реакция уретанообразования до полного связывания олигодиола. Затем после нанесения преполлимерного пре-

курсора на носитель и испарения растворителя при дальнейшем повышении температуры в присутствии селективного катализатора начинают все более активно реагировать между собой изоцианатные группы, трансформируясь в изоциануратные циклы. Таким образом, должна образоваться сетчатая структура такая же, как и при двухстадийном процессе, что и подтвердили результаты ИК-спектроскопии.

Исследуя условия синтеза полиизоциануратных материалов с использованием БК, с помощью метода ТМА мы проследили, как влияют способы отверждения на деформационное поведение полимеров при нагревании.

На рис. 1а представлены результаты ТМА “эластичной” композиции, содержащей ОДИ (получен взаимодействием эквимольных соотношений БК и ТДИ), катализатор и пенополиуретан (ППУ-Э) в качестве носителя, на разных стадиях химического превращения.

Кривая 1 соответствует образцу, выдержанному при 80°C в течение 2 ч и находящемуся в состоянии геля при редкой шивке, когда сетка еще не сформирована полностью. Такой гель потерял растворимость, но сильно набухал, например, в ацетоне. При продолжающемся нагревании образца в ходе ТМА процесс отверждения медленно продолжался без перехода полимера в плавкое состояние, и потому деформация нарастала незначительно. При дальнейшем нагревании образцов-гелей на воздухе до 220–230°C, когда уже начиналась окислительная деструкция, выражающаяся в потемнении образцов, они также не проявляли плавления. Но помещенный в замкнутую пресс-форму под удельным давлением 15 МПа и при температуре выше 100°C гель проявлял текучесть, достаточную для заполнения всего рабочего объема пресс-формы. В результате получали полностью оформленные монолитные образцы.

Как видно на рис. 1а, у образцов, отвержденных путем последующего нагревания геля при 120°C (кривая 2), 180°C (кривая 3) или отпрессованного при удельном давлении 15 МПа и температуре пресс-формы 150°C (кривая 4), величина деформации при нагревании уменьшилась до 2% и стабильна почти до 180°C, что свидетельствует об образовании более плотной шивки. При этом наилучшую устойчивость к термической дефор-

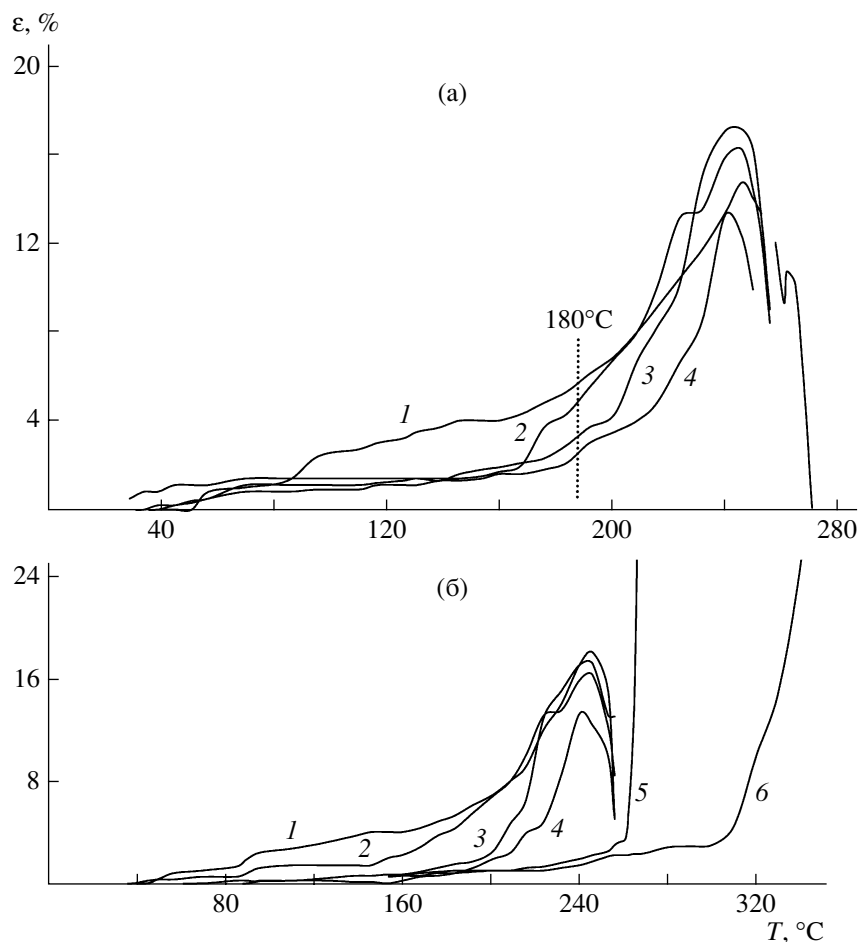


Рис. 1. Влияние условий и способа отверждения образцов ПКМ на основе БК и ТДИ на их термомеханическое поведение. а – прекурсор ОДИ: 1 – гель, полученный при 80°C; 2, 3 – гель отвержден при конечной температуре 160 и 180°C соответственно; 4 – гель отпрессован при 150°C; б – прекурсор: композиция ОДИ с 50 (1–4), 150 мас. ч. (5) ТДИ и полиизоцианурат ТДИ (6).

мации под нагрузкой проявил прессованный образец. Приведенные данные служат дополнительным подтверждением преимуществ проведения реакции полициклотримеризации путем совмещения ее с формированием изделия за счет горячего прессования.

Аналогичные результаты получены и при исследовании условий отверждения более “жесткой” композиции, содержащей смесь БК и ОДИ в равном количественном соотношении (рис. 1б, кривые 1–4).

В соответствии с химической направленностью протекающих процессов с повышением содержания ароматического диизоцианата в реакционной композиции пропорционально возрастает и доля жестких изоциануратных циклов в образующейся полимерной сетке. Поэтому полу-

чаемые более высокомолекулярные, твердые образцы проявили закономерно и более высокую деформационную устойчивость при нагревании (кривые 3 и 4 на рис. 1б) по сравнению с низкомолекулярным образцом (кривые 3 и 4 на рис. 1а). У твердого отпрессованного образца (кривая 4) вплоть до 160°C величина деформации не превышала 0,5% и достигла 2% при 200°C. Образец, отвержденный в естественных условиях на воздухе, имел несколько более низкую деформационную устойчивость. При температурах больше 240°C в полимерах в условиях пенетрации в воздушной среде начинают происходить термодеструктивные процессы, сопровождаемые вспениванием, приводящим к расширению образца. Это проявляется на ТМА-кривых в виде загибов вниз. С повышением содержания изоциануратных циклов улучшается термодеструкционная устойчивость

полимеров, на что указывает сдиг деформационного подъема кривых в область более высоких температур (кривые 5 и 6 на рис. 1б). В такой же последовательности возрастает и термостойкость полиизоциануратных полимеров, изменяется характер термодеструктивных процессов. При термическом разложении образца вспенивания не происходит, что и проявилось в отсутствии загибов.

Таким образом, несмотря на то, что присутствие алифатических цепочек, связывающих полиизоциануратные циклы, несколько ухудшает термические характеристики полиизоциануратных полимеров, в целом результаты свидетельствуют о возможности эксплуатации изделий из них при температурах до 170–200°C.

На полученных в настоящей работе полиизоциануратных материалах было проанализировано, с одной стороны, как изменение химической структуры полимерной сетки влияет на их свойства, с другой стороны, исследовано влияние разных типов носителей, высокопористых (с различающейся объемной пористостью) и армирующих наполнителей.

На рис. 2 показан характер изменения модуля упругости при сжатии в разных точках образца по его длине в зависимости от состава полимерного прекурсора на основе полибутадиедиола и ТДИ. Видно, что модуль упругости всех исследованных образцов, начиная с минимального значения, неуклонно повышался с понижением содержания БК в исходной композиции.

В такой же зависимости с увеличением содержания диизоцианатного компонента изменялась и плотность полимеров, постепенно возрастая от минимальной, равной 0.98 г/см³ у эластичного образца, до максимальной, равной 1.23 г/см³, у полиизоцианурата на основе ТДИ (табл. 1). Пенополиуретан, синтепоны и углеткань практически не влияют на изменение плотности ПКМ по сравнению с блочным полимером, а стеклоткань увеличивает ее.

Для иллюстрации влияния пористости носителей, использованных для получения композиционных материалов, в табл. 1 приведены данные по “крайним позициям”: для самого эластичного и самого жесткого образцов. Видно, что при применении пенополиуретана или высокопористого

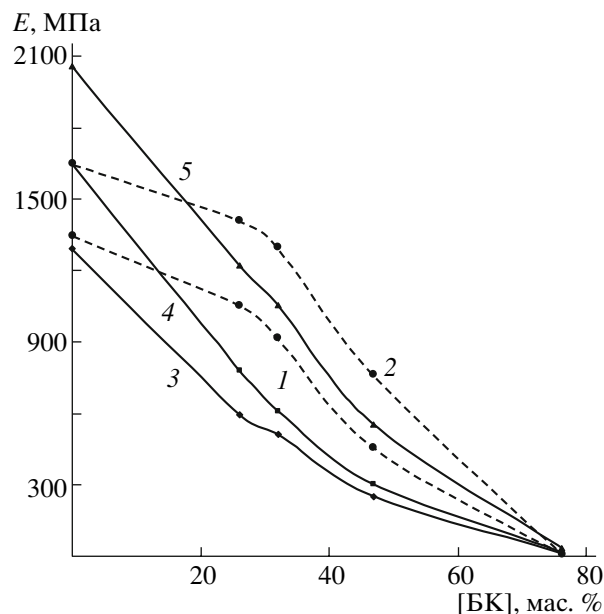


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E от содержания БК в композиции с ТДИ: 1 – блочный полимер и ПКМ на ППУ-Э, 2 – ПКМ на синтепоне с П = 96.7 об. % (использована двухстадийная технология); 3 – ПКМ на ППУ-Э; 4 – ПКМ на синтепоне с П = 98.4 об. %, 5 – ПКМ на углеткани (материалы получены по одностадийной технологии).

синтепона (с пористостью 99.6%) модуль упругости эластичного образца сохранился на уровне 4.5 МПа, как и у блочного. Более “плотные” носители, в том числе и низкопористая углеткань, удерживают на себе существенно меньшее количество полимерного прекурсора. Например, при использовании синтепона с пористостью 87.7% степень наполнения сократилась до 84 мас. %, что отразилось на десятикратном повышении модуля упругости низко модульного полимера. Следовательно, такой синтепон в данном случае можно причислить уже к армирующим наполнителям.

Как и следовало ожидать, наибольшим значением модуля обладал полиизоцианурат ТДИ, химическая сетка которого содержит изоциануратные циклы в максимальной концентрации. Величина его модуля упругости уже в меньшей степени зависит от вида носителя, возрастая от 1290 МПа (блочный полимер) до максимального 2060 МПа (ПКМ на углеткани), т.е. всего лишь в 1.6 раза.

На рис. 2 видно также, как изменялся модуль упругости градиентного материала по его длине

Таблица 1. Характеристики композиционных материалов на основе ТДИ и полибутадиендиола

Содержание БК в композиции, мас. %	Носитель или армирующий наполнитель		Содержание полимера в ПКМ, мас. %	E, МПа	Плотность ρ , г/см ³
	вид	пористость П, об. %			
Материалы получены по двустадийному процессу					
76.3	–	–	–	4.3	0.98
	ППУ-Э	99.0	95.4	4.6	0.98
	Синтепон	99.6	95.8	4.5	0.98
		87.7	84.1	45	1.02
Материалы получены методом реакционного формования (в одну стадию)					
76.3	–	–	–	4.0	0.99
	Синтепон	98.4	95.1	15	1.01
	Углеткань	–	90.0	31	1.06
0 (полиизоцианурат ТДИ)	–	–	–	1290	1.23
	Синтепон	98.4	96.9	1650	1.23
	Углеткань	–	77.7	2059	1.26

при разных способах получения и в зависимости от состава. Кривая 1 соответствует изменению модуля упругости в образцах, полученных по двустадийной технологии: один – методом блочной полимеризации, другой представлял собой ПКМ, в котором в качестве носителя прекурсора был использован ППУ-Э. По своим упруго-деформационным характеристикам эти материалы почти идентичны. Использование высокопористых носителей позволяет получать ПКМ с очень высоким содержанием полимерного прекурсора – до 96–99 мас. %. Вследствие этого именно полимерная составляющая и определяет конечные свойства таких ПКМ. Как показали предыдущие исследования и результаты настоящей работы, влияние высокопористого носителя зависит от его эластичности. Если присутствие высокоэластичного пенополиуретана в ПКМ не отразилось практически на изменении величины модуля, то использование синтепона, представляющего собой синтетический войлок на основе более упругого полиэтилентерефталатного волокна, привело к сдвигу соответствующих показателей в область несколько более высоких значений (кривые 2 и 4 на рис. 2). В данном случае можно говорить об усилении армирующего влияния последнего.

Введение в ПКМ таких армирующих наполнителей, как углеткань или стекловолокно, проявилось в более резком увеличении модуля упругости во всем интервале (табл. 1 и рис. 2, кривая 3).

На рис. 2 видно также, что полиизоциануратные материалы, полученные по двустадийной технологии (кривые 1 и 2), имеют более высокие значения модулей упругости. Это, возможно, связано с тем, что реакция полициклотримеризации, проводимая через стадию синтеза ОДИ, приводит к образованию более регулярной структуры.

Что касается полициклотримеризации самих диизоцианатов (в данном случае ТДИ), естественно не может быть речи о двустадийности процесса. Данный полимер определяет как бы вершину механических свойств полиизоциануратных полимеров. Но при получении методом блочной полимеризации вследствие высокой концентрации жестких изоциануратных циклов образуется очень хрупкая структура, и образец легко разрушается не только при механической нагрузке, но растрескивается уже при охлаждении по окончании его отверждения. Использование армирующих наполнителей позволило не только повысить модуль упругости полиизоцианурата на основе ТДИ, но и улучшить его прочность настолько, что полимеры стали выдерживать без разруше-

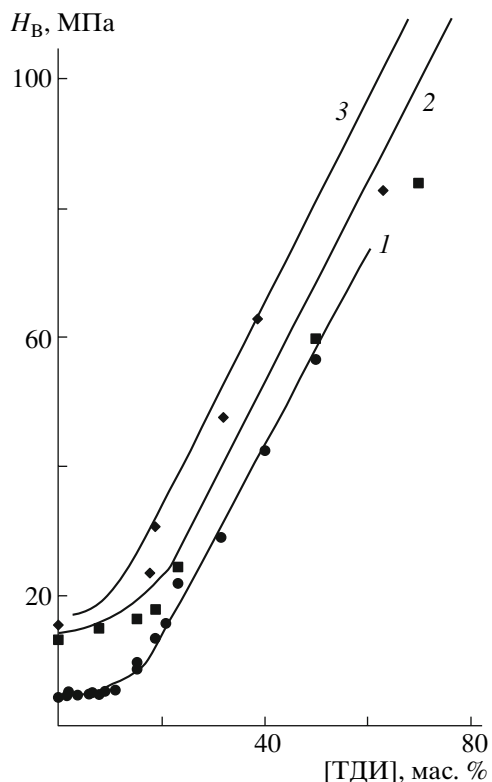


Рис. 3. Зависимость твердости H_B от содержания ТДИ в блочном полимере (1) и в композиционных материалах на стеклоткани (2) и на углеткани (3).

ния механические нагрузки и механическую обработку.

Как видно из рис. 3 (кривая 1), твердость полиизоциануратов, полученных в виде монолитных блоков, также непрерывно повышалась с увеличением содержания ТДИ в реакционной композиции от 4.5 до 60 МПа. Использование армирующих наполнителей (углеткани и стеклоткани) позволило расширить диапазон изменения твердости до максимального значения 85 МПа (рис. 3, кривые 2 и 3).

В целом представленные результаты показали возможность еще большей вариации физико-механических свойств градиентных полиизоциануратных материалов путем подбора соответствующего “податливого” носителя или введением армирующего наполнителя.

Использование в синтезе изоциануратных полимеров вместо ТДИ дифенилметандиизоцианата, отличающегося более высокой моль-

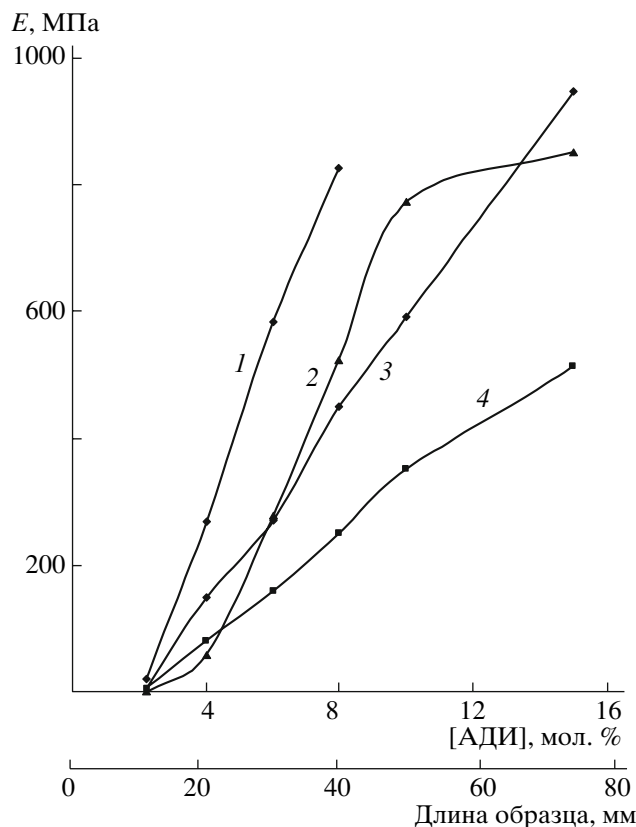


Рис. 4. Изменение модуля упругости E по длине образца в полиизоциануратах, полученных полимеризацией в массе, в зависимости от содержания ароматического диизоцианата (АДИ): 1 – БК + МДИ (в одну стадию); 2 – ППГ 1200 + ТДИ (в две стадии); 3 – БК + ТДИ (в две стадии); 4 – БК + ТДИ (в одну стадию).

ной концентрацией жестких ароматических ядер, позволило увеличить объем образовавшегося изоциануратного цикла с примыкающими к нему спейсерами, что привело к повышению величины модуля упругости, и особенно заметно у сополимера МДИ с ТДИ (табл. 2).

Как видно на рис. 4, при любом соотношении БК и МДИ образующиеся полимеры имели более высокие показатели жесткости (кривая 1) по сравнению с полимерами на основе ТДИ при любом способе получения последних (кривые 3 и 4).

Чтобы проследить влияние химической структуры каучукового компонента на величину модуля упругости, на рис. 4 (кривая 2) показано также изменение модуля упругости в градиентном полимере, полученном с использованием полипропиленгликоля (ППГ), по данным работы [10], имеющего молекулярную массу почти такую же, как и

Таблица 2. Характеристики полиизоциануратных полимеров на основе полибутадиендиола и МДИ, полученных полимеризацией в массе

Содержание МДИ в композиции		E, МПа	Плотность ρ , г/см ³
мас. ч. на 100 мас. ч. БК	количество молей на 1 моль БК		
45	2.2	19	1.014
85	4.0	267	1.030
130	6.0	583	1.061
167	8.0	825	1.092
Полиизоцианурат на основе МДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 158		1960	1.28

Таблица 3. Характеристики композиционных материалов на основе ароматических полиизоциануратов, полученных с применением синтепона

Вид полиизоцианурата	Носитель		Содержание полимера, в ПКМ мас. %	E, МПа	H _B , МПа
	вид	П, об. %			
Полиизоцианурат на основе ММДИ	ППУ-Э	99.0	96.3	606	28.9
	Синтепон	98.4	96.5	600	36.5
		96.7	93.3	625	36.5
		87.7	80.4	664	41.5
Полиизоцианурат на основе ММДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 150	Синтепон	98.4	97.0	814	46.0
Полиизоцианурат на основе ММДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 168	Синтепон	98.4	96.7	990	53.6
Полиизоцианурат на основе ММДИ и МДИ в массовом соотношении 100 : 377	Синтепон	98.4	96.2	1573	64.1

Таблица 4. Характеристики армированных полиизоциануратных материалов, полученных с применением полибутадиендиола, ММДИ и ТДИ

Наименование ароматического диизоцианата	Содержание БК в композиции, мас. %	Толщина ткани, мм	E, МПа	H _B , МПа
Материалы армированы углетканью				
ММДИ	0	0.10	1075	107.3
	31	0.35	205	18.9
	45	0.23	133	5.8
	50	0.35	141	9.2
	55	0.35	64.3	2.7
ММДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 150	0	0.35	990	55.6
ММДИ и ТДИ в массовом соотношении 100 : 168	0	0.10	1200	–
Материалы армированы стеклотканью				
ММДИ	31	0.50	649	53.6
	45	0.50	512	24.7
	58	0.50	140	8.0

БК. Видно, что различие в химическом строении олигомерной цепи БК и ППГ, содержащего вроде бы более гибкие эфирные связи, при близких значениях их ММ мало повлияло на изменение жесткости молекулярной сетки. Поэтому модуль упругости изменяется в близком диапазоне величин (кривые 2 и 3) при одинаковом двухстадийном способе их получения.

Механические свойства композиционных материалов на основе полиизоциануратов, при синтезе которых в качестве диизоцианатного компонента использован модифицированный дифенилметандиизоцианат – ММДИ, представлены в табл. 3 и 4. Имея низкую температуру плавления, ММДИ легко переходит в расплав и хорошо совмещается с остальными вводимыми компонентами.

Как было указано выше, ММДИ является продуктом взаимодействия МДИ с полиэфирполиолом. Введение гибкой эфирной цепочки с целью снижения температуры плавления закономерно проявилось в суммарном повышении в образующихся полиизоциануратных полимерах содержания гибких фрагментов по отношению к жестким, что в свою очередь привело к заметному снижению их модуля упругости. Из табл. 3 видно, что полностью отвержденный в результате полициклотримеризации ММДИ имел модуль упругости, значительно более низкий, чем отвержденный МДИ (табл. 2), и характерный для полимерных материалов, находящихся в переходной зоне из стеклообразного состояния в высокоэластическое. С введением дополнительного количества БК модуль упругости постепенно понижался до минимального 3.7 МПа, соответствующего резиноподобному состоянию. При сополимеризации ММДИ по механизму полициклотримеризации с ТДИ или МДИ образуются высокомолекулярные полимеры со свойствами твердых пластиков. Влияние синтепона на изменение характеристик полученных ПКМ, как уже было и ранее установлено, зависит от его пористости. С уменьшением пористости до 87.7% он начинает оказывать армирующее воздействие, и величина модуля незначительно повышается.

Более резко на изменение модуля упругости повлияло введение в ПКМ армирующих наполнителей (табл. 4). При регулировании характеристик получаемых материалов нужно также учи-

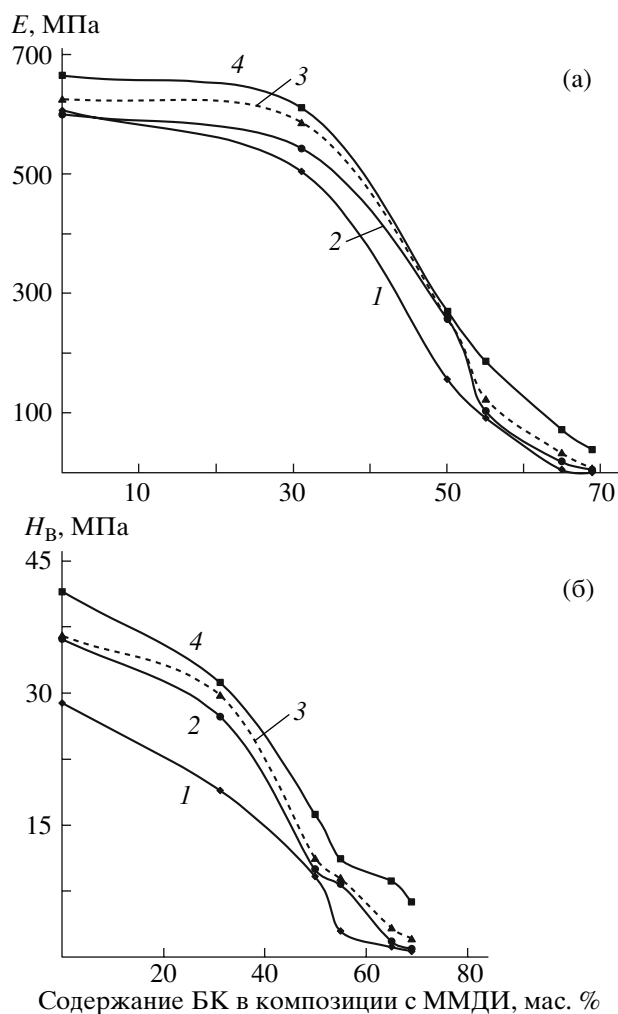


Рис. 5. Изменение модуля упругости (а) и твердости (б) в композиционных материалах на основе полибутадиендиола и ММДИ, полученных с применением высокопористых носителей ППУ-Э (1) и синтепонов с П = 98.4 (2), 96.7 (3) и 87.7 об. % (4).

тывать свойства самих наполнителей. Так, степень наполнения при использовании углеткани зависит от ее толщины и способности удерживать на себе полимерный прекурсор и колеблется от 2.0 г полимера/г носителя на тканях с толщиной 0.1 мм до 9.0 г полимера/г носителя на тканях с толщиной 0.5 мм. Поэтому использование углеткани 0.1 мм привело к еще большему усилению материала, что проявилось в увеличении модуля упругости гомополимера ММДИ до 1075 МПа и до 990–1220 МПа у сополимеров ММДИ с ТДИ (аналогичные ПКМ, полученные с использованием синтепона, имели модули в диапазоне 814–990 МПа, по данным табл. 3).

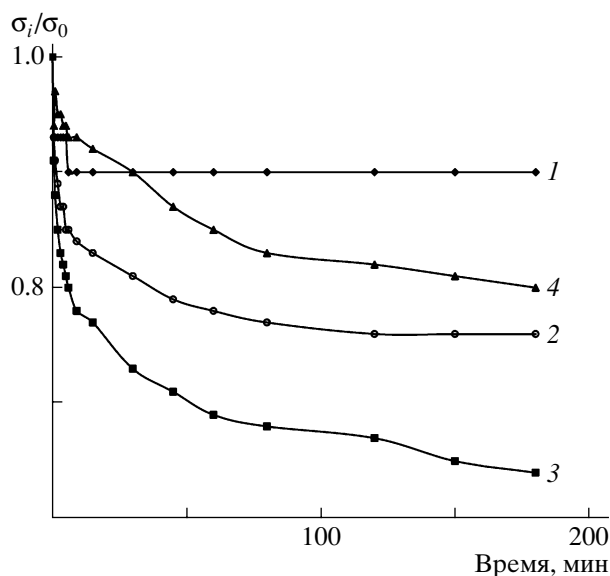


Рис. 6. Кривые релаксации напряжения для изоциануратных полимеров, полученных с применением БК и ММДИ при содержании последнего 35 (1), 45 (2), 50 (3) и 100 мас. % (4).

Из рис. 5 следует, что при любых использованных нами наполнителях, “податливых” или армирующих, сохраняется градиент свойств ПКМ не только по модулю упругости. Твердость также зависит от изменения строения образующейся сетки: с увеличением содержания диизоцианатного компонента в реакционной композиции и переходом полимерной матрицы из резиноподобного состояния в стеклообразное твердость постепенно возрастает.

Для оценки характера механического поведения градиентных полимерных материалов были получены кривые релаксации напряжения для образцов, отличающихся химическим строением полимерной сетки, т.е. соотношением жестких и гибких фрагментов в полимерной сетке; их свойства изменяются во всем непрерывном диапазоне модулей от резиноподобного до стеклообразного состояния. Кривые релаксации напряжения строили в координатах “относительное напряжение–время”. Относительное напряжение вычисляли как σ_i/σ_0 , где σ_i – текущее релаксирующее напряжение, σ_0 – начальное напряжение, которое развивается в момент окончания деформирования.

Для всех полученных нами сетчатых полимеров наблюдалась типичная картина (рис. 6): релаксационная кривая при любом значении модуля упругости имела характер, близкий для релак-

сационной кривой стеклообразных полимеров. Сначала в условиях постоянной деформации при 20°C происходил быстрый спад напряжения, характерный для полимерных стекол, с постепенным переходом к очень малой скорости релаксации напряжения до достижения равновесия. Таким образом, полученные полиизоциануратные сетки, обладая существенно более низким модулем упругости по сравнению со стеклообразными полимерами, тем не менее, проявляют механическое поведение, характерное для полимерных стекол. Поскольку они сохраняют достаточно большую величину релаксирующего напряжения, их можно условно отнести к упругим материалам, как и полимерные стекла. Следует отметить, что термин “упругое поведение” может быть применен к полимерным материалам лишь условно. На самом деле релаксация напряжения обнаруживается для любого полимерного материала, но в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое все полимерные материалы обладают ярко выраженной релаксацией напряжения, в результате которой релаксирующий модуль понижается практически до нуля. В стеклообразном и высокоэластическом состоянии напряжение быстро релаксирует на небольшую величину после “мгновенного” задания деформации, а затем продолжает релаксировать медленно, вплоть до выхода на равновесие. Именно такое поведение мы будем условно называть упругим, а поведение в переходной зоне – вязкоупругим. Поэтому термины “упругое поведение” и “упругий” материал применительно к полимерам достаточно условны. Под упругим поведением подразумевается такое, при котором напряжение релаксирует медленно и не понижается до нуля при значительных временах наблюдения.

Полученные в работе результаты показали возможность успешного использования в синтезе градиентных полиизоциануратных материалов гидрогенизованного бутадиендиолового каучука, а в качестве диизоцианатного компонента МДИ и его модифицированный продукт – ММДИ. Описанные способы создания композиционных материалов с различными наполнителями (высокопористыми “податливыми” или армирующими) еще больше расширяют диапазон их свойств. Возможность практического использования полученных материалов с заданным интервалом модуля упругости в каждом конкретном случае определяется

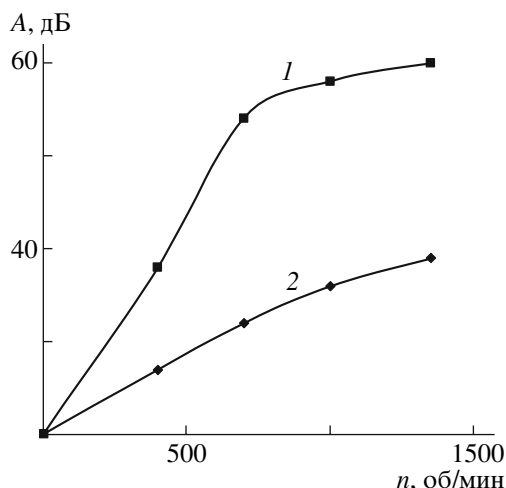


Рис. 7. Зависимость от скорости вращения n уровня шума A бронзовой шестерни (1) и шестерни (2), изготовленной из градиентного полиизоциануратного материала. Фон 40 дБ.

конструктивными особенностями и назначением изделия. При необходимости создать усиленные композиционные материалы, в которых модуль упругости изменялся бы, например, от жесткой резины до пластмассы, хорошие результаты были получены при использовании углеткани – армирующего материала нового поколения. Сам по себе он обладает отличными характеристиками: высокой термостойкостью, прочностью монолита 1.2–2.0 МПа; модулем упругости 40–150 ГПа при плотности 1.45 г/см³. Углеткань хорошо удерживает на себе полимерный прекурсор, отпрессованные образцы имеют прекрасный внешний вид. Например, из композиционного материала, в котором полимерное связующее было получено с применением БК, ММДИ и МДИ, а в качестве армирующего наполнителя использована углеткань, были изготовлены зубчатые колеса диаметром 22 и толщиной 6.5 мм. В центре модуль упругости составлял 990 МПа, к периферии он постепенно понижался до 153 МПа. Такие шестерни работают без смазки и благодаря хорошему зацеплению с гораздо меньшим уровнем шума по сравнению с обычными бронзовыми шестернями (рис. 7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Askadskii A.A., Shvorak A.E., Frenkel Ts.M., Babschinitser T.M., Bychko K.A., Kovriga O.V., Pankratov V.A., Varada Rajulu A.J. // Appl. Polym. Sci. 1995. V. 55. № 8. P. 1173.

2. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.

3. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.

4. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Science Publ., 2003.

5. Аскадский А.А., Суров Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Макарова Л.И., Жданов А.А., Благодарских И.В., Пастухов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1528.

6. Аскадский А.А., Суров Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Жданов А.А., Макарова Л.И., Маршалкович А.С., Радченко Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1517.

7. Аскадский А.А., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Шворак А.Е., Голенева Л.М., Бычко К.А. Пат. 2061708 Россия. // Б.И. 1996. № 16. С. 21.

8. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 829.

9. Askadskii A.A., Goleneva L.M., Konstantinov K.V., Bychko K.A. // Russian Polymer News. 2001. V. 6. № 2. P. 6.

10. Аскадский А.А., Константинов К.В., Голенева Л.М., Бычко К. А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 567.

11. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Бычко К.А., Голенева Л.М., Константинов К.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 569.

12. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972.

13. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1963. Т. 2. С. 207.

14. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Симонов-Емельянов И.Д., Максимова Е.В., Бычко К.А., Алмаева Е.С., Константинов К.В. // Пласт. массы. 2001. № 7. С. 21.

15. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Киселева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Бычко К.А. // Пласт. массы. 2002. № 10. С. 34.

16. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Киселева Т.И. Композиция для получения полимерных конструкционных материалов на основе полиизоци-

- ануратов. Пат. 2252947 Россия. // Б. И. 2005. № 15. С. 19.
17. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973.
18. Аскадский А.А., Голенева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1846.
19. Merten R., Braun D., Laurer G. // Kunststoffe. 1965. V. 55. P. 249.
20. Конусов Л.И., Жарков В.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. № 5. С. 125.
21. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

Synthesis and Mechanical Behavior of Functionally Gradient Polyisocyanurate Materials Based on Hydroxy-terminated Butadiene Rubber

A. A. Askadskii, L. M. Goleneva, K. A. Bychko, and O. V. Afonicheva

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: andrey@ineos.ac.ru

Abstract—Functionally gradient polyisocyanurate-based structural materials in which the modulus of elasticity could be arbitrarily varied over a continuous range from 3 to 2000 MPa were prepared from hydroxy-terminated butadiene rubber and diphenylmethane diisocyanate. The materials are synthetically obtainable both via bulk polymerization (molding) and as composite materials with fillers of any type, including both highly porous compliant fillers that have no effect on the mechanical properties of the polymer matrix and reinforcing fillers, such as carbon and glass clothes. The trends in the main properties were studied; it was found that, over the entire range of elastic moduli relevant to the glass-to-rubber transition, the materials retain the elastic behavior inherent in polymer glasses, not the viscoelastic behavior characteristic of the transitional region between the glassy and rubbery states.

УДК 541(64+515):542.952

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕДАТЧИКОВ ЦЕПИ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2008 г. С. А. Булгакова*, Ю. Д. Семчиков**, К. В. Кирьянов**,
Т. А. Грачева**, К. С. Клычков**

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Принята в печать 12.11.2007 г.

Установлено, что ПММА, полученный в присутствии передатчиков цепи – додецилмеркаптана и пентаметилдисилана, обладает заметно лучшими свойствами в качестве радиационного резиста по сравнению с не модифицированным передатчиком цепи полимером близкой ММ. С использованием денситометрии, ГПХ, калориметрии, рентгеновского малоуглового и светорассеяния показано, что ответственным за повышение чувствительности полимеров, полученных в условиях реакции передачи цепи, является наличие слабых связей, сужение ММР и формирование более рыхлой над-молекулярной структуры.

Широкий спектр областей применения ПММА вызывает постоянный интерес к модификации его свойств. В частности, ПММА не имеет аналогов как электроно-рентгенорезист по разрешающей способности и поэтому широко используется в микролитографии для формирования изображений на полупроводниковых пластинах, несмотря на его низкую чувствительность к излучению. На сегодняшний день известно множество способов повышения чувствительности ПММА, которые, как правило, приводят к понижению его разрешающей способности [1], так как основаны главным образом на модификации химического строения полимера путем сополимеризации ММА с мономерами, содержащими чувствительные к излучению функциональные группы.

Ранее мы сообщали [2] о принципиально новом приеме повышения чувствительности этого резиста без потери контрастности проявления изображения, а следовательно, и разрешающей способности за счет введения в состав его макромолекул дисиланильных фрагментов. Модификацию полимера осуществляли в процессе его синтеза с помощью реакции передачи цепи на органогидриддисиланы (ОГДС) общей формулы

$H_{(3-n)}R'_nSi-SiR''_mH_{(3-m)}$, где R' и R'' – алкил, окси-алкил, $n, m = 1-3$. Тогда же было высказано предположение, что причиной повышения чувствительности ПММА к излучению является наличие более слабых связей, чем углерод-углеродные ($E_{C-C} = 345.6$ кДж/моль) [3]: Si-Si ($E_{Si-Si} = 312.5$ кДж/моль) [4] и Si-C ($E_{Si-C} = 318.0$ кДж/моль) [3], которые способствуют повышению радиационно-химического выхода реакций деструкции полимера при экспонировании. Однако, принимая во внимание принадлежность ОГДС к классу передатчиков цепи, можно ожидать, что причина их модифицирующего влияния на литографические свойства ПММА может быть связана с особенностями формирования макромолекул полимера в условиях реакции передачи цепи. В связи с этим представляло интерес сопоставить влияние ОГДС и классического передатчика цепи – додецилмеркаптана на макро- и микроскопические свойства ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали вакуумной перегонкой, додецилмеркаптан (ДДМ) – перегонкой при пониженном давлении. Пентаметилдисилан (ДС) син-

E-mail: sbulg@mail.ru (Булгакова Светлана Александровна).

тезировали по методике, описанной в работах [5, 6]. В качестве инициатора использовали ДАК, очищенный перекристаллизацией из изопропилового спирта (ИПС). Изопропиловый спирт, диглим, МЭК и хлороформ очищали по известным методикам [7]. Полимеризацию ММА в массе до глубокой конверсии осуществляли в присутствии 0.18 моль/л ДАК (образец А), а также в присутствии 0.005 моль/л ДАК с участием 0.0355 моль/л ДС (образец Б) и 0.016 моль/л ДДМ (образец В).

Вискозиметрические исследования образцов ПММА проводили на вискозиметре Уббелодде со временем истечения растворителя не менее 100 с. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе "Waters" с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 Å.

Для получения резистивных пленок готовили растворы полимеров в диглиме с концентрацией 13 г/100 мл и методом центрифугирования наносили пленки на кремниевые пластины. Толщину пленок контролировали с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Резисты экспонировали в области экстремального УФ-излучения ($\lambda \approx 13$ нм) лазерно-плазменного источника по методике [8] и рентгеновским синхротронным излучением С-60 ($\lambda \approx 4.4$ нм). Сформированные изображения в резистах проявляли в смеси МЭК : ИПС = 1 : 3 в течение 1 мин при 20°C.

Чувствительность и контрастность γ резиста определяли из кривых зависимости относительной остаточной толщины резиста от логарифма дозы излучения. За чувствительность принимали минимальную величину дозы излучения, необходимую для изменения свойств резиста (растворимости) на всю исходную толщину, а контрастность рассчитывали как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой чувствительности.

Относительную плотность полимеров оценивали с помощью пикнометра объемом 10 мл по методике [9]. Измерения проводили при 25°C в гептадекане. Температуру стеклования полимеров определяли методами ДТА и порошковой термомеханики. ДТА выполняли в атмосфере гелия с кварцем в качестве эталона на установке, описанной в работе [10], при скорости нагревания 5 К/мин. Погрешность измерения температуры

хромель-копелевой термопарой составляла 0.5 К. Исследования методом порошковой термомеханики проводили на приборе порошковой термомеханики с усовершенствованным устройством регистрации величины деформации образца, предложенным в работе [11]. Ошибка измерений составила 5%.

Термоокислительную деструкцию исследовали методом термогравиметрии в изотермическом режиме на установке, состоящей из нагревательной печи, торсионных весов и контактного термометра, при 260, 270, 280 и 290°C. Методом графического дифференцирования кривых потери массы образца от времени нагревания находили скорость деструкции при одинаковой глубине распада образца. Энергию активации термоокислительной деструкции рассчитывали по уравнению Аррениуса: $E_a = -4.575 \text{ tg } \alpha$, где $\text{tg } \alpha$ – тангенс угла наклона прямой логарифма скорости термораспада от обратной температуры.

Спектры ЯМР ^1H 2%-ных растворов ПММА в дейтерохлороформе снимали на ЯМР-Фурье спектрометре "Тесла БС-567А" с рабочей частотой 100 МГц при 50°C. Вероятность мезоприсоединения в ходе полимеризации ММА вычисляли из соотношения площадей сигналов гетеро- и синдиотактических триад CH_3 -группы ПММА.

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном автоматическом калориметре типа Кальве, состоящем из микрокалориметра, компьютерно-измерительной системы, блока управления и калибровки. Основные метрологические параметры калориметра таковы: погрешность измерения энергии тепловыделения не превышала 2%, установка рабочей температуры ± 0.5 К, чувствительность измерительных термобатарей калориметра в режиме прямого измерения составляла не менее 100 мкВ/мкВт, дрейф чувствительной схемы – не более 0.75×10^{-6} В/К, постоянная времени τ в режиме прямого измерения 220 с. Электрическая схема калориметра обеспечивала измерение не менее 98% теплового потока. Измерения выполняли в атмосфере сухого аргона при давлении 1 атм по методике, описанной в работе [12].

Для исследования светорассеяния растворов полимеров использовали нефелометр ФПС-3М с $\lambda = 446$ нм. Источником света служила ртутная лампа ДРШ-250. Внутренний эталон калибровали

Таблица 1. Чувствительность к экстремальному УФ-излучению (числитель) и рентгеновскому излучению (знаменатель) пленок различных образцов ПММА

Образец	Полимер	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	Чувствительность, мДж/см ²	Контраст γ
А	ПММА	225	2.4	55/290	3.3
Б	ПММА + ДС	229	1.7	40/135	6.0
В	ПММА + ДДМ	270	1.7	40/140	4.0

по интенсивности светорассеивания спектрально чистого бензола, инкремент показателя преломления определяли с помощью дифференциального рефрактометра, откалиброванного по раствору сахарозы. Рабочие растворы полимеров предварительно обеспыливали фильтрацией под давлением через картонные фильтры. Из результатов измерений, обработанных методом двойной экстраполяции Зима по оригинальной программе, по известным уравнениям [13] находили значения M_w и второго вириального коэффициента A_2 . Значения коэффициента избирательной сольватации $\lambda_{МЭК}$ растворов ПММА в смешанном растворителе МЭК–ИПС рассчитывали по уравнению

$$\lambda_{МЭК} = \left(\left[\frac{M_w^*}{M_w} \right]^{0.5} - 1 \right) \frac{dn/dc}{dn/d\phi}, \quad (1)$$

где M_w^* – кажущаяся ММ, M_w – истинная ММ, dn/dc – инкремент показателя преломления раствора полимера, $dn/d\phi$ – инкремент показателя преломления смешанного растворителя.

Исследования методом малоугловой рентгенографии проводили на установке КРМ-1 с коллимацией первичного пучка по схеме Кратки (излучение $CuK\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) [14]. Интенсивность рентгеновских лучей регистрировали в интервале 5–120 угл. мин, относительная ошибка измерения не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки свойств ПММА были синтезированы образцы с ДДМ, ДС и без передатчика цепи с близкими значениями ММ. Исходные характеристики полимеров и результаты исследования чувствительности их пленок к экстремальному УФ-излучению в области 13 нм и рентгеновскому

излучению с длиной волны 4.4 нм представлены в табл. 1. Как видно, модифицированные передатчиками цепи полимеры Б и В имеют близкие значения чувствительности и в 1.4–2 раза чувствительнее немодифицированного образца А. При этом контрастность модифицированных резистов не только не ухудшилась, но даже превысила контраст образца А. Таким образом, два разных по химическому строению передатчика цепи, характеризующиеся различными константами передачи ($C_{ДС} = 0.06$, $C_{ДДМ} = 0.20$), оказывают одинаковое влияние на литографические свойства резиста. Прежде всего, это можно было бы отнести за счет наличия слабых связей Si–Si и Si–C, что отмечено выше, и связей C–S ($E_{C-S} = 306.7 \text{ кДж/моль}$) [15] в образцах ПММА, полученных в присутствии передатчиков, а также за счет понижения индекса полидисперсности модифицированных полимеров, исходя из известных представлений [1]. Кроме того, эффект передатчиков цепи может быть связан с возможным влиянием их на структуру полимера. Для проверки данного предположения был проведен ряд исследований структуры и свойств полученных полимеров.

Результаты исследований методом ЯМР ¹H, представленные в табл. 2, показывают, что в макромолекулах ПММА, сформированных в условиях реакции передачи цепи, заметно уменьшается

Таблица 2. Микроструктура образцов ПММА, полученных в различных условиях

Образец	Вероятность мезоприсоединения	Доли триад		
		синдио	изо	гетеро
А	0.22	0.6084	0.0484	0.3432
Б	0.24	0.5776	0.0576	0.3648
В	0.25	0.5589	0.0635	0.3776

Таблица 3. Физические свойства образцов ПММА

Образец	T_c^* , °C	Плотность $d \pm \Delta d \times 10^4$, г/см ³	Коэффициент упаковки K	Свободный объем V_E	E_a термодеструкции, кДж/моль
А	109/102	1.1900 ± 4	0.694	25.8	160.9
Б	101/92	1.1830 ± 2	0.689	26.3	142.8
В	100/92	1.1720 ± 8	0.682	27.1	147.5

* Определяли методами ДТА (числитель) и порошковой термомеханики (знаменатель).

доля синдиотактических триад и возрастает доля гетеро- и изотриад. При изучении макроскопических свойств было выявлено, что плотность, температура стеклования и энергия активации термоокислительной деструкции полимеров Б и В, полученных в присутствии передатчиков цепи, понижаются по сравнению с немодифицированным образцом А (табл. 3). Из данных по плотности по формуле (2) были рассчитаны характеристики молекулярной упаковки – коэффициент упаковки K и свободный объем $V_E = V_p - V_w$:

$$K = \frac{V_w}{V_p} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{M/d}, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса основного звена, V_p – мольный объем полимера, d – относительная плотность полимера, V_w – собственный объем моля звеньев полимера, ΔV_i – инкременты объемов атомов и атомных группировок повторяющегося звена, рассчитанные по методу Аскадского [16]. Расчеты показывают, что уменьшение плотности полимеров обусловлено понижением плотности упаковки макромолекул и возрастанием доли свободного объема в полимере, т.е. модифицированные полимеры имеют более рыхлую структуру по сравнению с немодифицированным. По-видимому, это является дополнительной, а возможно, и основной причиной, ответственной за увеличение чувствительности к излучению модифицированных передатчиками цепи резистов. Во-первых, рыхлая упаковка макромолекул способствует ослаблению клеточного эффекта при образовании радикалов в момент экспонирования, что приводит к повышению радиационно-химического выхода реакций деструкции полимера и соответственно его чувствительности к излучению. Во-вторых, уменьшение T_c

означает увеличение подвижности полимерных сегментов, что способствует росту скорости растворения резиста и уменьшает вероятность рекомбинации радикальных продуктов разрыва в момент растворения [17]. Понижение энергии активации термоокислительной деструкции модифицированных полимеров подтверждает высказанное предположение о наличии в их макромолекулах слабых связей, таких как C–Si и Si–Si в полимере с концевыми дисиланильными фрагментами и C–S в полимере, полученном в присутствии меркаптана. Такие связи, безусловно, вносят вклад в повышение эффективности радиационной деструкции модифицированных полимеров при облучении.

Предложенная трактовка характера влияния передатчиков цепи на чувствительность полимеров к излучению не может быть полной без объяснения причин формирования более рыхлой молекулярной упаковки модифицированных полимеров. Мы полагаем, что это связано с увеличением вклада реакции передачи цепи на полимер при синтезе до глубоких конверсий и соответственно с появлением слабой разветвленности модифицированных цепей. Известно [18], что при протекании реакции передачи цепи через ПММА возможны два процесса: один – через концевые группы, другой – через водород метиленовой группы основной цепи. Принимая во внимание определенные изменения триадного состава в модифицированных полимерах, можно предположить, что они создают предпосылки для усиления роли реакций передачи цепи второго типа и появления узлов ветвления. Именно разветвленностью можно объяснить понижение плотности модифицированных передатчиками цепи полимеров. Кроме того, узлы ветвления, помимо слабых связей могут быть еще одним потенциаль-

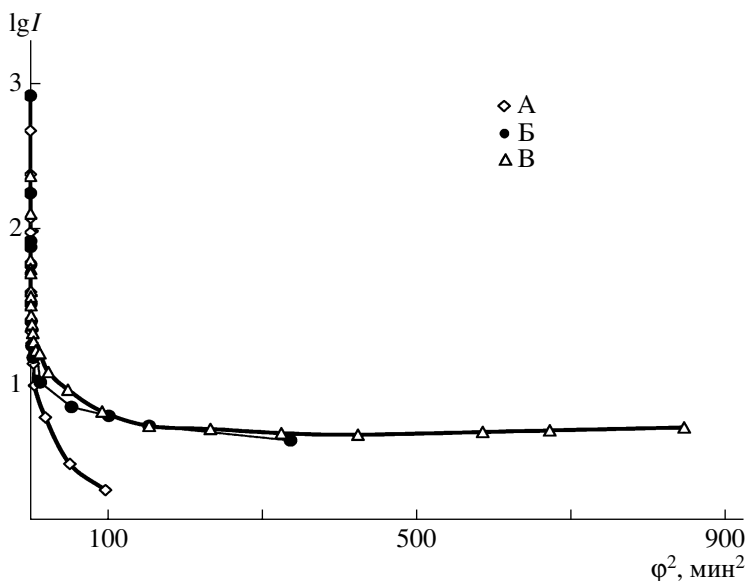


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния растворов ПММА (А, В, В) в хлороформе. Пояснения в тексте.

ным центром радиационной деструкции полимера, ответственным за повышение чувствительности резистов.

Косвенным подтверждением разветвленности макромолекул образцов Б и В могут служить и данные малоугловой рентгенографии растворов полимеров. На рис. 1 представлены кривые малоуглового рассеяния растворов ПММА в хлороформе в виде зависимости логарифма интенсивности $\lg I$ от квадрата угла рассеяния φ^2 . Вид кривых свидетельствует о полидисперсности изученных систем, поэтому для оценки радиусов инерции макромолекул был применен метод касательных, получивший широкое распространение благодаря работам [19–21]. Исходя из значений тангенса углов наклона касательных к кривым, изображенным на рис. 1, по формуле (3) были рассчитаны размеры макромолекул ($2R$) двух условных фракций полимеров:

$$R = -\frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{3 \operatorname{tg} \alpha \frac{1}{\lg e}}, \quad (3)$$

где $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Представленные ниже результаты расчетов, а также функции распределения по размерам макромолекул образцов А и В (рис. 2) показывают, что модифицированные полимеры характеризуются меньшими размерами макромолекул

по сравнению с образцом А, что доказывает их возможную разветвленность.

ПММА	$2R_1, \text{ \AA}$	$2R_2, \text{ \AA}$
А	30	70
Б	20	40
В	20	40

С позиции разветвленности модифицированных полимеров и их рыхло упакованной структуры находят удовлетворительное объяснение и

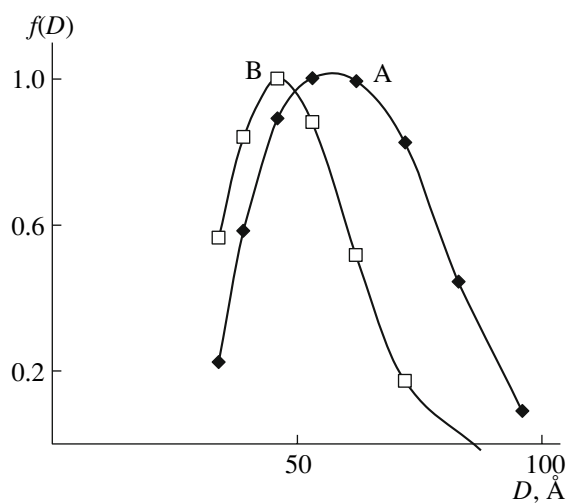


Рис. 2. Кривые распределения по размерам макромолекул образцов А и В, полученные методом малоугловой рентгенографии.

Таблица 4. Энтальпии растворения образцов ПММА в метилэтилкетоне и диглиме (298.15 К)

Образец	$-H_p$, кДж/моль	
	МЭК	диглим
А	0.58 ± 0.03	1.58 ± 0.05
Б	0.86 ± 0.04	2.07 ± 0.04
В	1.08 ± 0.04	2.56 ± 0.06

данные калориметрических исследований (табл. 4). Как видно, процесс растворения полимеров экзотермичен, и модифицированные передатчиками образцы ПММА растворяются с большим тепловым эффектом. Тепловой эффект растворения стеклообразного полимера в жидкости является интегральной величиной, состоящей из энтальпийных вкладов эндотермического перехода аморфного полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое ΔH_c и экзотермического процесса сольватации макромолекул растворителем $\Delta H_{\text{сольв}}$. Учитывая, что вклад от $\Delta H_{\text{сольв}}$ в общий тепловой эффект растворения для всех образцов ПММА одинаков, рост ΔH_p по абсолютной величине при растворении модифицированных полимеров Б и В можно объяснить их более рыхлой надмолекулярной структурой по сравнению с образцом А.

Поскольку чувствительность и контрастность позитивного резиста к излучению определяются не только способностью полимера к деструкции, но и его растворимостью в проявителе [1], для полного выяснения причин модифицирующего влияния передатчиков цепи была исследована кинетика растворения субмикронных пленок рези-

стов в широко используемом для проявления смешанном растворителе МЭК–ИПС. При этом было рассчитано отношение скоростей растворения экспонированного w и неэкспонированного резиста w_0 , которое является важным показателем, позволяющим оценить чувствительность резиста: чем больше w/w_0 , тем выше чувствительность. Результаты исследований, представленные в табл. 5, показывают, что модифицированные резисты Б и В характеризуются большими значениями w/w_0 по сравнению с резистом А, причем, чем выше доза излучения, тем больше это различие. Полученные данные полностью согласуются с тенденцией возрастания чувствительности к излучению резистов Б и В и легко объясняются данными калориметрических и термомеханических исследований. Действительно, рыхлая упаковка модифицированных макромолекул обеспечивает более легкое проникновение проявителя в пустоты, а их повышенная по сравнению с немодифицированными макромолекулами подвижность увеличивает скорость диффузии полимерных цепей из твердой фазы в раствор. Методом светорассеяния было оценено термодинамическое качество растворителя, характеризуемое величиной второго вириального коэффициента, как при растворении полимеров в МЭК, так и в смешанном растворителе МЭК–ИПС. Кроме того, для тройной системы полимер–бинарный растворитель был рассчитан коэффициент избирательной сольватации макромолекул одним из растворителей ($\lambda_{\text{МЭК}}$). Результаты, представленные в табл. 6, показывают, что в полном соответствии с описанными выше характеристиками растворимости полимеров термодинамическое качество обоих растворителей для модифицированных полимеров Б и В лучше, чем для образца А. Из данных по избирательной сольватации видно, что макромолеку-

Таблица 5. Скорость растворения пленок ПММА, экспонированных различными дозами экстремального УФ-излучения, в проявителе МЭК : ИПС = 50 : 50 об. %

Доза излучения, мДж/см ²	Скорость растворения, %/мин			w/w_0		
	А	Б	В	А	Б	В
0	14	20	25	–	–	–
5.5	23	34	55	1.6	1.7	2.2
8.0	23	65	81	1.6	3.3	3.2
11.0	30	100	100	2.1	5	4

Таблица 6. Термодинамические характеристики растворов ПММА

Образец	$A_2 \times 10^5, \text{ м}^3 \text{ моль/кг}^2$		$\lambda_{\text{МЭК}}, \text{ мл/г}$
	МЭК	МЭК–ИПС	
А	62	36.0	0.24
Б	50	4.4	2.30
В	29	2.8	1.20

лы ПММА в бинарном растворителе МЭК–ИПС избирательно сольватированы молекулами МЭК и что коэффициент избирательной сольватации полимеров Б и В в 5 раз выше, чем для немодифицированного полимера А. Это означает, что при проявлении модифицированных резистов локальный состав проявителя в приграничной области с полимерной пленкой существенно обеднен сильным растворителем МЭК. Последнее в свою очередь повышает селективность проявителя по отношению к облученным и необлученным участкам резиста и соответственно контрастность проявления изображения.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что повышение чувствительности к излучению полимеров, полученных в присутствии передатчиков цепи – пентаметилдисилана и додецилмеркаптана, связано, с одной стороны, с появлением новых типов слабых связей в полимерах и уменьшением полидисперсности, а с другой – с формированием более рыхлой надмолекулярной структуры в условиях реакции передачи цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моро У.* Микролитография. М.: Мир, 1990.
2. *Булгакова С.А., Семчиков Ю.Д., Семенов В.В., Новожилков А.В., Корсаков В.С., Максимов С.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 706.
3. *Ольдекоп Ю.А., Майер Н.А.* Введение в элементарную органическую химию. Минск: Наука и техника, 1973.
4. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев В.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
5. *Kumada M., Tamao K.* // Adv. Organomet. Chem. 1968. V. 6. P. 19.
6. *Hengge E.* // Top. Curr. Chem. 1974. V. 51. P. 1.
7. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / Под ред. А.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
8. *Булгакова С.А., Лопатин А.Я., Лучин В.И., Мазанова Л.М., Семчиков Ю.Д.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. № 1. С. 140.
9. *Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
10. *Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В.А.* // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского. гос. ун-та, 1978. Вып. 7. С. 88.
11. *Камский Р.А., Мячев В.А.* // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1983. С. 108.
12. *Кирьянов К.В.* // Термодинамика органических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1983. С. 58.
13. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983.
14. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
15. *Franklin J.L., Lumpkin H.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 4. P. 1023.
16. *Аскадский А.А.* Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
17. *Sharma W., Pethrik R., Affrossman S.* // Polymer. 1982. V. 23. № 12. P. 1732.
18. *Schulz G.V., Henrici G., Olive S.* // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. № 83. P. 45.
19. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
20. *Порай-Кошиц Е.А., Филипович В.Н.* // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
21. *Стэттон В.* // Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Б. Ки. М.: Мир, 1966. Гл. VI. С. 188.

Physical Aspects of the Effect of Chain Transfer Agents on the Properties of Poly(methyl methacrylate)

S. A. Bulgakova^a, Yu. D. Semchikov^b, K. V. Kir'yanov^b,
T. A. Gracheva^b, and K. S. Klychkov^b

^a *Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

^b *Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

e-mail: sbulg@mail.ru

Abstract—It was found that PMMA prepared in the presence of the chain transfer agents dodecyl mercaptan and pentamethyldisilane possess noticeably better properties as a radiation resist relative to the polymer with a close molecular mass obtained in the absence of a transfer agent. By means of densitometry, GPC, calorimetry, small-angle X-ray scattering, and light scattering, it was shown that the existence of weak bonds, the narrowing of the molecular-mass distribution, and the formation of a looser supermolecular structure are responsible for the enhancement of the sensitivity of the polymers prepared under the chain-transfer reaction conditions.

УДК 541.64:536.7:542.952

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

© 2008 г. Н. В. Бабкина, Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексева,
Л. А. Сорочинская, Ю. И. Дацюк

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 10.04.2007 г.

Принята в печать 22.11.2007 г.

Методом динамического механического анализа изучены вязкоупругие свойства последовательных полувзаимопроникающих полимерных сеток, полученных путем набухания сетчатого полиуретана в различных мономерах (бутилметакрилате, стироле) с последующей их полимеризацией в полиуретановой матрице. Обнаружено, что релаксационное поведение изученных систем и степень сегрегации компонентов зависят от M_c полиуретановой матрицы вследствие изменения ММ полиэфирного блока. Совместимость компонентов в последовательных полувзаимопроникающих полимерных сетках существенно возрастает при ограничении внутрисеточного пространства в полиуретановой матрице.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) – уникальный тип гетерогенных полимерных смесей, в процессе формирования которых происходит микрофазовое разделение вследствие термодинамической несовместимости компонентов [1–5]. Проблема повышения и регулирования совместимости в ВПС многие годы является актуальной и, судя по количеству публикаций, продолжает вызывать большой научный интерес специалистов в области химии и физики полимеров. Для химиков такой интерес связан с поиском новых способов достижения существенных качественных изменений в свойствах образующегося полимерного материала при незначительных изменениях состава или условий формирования смеси. Это позволяет получать новые композиционные материалы с необходимыми свойствами. Интерес физиков вызван возможностью получения дополнительной информации либо для подтверждения и расширения уже существующих представлений о механизме фазового разделения в ВПС [5], либо для разработки новых теорий.

Ранее было показано, что уровень фазового разделения в ВПС зависит от химической природы составляющих компонентов и их соотношения в системе, температуры отверждения, концентрации катализатора, инициатора и сшивающего агента [6–9]. Значительного повышения совместимости можно достичь при модификации ВПС совмещающими добавками, действие которых основано на их способности не только к физическому, но и к химическому взаимодействию на межфазной границе с двумя полимерами [10, 11].

Известно, что ВПС можно синтезировать двумя основными методами: при одновременном и последовательном отверждении составляющих компонентов [1–5]. Наиболее распространен метод одновременного отверждения, поскольку он позволяет в широких пределах варьировать химический состав ВПС, а также соотношение компонентов в них. Однако метод последовательного двустадийного отверждения ВПС может быть использован как эффективный способ повышения совместимости компонентов в системе [12–16].

При получении последовательных ВПС готовый сетчатый полимер (матрица) набухает в мономере с последующей его полимеризацией и образованием второй сетки другой химической при-

E-mail: todos@ukrpack.net (Бабкина Наталия Валентиновна).

роды (или линейного полимера в случае последовательных полу-ВПС). Особенность таких полимерных систем состоит в том, что полимеризация мономера происходит в пространстве, ограниченном сеткой полимерной матрицы. Между цепями обоих полимеров нет химического взаимодействия, что предопределяет только механическое переплетение разнородных цепей. Последовательный способ формирования ВПС предполагает образование большого числа топологических зацеплений между цепями полимерной матрицы и образующегося в ограниченном пространстве полимера, что способствует повышению совместимости компонентов. Известно, что топологическая изомерия во многом определяет физические и механические свойства полимерных сеток [4, 17].

Для оценки уровня совместимости или микрофазового разделения в полимерных смесях часто используется метод динамического механического анализа (ДМА) [18, 19]. Это один из эффективных методов установления корреляций между структурой и релаксационными свойствами полимерных систем [20]. Известно, что двухфазные полимерные системы характеризуются двумя релаксационными переходами на температурной зависимости механических потерь $\text{tg} \delta$ или модуля потерь E'' и соответственно двумя температурами стеклования T_c . Все это указывает на несовместимость компонентов в смеси. Установлено, что размеры фазового домена, при которых обнаруживается его стеклование, составляют не менее 15 нм [18]. Однако для эпоксициануровых сеток, при формировании которых процесс микрофазового разделения проходит до высоких степеней завершения, на основании данных ДМА-исследований зарегистрирован процесс стеклования в фазовых доменах с размерами до 6–7 нм [19]. Значит, наличие единственной T_c , зависящей от соотношения компонентов, может означать, что система либо является совместимой и однофазной, либо сохраняет двухфазное состояние, однако размеры фазовых доменов слишком малы [18].

Таким образом, переход системы с двумя релаксационными максимумами к системе с одной T_c безусловно может рассматриваться как признак улучшения совместимости компонентов. На основании этого критерия дана оценка изменения совместимости компонентов для ряда последова-

тельных ВПС под влиянием различных факторов [12–16]. Например, показано, что микрофазовое разделение в последовательных ВПС ПУ–ПС зависит от состава и степени сшивки каждого из компонентов [13]. Для ВПС ПБА–ПБМА, полученных путем набухания готовой ПБА-сетки в БМА и последующей его полимеризацией [14], показано, что к улучшению совместимости компонентов в ВПС приводит увеличение плотности сшивки в ПБА-сетке при повышении концентрации сшивающего агента. Об этом свидетельствует наличие одного релаксационного перехода для ВПС на основе ПБА-сетки, для которой (согласно теории высокоэластичности) значение $M_c = 2.3 \times 10^3$, в то время как для ВПС на основе более редкосшитой ПБА-сетки ($M_c = 3.1 \times 10^4$) наблюдается два релаксационных максимума. Таким образом, авторы работы [14] предполагали, что увеличение плотности сшивки ПБА-сетки способствует образованию густосшитой последовательной ВПС ПБА–ПБМА. При ее формировании основная часть сегментов ПБМА смешивается на молекулярном уровне с полимерными цепями ПБА. Для полученных таким же методом последовательных ВПС ПМА–ПММА обнаружено повышение вынужденной совместимости компонентов при возрастании степени сшивки сетки как ПМА, так и ПММА [15]. Определяющим фактором при этом является увеличение плотности сшивки сетки, формирующейся первой. Повышение совместимости компонентов отмечено и для последовательных ВПС ПВА–ПМА при увеличении степени сшивки обеих сеток [16].

Таким образом, обзор известных публикаций подтверждает, что совместимость компонентов в последовательных ВПС существенно возрастает при увеличении степени сшивки как матричной сетки, так и сетки, формирующейся в полимерной матрице. Однако традиционно для изменения плотности сшивки в сетке используют введение в процессе формирования дополнительного ингредиента – сшивающего агента [12–16]. Следует заметить, что в большинстве публикаций вынужденная совместимость компонентов, т.е. связанная с образованием зацеплений, изучается на примере формирования ВПС. Однако повышение совместимости в таких системах может быть обусловлено не только ростом числа зацеплений

при ограничении пространства в матричной сетке, но и увеличением числа узлов химических сшивок в сетке, формирующейся внутри полимерной матрицы. Также нужно учитывать, что оценка совместимости компонентов в двухфазной полимерной системе, исходя из наличия двух или одного релаксационного перехода, является всего лишь качественной. Однако использование метода ДМА позволяет также дать количественную оценку уровня микрофазового разделения (или совместимости) компонентов в двухфазной полимерной системе с помощью расчета степени сегрегации α по параметрам релаксационных максимумов [21]. Полезность и эффективность вычисления α показана во многих работах, в том числе [7–11].

В настоящей работе для последовательных полу-ВПС ПУ–ПБМА и ПУ–ПС изучено влияние ограничения внутрисеточного пространства в ПУ-матрице на процесс микрофазового разделения, протекающий при формировании системы. В качестве объектов исследования выбраны именно последовательные полу-ВПС, так как это позволяет исключить влияние на совместимость компонентов образования химических сшивок в формирующемся внутри матричной сетки полимере. Для оценки уровня микрофазового разделения в последовательных полу-ВПС на основании данных метода ДМА рассчитаны значения степени сегрегации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны полу-ВПС на основе сетчатого ПУ и линейных полимеров: полибутилметакрилата (**ПБМА**) и ПС, в которых матричная ПУ-сетка имеет разные величины M_c , т.е. различные объемы, доступные для мономеров, в которых происходит их полимеризация.

Полу-ВПС получали при последовательном способе формирования. На первой стадии были синтезированы сетчатые ПУ на основе полиоксипропиленгликоля (**ПОПГ**) с $M = 2000, 1000, 500$ и триизоцианатного аддукта (2,4-, 2,6-толуиленди-

изоцианата (соотношение изомеров 80 : 20 мас. %) и триметилпропана в растворе бутилацетата) при 60°C до полного превращения функциональных групп (контролировали ИК-спектроскопией). Концентрация катализатора (дибутилдифосфата) 1.4×10^{-4} моль/л. Полученные ПУ-сетки вакуумировали до постоянной массы. На второй стадии в готовые ПУ-сетки вводили второй компонент при равновесном набухании последних в мономере (бутилметакрилат, стирол) с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации – ДАК и последующей полимеризацией при 60°C до полного завершения реакции (контролировали методом ИК-спектроскопии). Концентрация инициатора составляла для бутилметакрилата и стирола 2.5×10^{-2} и 5.0×10^{-2} моль/л соответственно. Использование различной концентрации инициатора связано с разной реакционной способностью мономеров.

Полимерные пленки полученных композиций изучали методом ДМА, используя релаксометр при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц. Измерения проводили в интервале $-70^\circ\text{C} \dots +200^\circ\text{C}$ при скорости нагревания 2 град/мин. Температуру стеклования определяли по положению максимума либо механических потерь $\text{tg } \delta$, либо модуля механических потерь E'' .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При формировании последовательных ВПС объем внутрисеточного пространства, в котором происходит полимеризация мономера, существенным образом зависит от плотности сшивки полимерной сетки, образующей матрицу. Увеличение плотности сшивки сетчатого полимера сопровождается соответственно уменьшением ММ отрезков цепей между узлами сшивки M_c . Регулировать значение M_c в сетчатом полимере можно как варьируя концентрацию сшивающего агента, так и иными способами. Например, рост концентрации триола при образовании сетчатого полиуретана приводит к более значительному повы-

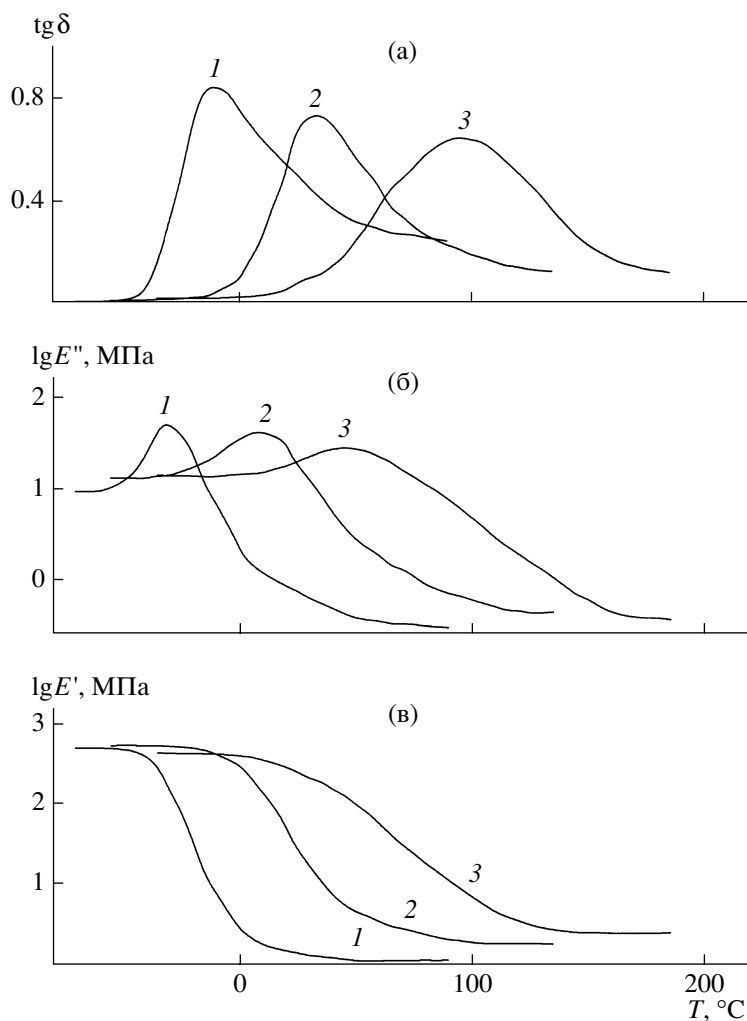


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (а), $\lg E''$ (б) и $\lg E'$ (в) для сетчатого ПУ на основе ПОПГ с $M = 2000$ (1), 1000 (2) и 500 (3).

шению плотности сшивки, чем увеличение соотношения NCO : OH [22].

В данной работе изменение плотности сшивки в матричной ПУ-сетке достигалось изменением ММ полиэфирного блока. На рис. 1 представле-

ны температурные зависимости $\text{tg } \delta$, E'' и E' для ПУ-сетки, полученной на основе ПОПГ $M = 2000$ (ПУ-2000), 1000 (ПУ-1000) и 500 (ПУ-500). В табл. 1 приведены значения T_c (определенные по максимумам как $\text{tg } \delta$, так и $\lg E''$), $E_{в.э}$ (значение динамического модуля упругости в области плато

Таблица 1. Параметры релаксационных характеристик и значения M_c для ПУ-сетки с различной молекулярной массой ПОПГ

Состав	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\text{tg } \delta_{\max}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$E''_{\max}, \text{МПа}$	$E_{в.э}, \text{МПа}$	M_c
	по $\text{tg } \delta(T)$		по $\lg E''(T)$			
ПУ-2000	-10	0.83	-30	1.7	1.21	7700
ПУ-1000	35	0.70	10	1.6	1.94	5500
ПУ-500	95	0.64	50	1.45	2.63	4500

Таблица 2. Параметры релаксационных переходов, состав фаз и степень сегрегации для последовательных полу-ВПС ПУ–ПБМА и ПУ–ПС

Состав	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\text{tg } \delta_{\text{max}}$	$T_{c1}, ^\circ\text{C}$	$T_{c2}, ^\circ\text{C}$	$\lg E''_{1\text{max}}, \text{ МПа}$	$\lg E''_{2\text{max}}, \text{ МПа}$	Доля ПБМА* или ПС** в фазе ПУ w_1	Доля ПУ в фазе ПБМА* или ПС** w_2	α
	по $\text{tg } \delta(T)$		по $\lg E''(T)$						
ПБМА	85	1.55	–	55	–	1.65	–	–	–
ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65	70	1.2	–30	50	1.1	1.5	0*	0.04*	0.22
ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41	55	0.76	14	35	1.2	1.3	0.1*	0.4*	0.04
ПУ-500 : ПБМА = 87 : 13	85	0.8		55		1.3	–	–	0
ПС	115	2.0	–	100	–	1.65	–	–	–
ПУ-2000 : ПС = 28 : 72	120	1.67	50	100	1.5	1.62	0.71**	0**	0.34
ПУ-1000 : ПС = 52 : 48	115	1.25	45	100	1.3	1.36	0.45**	0**	0.20
ПУ-500 : ПС = 76 : 24	105	0.59		70		1.25	–	–	0

* Для полу-ВПС ПУ–ПБМА и ** ПУ–ПС.

высокоэластичности) и рассчитанные значения M_c . При уменьшении ММ полиэфирного блока синхронно повышается температура стеклования сетчатого ПУ (рис. 1а, 1б, табл. 1) и растет значение $E_{в.э}$ (рис. 1в, табл. 1). Согласно кинетической теории высокоэластичности, значение $E_{в.э}$ может быть использовано для расчета ММ отрезков цепей между узлами шивков:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{в.э}},$$

где ρ – плотность полимера, R – универсальная газовая постоянная, T – значение абсолютной температуры. Следует отметить, что $E_{в.э}$, определенный в динамическом режиме измерений, строго говоря, не может рассматриваться как равновесный. Поэтому значения M_c , вероятно, отличаются от истинных, но могут быть использованы для относительного анализа результатов.

Для исследуемых ПУ-сеток M_c уменьшается при снижении молекулярной массы ПОПГ (табл. 1), что также согласуется с результатами расчетов M_c по методу Флори–Ренера [23]. Повышение T_c и уменьшение M_c свидетельствует об увеличении плотности шивки ПУ-сетки при уменьшении ММ полиэфирного блока [20]. Следовательно, при получении сетчатого ПУ использование ПОПГ различной ММ позволяет регулировать плотность шивки таким образом, что с уменьшением

ММ происходит ограничение внутрисеточного пространства в ПУ-матрице.

Ранее было показано, что степень равновесного набухания ПУ-сеток в мономерах бутилметакрилата или стирола, а соответственно и содержание линейного компонента (ПБМА, ПС) в последовательных полу-ВПС симбатно зависит от M_c сетчатого ПУ [23]. Увеличение плотности шивки (уменьшение M_c) ПУ-сетки, а следовательно, уменьшение размеров ячеек внутрисеточного пространства, приводит к снижению содержания линейного компонента в последовательных полу-ВПС (табл. 2), что, по-видимому, должно отражаться и на их вязкоупругих свойствах.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости соответственно $\text{tg } \delta$ и $\lg E''$ для последовательных полу-ВПС ПУ–ПБМА на основе сетчатых ПУ с различной ММ полиэфирного блока, имеющих различный состав. Для сравнения показаны аналогичные зависимости для линейного ПБМА (кривая 1) и исходных ПУ-сеток с различной молекулярной массой ПОПГ (кривая 2), на основе каждой из которых были получены последовательные полу-ВПС соответствующих составов (кривая 3).

Как видно на рис. 2, на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ наблюдается один релаксационный максимум для всех полученных составов

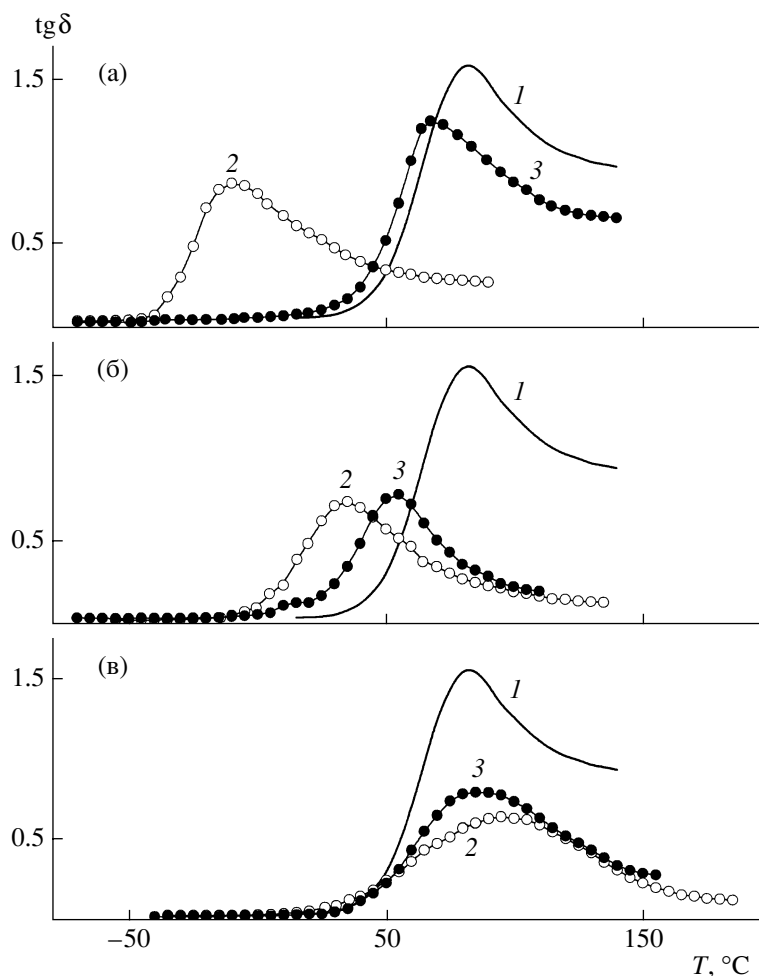


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для линейного ПБМА (1), сетчатого ПУ (2) с молекулярной массой ПОПГ 2000 (а), 1000 (б), 500 (в) и сформированных на их основе последовательных полу-ВПС (3) ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % (а), ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % (б) и ПУ-500 : ПБМА = 87 : 13 мас. % (в).

последовательных полу-ВПС ПУ–ПБМА (кривые 3). Однако температурная зависимость модуля потерь E'' более чувствительна к релаксационным процессам, и на рис. 3 для полу-ВПС ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % и ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % можно различить два перехода (рис. 3а, 3б, кривые 3). Значения T_c для исходных линейных полимеров и составляющих полу-ВПС (по максимумам как $\text{tg } \delta$, так и $\lg E''$) приведены в табл. 2, а для ПУ – в табл. 1. Отсутствие релаксационного перехода для фазы, обогащенной ПУ, на зависимости $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 2) и его низкая интенсивность на зависимости $\lg E''(T)$ (рис. 3) могут быть вызваны сокращением числа релаксационных мод, участвующих в расстекловывании ПУ-фазы, в результате пространственных ограничений.

Так как зависимость $\lg E''(T)$ более информативна, именно она будет в дальнейшем использована для анализа релаксационного поведения изучаемых объектов. Наличие двух релаксационных максимумов для последовательной полу-ВПС ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % (рис. 3а, кривая 3) свидетельствует о ее двухфазной природе, где каждая из фаз характеризуется собственной T_c . Два релаксационных перехода отмечаются и для полу-ВПС ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % (рис. 3б, кривая 3), однако явное сближение двух T_c , соответствующих каждой из фаз (табл. 2), может быть результатом увеличения совместности компонентов в этой полу-ВПС [18].

Сделанный вывод подтверждается расчетами степени сегрегации. Степень сегрегации – относительный параметр, значения которого изменя-

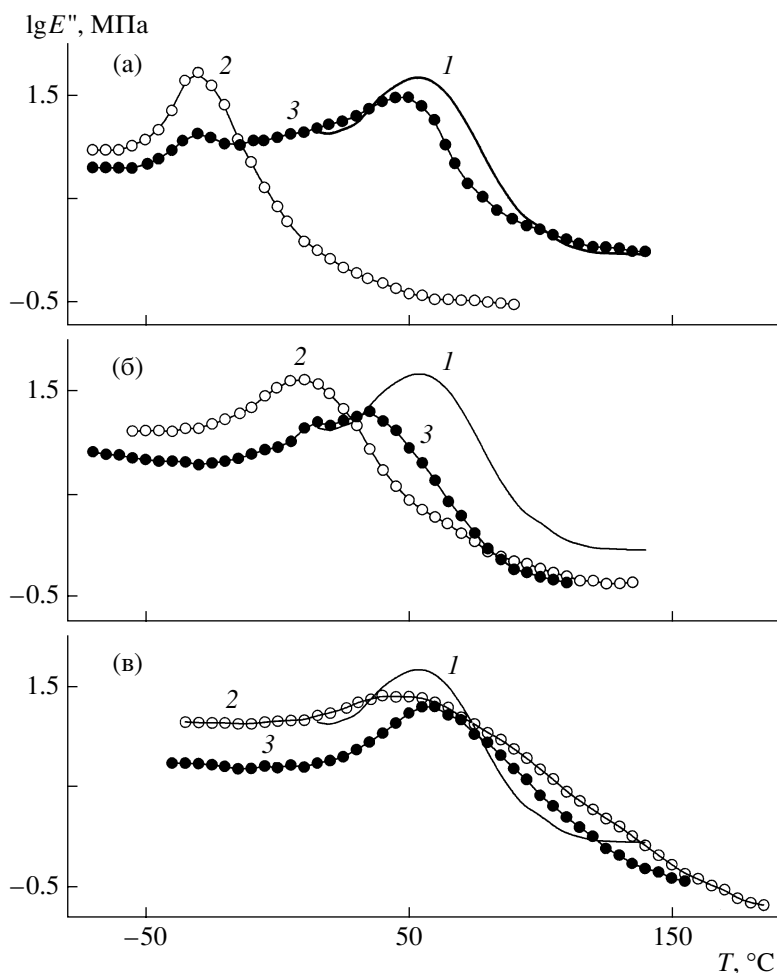


Рис. 3. Температурные зависимости $\lg E''$ для линейного ПБМА (1), сетчатого ПУ (2) с молекулярной массой ПОПГ 2000 (а), 1000 (б), 500 (в) и сформированных на их основе последовательных полу-ВПС (3) ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % (а), ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % (б) и ПУ-500 : ПБМА = 87 : 13 мас. % (в).

ются от единицы для системы с полным фазовым разделением до нуля для системы с одной T_c . Значения α для исследуемых последовательных полу-ВПС приведены в табл. 2. Существенное уменьшение параметра α для полу-ВПС ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. % ($\alpha = 0.04$) по сравнению с соответствующим значением α для ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % ($\alpha = 0.22$) указывает на заметное повышение совместности компонентов в последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА при увеличении плотности сшивки матричной ПУ-сетки.

При использовании ПУ-матрицы с еще более высокой плотностью сшивки (ПУ-500) образуется последовательная полу-ВПС ПУ-500 : ПБМА = 87 : 13 мас. %, для которой характерен один релаксационный переход (рис. 3в, кривая 3). Это может быть вызвано как повышением совместности

в системе, так и образованием в системе фазовых доменов слишком маленьких размеров. Однако близость температур стеклования исходных компонентов (ПУ-500 и ПБМА) не позволяет однозначно интерпретировать причину наличия единственного релаксационного перехода для данной полу-ВПС.

Таким образом, ограничение внутрисеточного пространства в ПУ-матрице, обусловленное изменением ММ полиэфирного блока, приводит к увеличению совместности компонентов в последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА. Однако близость температур стеклования компонентов является серьезным препятствием при идентификации их T_c в случае термодинамической несовместности [19]. Поэтому ДМА-исследования были проведены для полу-ВПС с большим температурным интервалом между T_c индивиду-

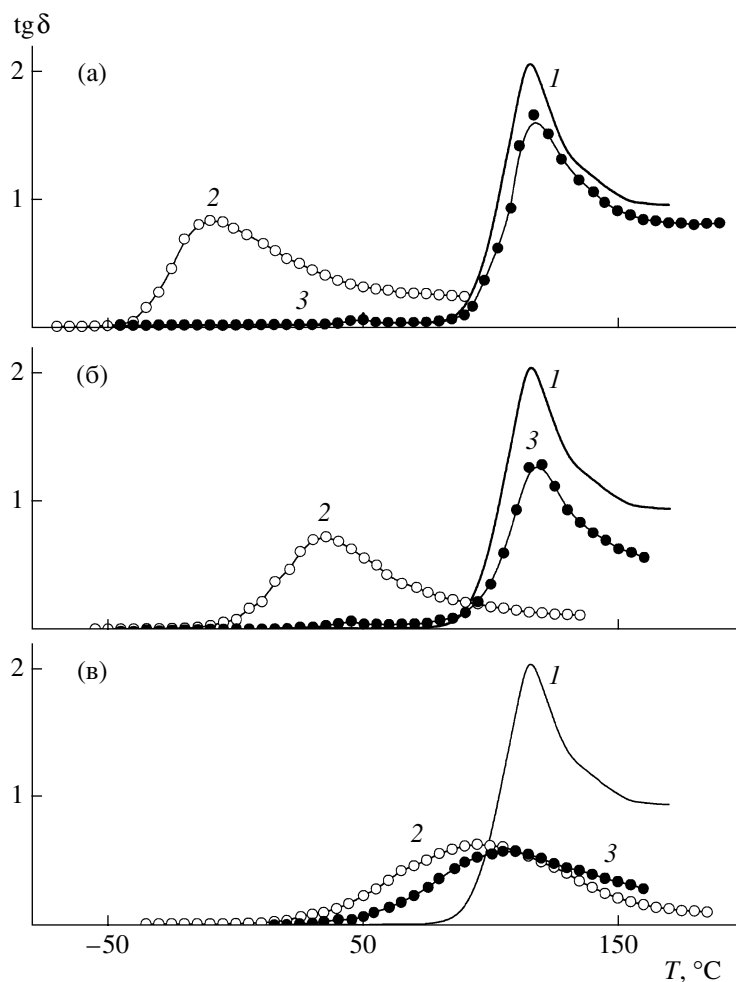


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для линейного ПС (1), сетчатого ПУ (2) с молекулярной массой ПОПГ 2000 (а), 1000 (б), 500 (в) и сформированных на их основе последовательных полу-ВПС (3) ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % (а), ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. % (б) и ПУ-500 : ПС = 76 : 24 мас. % (в).

альных составляющих, а именно, формирующихся на основе тех же ПУ-матриц, но с использованием ПС в качестве линейного полимера. Температура стеклования ПС существенно выше, чем ПБМА.

Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и $\lg E''$ для линейного ПС, ПУ-сеток с различной молекулярной массой ПОПГ и сформированных последовательным способом полу-ВПС ПУ–ПС различного состава приведены соответственно на рис. 4 и 5. Как и для полу-ВПС ПУ–ПБМА, на зависимостях $\text{tg } \delta(T)$ наблюдается один максимум для всех полученных составов ПУ–ПС (рис. 4, кривые 3). Отсутствие релаксационного перехода для фазы, обогащенной ПУ, также может быть связано с сокращением числа релаксационных мод, принимающих участие в стекловании. Поэтому для анализа релаксационного поведения полу-ВПС ПУ–

ПС будет использована температурная зависимость $\lg E''$ (рис. 5).

Наличие двух максимумов на зависимости $\lg E''(T)$ показывает, что последовательные полу-ВПС ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % (рис. 5а) и ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. % (рис. 5б) – это двухфазные системы. Для полу-ВПС обоих составов температура стеклования (по максимуму $\lg E''$) ПС-фазы не отличается от T_c исходного ПС (табл. 2), а T_c обогащенной ПУ-фазы значительно выше T_c исходной ПУ-матрицы (табл. 1 и 2). Последнее свидетельствует о существенном ограничении подвижности ПУ-составляющей в этих системах.

Однако, как и для полу-ВПС ПУ–ПБМА, увеличение плотности сшивки ПУ-матрицы приводит к повышению совместимости компонентов в последовательных полу-ВПС ПУ–ПС. На это

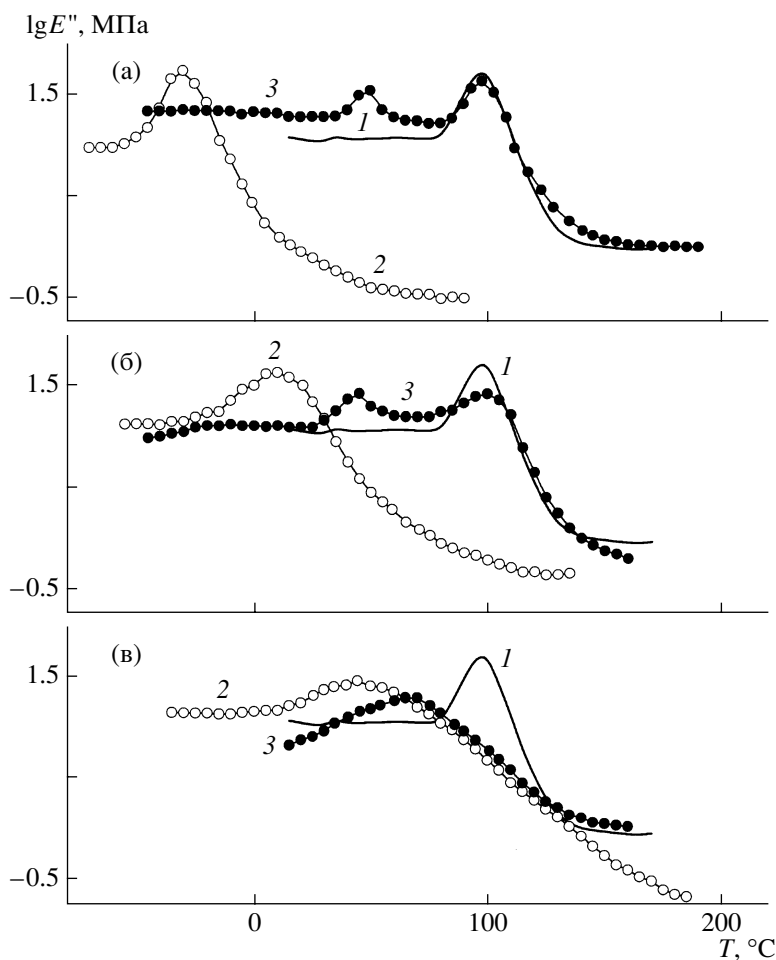


Рис. 5. Температурные зависимости $\lg E''$ для линейного ПС (1), сетчатого ПУ (2) с молекулярной массой ПОПГ 2000 (а), 1000 (б), 500 (в) и сформированных на их основе последовательных полу-ВПС (3) ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % (а), ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. % (б) и ПУ-500 : ПС = 76 : 24 мас. % (в).

указывает снижение α с 0.34 для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % до 0.2 для ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. %. Дальнейшее уменьшение внутри-сеточного пространства в ПУ-матрице приводит к появлению на зависимости $\lg E''(T)$ вместо двух максимумов одного широкого релаксационного перехода для полу-ВПС ПУ-500 : ПС состава 76 : 24 мас. % (рис. 5в, кривая 3). И независимо от способа определения T_c (по $\lg E''_{\max}$ или $\text{tg} \delta_{\max}$) температура стеклования этого перехода находится четко посередине между T_c исходных компонентов (табл. 1 и 2). Наличие единственной T_c , зависящей от соотношения компонентов, может указывать на образование либо термодинамически совместимой однофазной системы, либо на то, что система двухфазная, но размеры образующихся доменов слишком малы.

На рис. 6 приведена зависимость α от M_c матричной ПУ-сетки для последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА (кривая 1) и ПУ-ПС (кривая 2).

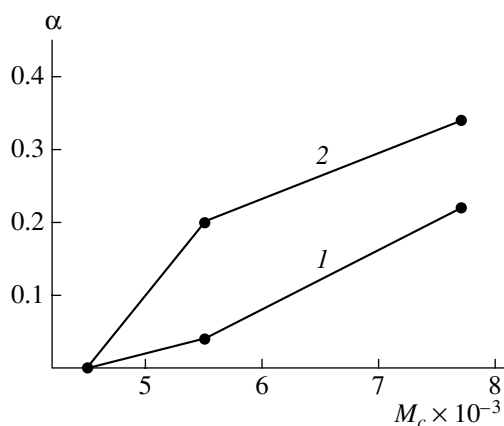


Рис. 6. Температурные зависимости степени сегрегации от M_c матричной ПУ-сетки для последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА (1) и ПУ-ПС (2).

Из рис. 6 и табл. 2 следует, что полу-ВПС на основе матриц ПУ-2000 и ПУ-1000, линейной составляющей которых является ПС, отличаются более высоким уровнем гетерогенности по сравнению с полу-ВПС на основе соответствующих ПУ-матриц и ПБМА. Естественно, что уровень совместимости компонентов в последовательных полу-ВПС зависит также от природы полимеризующегося в ПУ-матрице мономера.

Как было показано выше, в последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА и ПУ-ПС, сформированных на основе полимерных матриц ПУ-2000 и ПУ-1000, реализуется высокий уровень совместимости компонентов. На это указывают низкие значения степени сегрегации (табл. 2), однако они представляют собой двухфазные системы. Состав фаз для данных полу-ВПС можно рассчитать, используя уравнение Фокса для совместимых систем:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{w_1}{T_{c1}} + \frac{w_2}{T_{c2}},$$

где T_c – температура стеклования выделившейся фазы, T_{c1} и T_{c2} – температура стеклования индивидуальных компонентов 1 и 2, а w_1 и w_2 – массовая доля компонентов 1 и 2.

Значения w_1 и w_2 приведены в табл. 2. В полу-ВПС ПУ-2000 : ПБМА = 35 : 65 мас. % каждая из выделившихся фаз практически не содержит другого компонента, а в полу-ВПС ПУ-1000 : ПБМА = 59 : 41 мас. %, при формировании которой полимеризация БМА происходит в более ограниченном пространстве, каждая из фаз обогащена другим компонентом. Однако массовая доля ПУ в фазе ПБМА (0.4) значительно выше, чем доля ПБМА в фазе ПУ (0.1).

Совершенно иная тенденция наблюдается для последовательных полу-ВПС ПУ-ПС. Расчеты показывают, что для обеих полу-ВПС (ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 мас. % и ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 мас. %) выделившаяся ПС-фаза не обогащена ПУ, но при этом массовая доля ПС в ПУ-фазе очень велика (0.71 и 0.45) и зависит от содержания ПС в полу-ВПС. Доля ПС в фазе ПУ уменьшается при снижении его содержания в полу-ВПС (табл. 2).

Полученные результаты позволяют предположить, что если в процессе формирования последовательных полу-ВПС происходит микрофазовое разделение, степень сегрегации и состав выделившихся фаз зависят не только от объема

внутрисеточного пространства для полимеризации мономера, но и от природы мономера. Возможно, это связано с тем, что от природы мономера зависит как состав образующейся полу-ВПС, так и кинетические закономерности его полимеризации в набухшей матрице. Установлено, что при последовательном способе получения величина M_c исходной ПУ-сетки влияет на кинетику образования линейных компонентов (ПБМА, ПС) в составе полу-ВПС и на их ММР [23]. Ранее было показано, что для одновременных ВПС кинетические параметры определяют как конверсию мономеров, при которой начинается фазовое разделение, так и степень сегрегации компонентов [6, 7]. Такой же эффект может определять условия фазового разделения в последовательных полу-ВПС и тем самым существенно влиять на состав выделившихся фаз в процессе их формирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение релаксационного поведения последовательных полу-ВПС ПУ-ПБМА и ПУ-ПС показало, что степень фазового разделения в системе может изменяться при варьировании внутрисеточного пространства в ПУ-матрице путем изменения ММ полиэфирного блока. При невысокой плотности шивки ПУ-матрицы ее внутрисеточный объем может быть достаточен для того, чтобы в процессе полимеризации мономера в системе происходило фазовое разделение и она оставалась двухфазной с определенной степенью сегрегации компонентов. Для такой полимерной системы характерно наличие двух релаксационных переходов.

Ограничение внутрисеточного пространства для полимеризации мономера приводит к уменьшению степени сегрегации, т.е. к повышению вынужденной совместимости компонентов, обусловленному увеличением топологических зацеплений как между растущими цепями полимеризующегося мономера, так и между ними и макроцепями полимерной матрицы. При этом образуется топологическая сетка зацеплений, наличие которой изменяет кинетику полимеризации мономера [23] и, вероятно, тормозит микрофазовое разделение. Внутрисеточное пространство может быть ограничено настолько, что растущие цепи мономера будут проникать сквозь полимерную матрицу, образуя либо гомогенную полимерную систему, либо систему, имеющую

слишком маленький размер фазовых доменов. Для такой последовательной полу-ВПС характерно проявление одного релаксационного периода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
2. *Сперлинг Л.* Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.
3. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
4. *Сергеева Л.М., Липатов Ю.С.* // Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2. С. 137.
5. *Lipatov Yu.S.* Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
6. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T.* // IPNs around the World. Science and Engineering / Ed. by E.S. Kim, L.H. Sperling. New York: Wiley, 1997. P. 72.
7. *Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V.* // Polymer. 1992. V. 33. № 3. P. 610.
8. *Алексеева Т.Т., Грищук С.И., Липатов Ю.С., Бабкина Н.В., Яровая Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1237.
9. *Lipatov Yu.S.* // Polym. Bull. 2007. V. 58. № 1. P. 105.
10. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T., Kosyanchuk L.F., Rosovitsky V.F., Babkina N.V.* // Polymer. 1999. V. 40. № 25. P. 7083.
11. *Бабкина Н.В., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2118.
12. *Nair C.P.R., Francis T., Vijayan T.M., Krishnan K.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 11. P. 2737.
13. *Chenal J.-M., Colombini D., Widmaier J.-M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. № 6. P. 2989.
14. *Duenas J.M.M., Escuriola D.T., Ferrer G.G., Pradas M.M., Ribelles J.L.G., Pissis P., Kyritsis A.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 5525.
15. *Sanchez M.S., Ferrer G.G., Cabanilles C.T., Duenas J.M.M., Pradas M.M., Ribelles J.L.G.* // Polymer. 2001. V. 42. № 15. P. 10071.
16. *Li B.Y., Zhang D.H., Wang P.S.* // Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by D. Klemperer, K. Frisch. Lancaster: Technomic, 1994. V. 1. P. 203.
17. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 10. С. 1025.
18. Полимерные смеси / Под. ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981.
19. *Росовицкий В.Ф., Липатов Ю.С.* // Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2. С. 229.
20. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и их композиций. М.: Химия, 1978.
21. *Росовицкий В.Ф., Липатов Ю.С.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 910.
22. *Chiou B.-S., Shoen P.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 1. P. 212.
23. *Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Протасеня Л.А., Дударенко Г.В., Грищук С.И.* // Вопр. химии и хим. технологии. 2006. № 6. С. 108.

Effect of Spatial Constraints during Polymerization on Phase Separation in Sequential Semi-interpenetrating Polymer Networks

N. V. Babkina, **Yu. S. Lipatov**, T. T. Alekseeva, L. A. Sorochinskaya, and Yu. I. Datsyuk

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

e-mail: todos@ukrpack.net

Abstract—The viscoelastic properties of sequential semi-interpenetrating polymer networks prepared via the swelling of network polyurethane in different monomers (butyl methacrylate, styrene) followed by their polymerization in the polyurethane matrix were studied by means of dynamic mechanical analysis. It was found that the relaxation behavior of the test systems and the degree of aggregation of the components depends on M_c of the polyurethane matrix because of a change in the molecular mass of the polymer block. The compatibility of the components in sequential semi-interpenetrating polymer networks substantially increases when the network inner space in the polyurethane matrix increases.

УДК 541.64:546.284

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ЧАСТИЦ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

© 2008 г. А. И. Барабанова*, П. Л. Шевнин**, Т. А. Пряхина*,
К. А. Бычко*, В. В. Казанцева*, Б. Г. Завин*, Я. С. Выгодский*,
А. А. Аскадский*, О. Е. Филиппова**, А. Р. Хохлов**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.

Принята в печать 30.11.2007 г.

Исследована реакция отверждения эпоксидной смолы (диэпоксида тетрагидробензилового эфира тетрагидробензойной кислоты) в присутствии наночастиц двуокиси кремния, модифицированных ангидридом 3-(триэтоксисил)пропилянтарной кислоты. Найдены оптимальные условия для получения оптически прозрачных полимерных нанокompозитов с повышенными на 50–70°C значениями температуры стеклования по сравнению с температурой стеклования синтезированной при тех же условиях ненаполненной эпоксидной смолы (100°C).

ВВЕДЕНИЕ

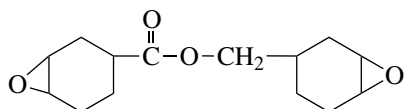
Для различных технологических приложений механические и температурные характеристики полимерных систем обычно улучшают добавлением неорганического наполнителя. Если размер частиц неорганического наполнителя находится в нанодиапазоне, полученные материалы называют полимерными нанокompозитами (ПНК). Частицы наполнителя нанометрового размера, равномерно распределенные в матрице полимера-носителя, обеспечивают исключительно большую площадь межфазной поверхности между наночастицами и полимером-носителем. Такая обширная внутренняя межфазная поверхность и наноскопические расстояния между наночастицами коренным образом отличают ПНК от традиционных композитов и наполненных пластиков [1, 2]. Благодаря наноразмерной структуре ПНК новое сочетание свойств обуславливает возможность создания новых материалов, в частности полимерных материалов с высокой прозрачностью, термостойкостью и стабильностью пространственных размеров, которые являются чрезвычайно перспективными для таких областей, как оптика и электроника. В частности, благодаря введению наночастиц в полимерные матрицы для

ЖК-дисплеев становится возможным использование дешевых эпоксидных полимеров, обладающих ценными технологическими свойствами (великолепной адгезией к различным поверхностям, химической стойкостью, прозрачностью и т.д.), но имеющих зачастую недостаточно высокие термические свойства (например, низкие значения температуры стеклования T_c , высокие коэффициенты теплового расширения). В литературе есть сведения о том, что термические свойства эпоксидных полимеров могут быть улучшены введением в полимерную матрицу наночастиц SiO_2 с модифицированной поверхностью [3–10]. Однако в большинстве случаев это улучшение не слишком велико. Например, при отверждении циклоалифатических и(или) ароматических эпоксидных смол в присутствии 10–70 мас. % наночастиц SiO_2 с привитыми на поверхность фенильными группами, промотирующими диполь-дипольное взаимодействие между наночастицами и полимерной матрицей, были получены нанокompозиты, T_c которых существенно не увеличивается при сохранении хорошей прозрачности [3–8]. Прививка на поверхность наночастиц SiO_2 функциональных групп, способных химически взаимодействовать с компонентами эпоксидной матрицы, например эпоксидных, аминных или изоцианатных групп, позволяет увеличить T_c лишь на

E-mail: barabanova@polly.phys.msu.ru (Барабанова Анна Ивановна).

10–20°C по сравнению с T_c ненаполненного полимера [9, 10].

Цель настоящего исследования состоит в получении прозрачного нанокompозитного материала на основе эпоксидной смолы (диэпоксида тетрагидробензильного эфира тетрагидробензойной кислоты) (**ЭБКБЭ**)



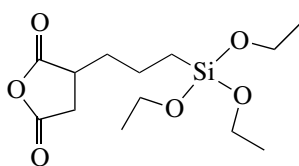
и наночастиц SiO_2 с повышенными значениями температуры стеклования по сравнению с “ненаполненным” полимерным материалом.

Наночастицы неорганического наполнителя способны увеличивать температуру стеклования полимерной матрицы в результате затруднения сегментальной подвижности полимера. Можно предположить, что наиболее сильное взаимодействие между органическим и неорганическим компонентами происходит при ковалентном связывании наполнителя с полимерной матрицей. Поэтому поверхность наночастиц в настоящей работе была модифицирована прививкой на их поверхность ангидридных групп, способных отверждать эпоксидную смолу. Модифицированные наночастицы SiO_2 с привитыми ангидридными группами выполняют фактически роль полифункционального отвердителя эпоксидной смолы, что должно приводить к образованию высокосшитых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификация поверхности наночастиц SiO_2

В работе использовали наночастицы диоксида кремния фирмы “Nissan Chemical Corporation” в форме 30%-ной коллоидной дисперсии в изопропиловом спирте (торговая марка **IPA-ST**) и в метилэтилкетоне (**МЕК-ST-MS**). Размер частиц, по данным производителя, находится в диапазоне 10–15 нм (**IPA-ST**) и 17–23 нм (**МЕК-ST-MS**). В качестве модификатора поверхности наночастиц использовали ангидрид 3-(триэтоксисилил)пропиантарной кислоты (**ЭСПЯК**), 94%, фирмы “ABCR GmbH & Co. KG” без предварительной очистки:



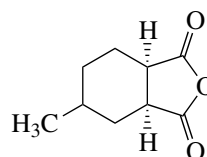
Модификацию поверхности наночастиц SiO_2 проводили следующим образом. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали рассчитанное количество ангидрида-модификатора и 30%-ной коллоидной дисперсии наночастиц SiO_2 в органическом растворителе. Смесь разбавляли добавлением органического растворителя до концентрации наночастиц SiO_2 , равной 10 мас. %, и нагревали при перемешивании в течение 3.5 ч при 65–70°C. Полученную коллоидную дисперсию модифицированных наночастиц хранили для дальнейшего использования при 4°C.

Степень модификации наночастиц оценивали методом спектроскопии ЯМР ^1H . Спектры ЯМР ^1H реакционных смесей записывали на спектрометре “Bruker AM-300” при комнатной температуре. Растворителем служил C_6D_6 .

Размер частиц в коллоидном растворе определяли методом динамического светорассеяния на гониометре ALV DLS/SLS-SP 5022F с помощью коррелятора ALV 5000/E. Измерения проводили при комнатной температуре при $\lambda = 632.8$ нм (He-Ne-лазер). Для обработки спектров применяли метод CONTIN. Предполагая, что частицы ведут себя как жесткие сферы в разбавленном растворе, с помощью формулы Стокса–Эйнштейна получали функцию распределения радиуса частиц.

Получение нанокompозитов на основе эпоксидной смолы и наночастиц SiO_2

В качестве мономеров для синтеза эпоксидной смолы использовали **ЭБКБЭ** фирмы “Aldrich” и гексагидро-4-метилфталевый ангидрид (**ГМФА**), 98%, фирмы “Acros Organics”, без предварительной очистки:



Пленки эпоксидной смолы и нанокompозитов готовили поливом смесей **ЭБКБЭ** и модифицированных наночастиц SiO_2 различного состава на стекло размером 70 × 70 мм с гидрофобизированной поверхностью, установленное на горизонтальную пластину в сушильном шкафу Binder. Температуру постепенно (5–6 град/мин) повышали до 80°C, и выдерживали пленки при этой температуре в течение 2 ч до полного удаления растворителя. За содержанием растворителя (изо-

пропилового спирта) в реакционной массе следили методом спектроскопии ЯМР ^1H по сигналу группы OH при 5.2 м.д. Данные спектроскопии ЯМР ^1H , а также результаты гравиметрического анализа показали, что нагревание при 80°C в течение 2 ч обеспечивает полное удаление растворителя из реакционной смеси. При испарении растворителя в спектрах ЯМР ^1H и ИК эпоксидной смолы новые сигналы не появляются. Это указывает на то, что при данных условиях изопропиловый спирт не реагирует с оксирановым циклом эпоксида. Полученные твердые пленки отверждали при 150 или 180°C в течение 2, 4 и 11.5 ч.

Количественную оценку глубины отверждения эпоксидного компонента проводили по результатам экстракции кипящим ацетоном в аппарате Сокслета в течение не менее 72 ч.

Состав полученных композитов определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Magna-75” (“Nicolet”, США) с разрешением 2 см^{-1} , число сканирований составляло 128. Сухие образцы готовили в виде таблеток с высушенным KBr , жидкие образцы снимали между пластинами NaCl .

Термические свойства

Термомеханические кривые отвержденной эпоксидной смолы и нанокомпозитов измеряли при постоянной приложенной нагрузке 100 г и скорости нагревания 2 град/мин.

Морфологию нанокомпозитов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) с помощью микроскопа LEO912 AB OMEGA. Ультратонкие срезы толщиной 100–200 нм готовили с помощью алмазного ножа на ультратоме “Ultracut” (Австрия) со скоростью 1 мм/с. Срезы пленок с линейным размером порядка 0.1 мм наносили на медную сетку (200 меш) с углеродным покрытием.

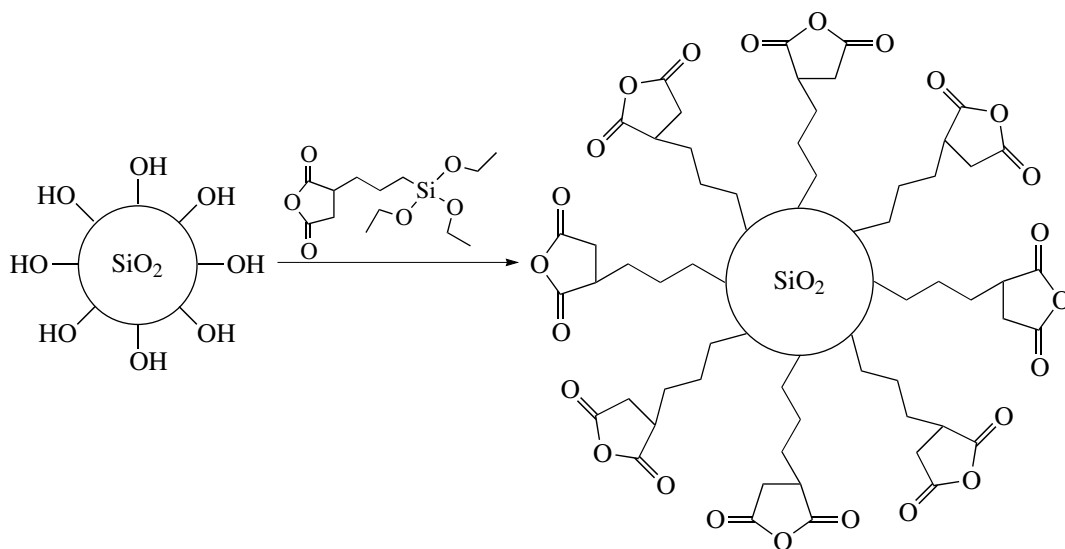
Прозрачность пленок из эпоксидной смолы и нанокомпозитов

Спектры пропускания пленок из ненаполненной эпоксидной смолы и нанокомпозитов записывали на УФ-спектрофотометре “Hewlett Packard HP 8452A” в диапазоне длины волн 400–800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полифункционального отвердителя. Модификация поверхности наночастиц SiO_2

Модификацию поверхности наночастиц SiO_2 , в результате которой образуется полифункциональный отвердитель, проводили путем взаимодействия поверхностных силанольных групп Si-OH наночастиц с этокси группами ЭСПЯК. Количество силанольных групп на поверхности наночастиц, определенное методом потенциометрического титрования избытка гидроксида натрия, оставшегося после взаимодействия гидроксида с поверхностными группами SiOH при перемешивании в течение суток [11], составляло 0.55–0.57 ммоль/1 г SiO_2 (для МЕК-ST-MS). Ниже приведена схема реакции модификации поверхности наночастиц SiO_2 .



За реакцией следили методом ИК-спектроскопии по появлению в спектре наночастиц SiO₂ сигналов CH₃O-, -C=O и -COOH- функциональных группировок ангидрида-модификатора при 2938–2863, 1864 и 1776, 1731 см⁻¹ соответственно. В ряде образцов отмечено появление сигнала карбоксильной группы (при 1716 см⁻¹) и уменьшение интенсивности сигналов ангидридных групп (при 1864 и 1731 см⁻¹), что свидетельствует о частичном гидролизе ангидридных групп в процессе реакции модификации вследствие присутствия небольшого количества воды (<1.0%) в коммерческой коллоидной дисперсии наночастиц IPA-ST.

Количественное определение привитых на поверхность наночастиц SiO₂ ангидридных групп методом спектроскопии ЯМР ¹H проводили двумя способами. Согласно первому, оценивали количество непрореагировавшего ангидрида-модификатора в маточном растворе после выделения порошка модифицированных наночастиц добавлением осадителя (бензол) и последующим центрифугированием, сравнивая интенсивности сигнала -CH₂-Si- пропильной группы ЭСПЯК при δ = 0.6 м.д. и сигнала добавленного в качестве стандарта C₆H₆ с хим. сдвигом при δ = 7.25 м.д. В соответствии со вторым способом концентрацию поверхностных ангидридных групп определяли без предварительного выделения модифицированных частиц из реакционной смеси. Отказ от выделения модифицированных частиц из реакционной смеси позволяет избежать фракционирования частиц по размерам, поэтому полученные значения степени модификации наночастиц предложенным методом являются более надежными, чем при расчете содержания непрореагировавшего ангидрида после выделения сухого порошка модифицированных наночастиц. Для определения степени модификации оценивали содержание непрореагировавшего ангидрида-модификатора в реакционной смеси, сравнивая отношение интегральной интенсивности сигнала связи -CH₂-O-Si≡ этоксигруппы в области 3.8 м.д. к интегральной интенсивности сигнала группы -C(O)CH₂- при 2.9 м.д. в молекуле ангидрида-модификатора. Показано, что при выбранных условиях реакции количество привитых на поверхность наночастиц ангидридных групп составляет 75–80 мас. %.

Методом динамического светорассеяния было установлено, что прививка ангидридных групп на поверхность наночастиц не сопровождается уве-

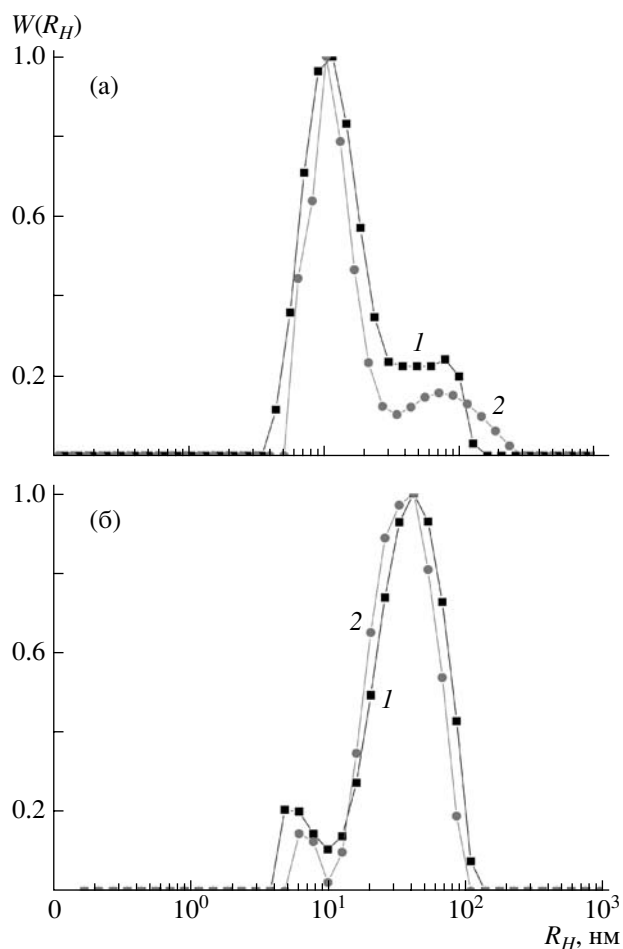


Рис. 1. Распределение по гидродинамическим радиусам R_H для немодифицированных (1) и модифицированных (2) частиц SiO₂ в 0.5%-ной дисперсии в изопропанол (а) и в метилэтилкетоне (б) при угле $\theta = 90^\circ$.

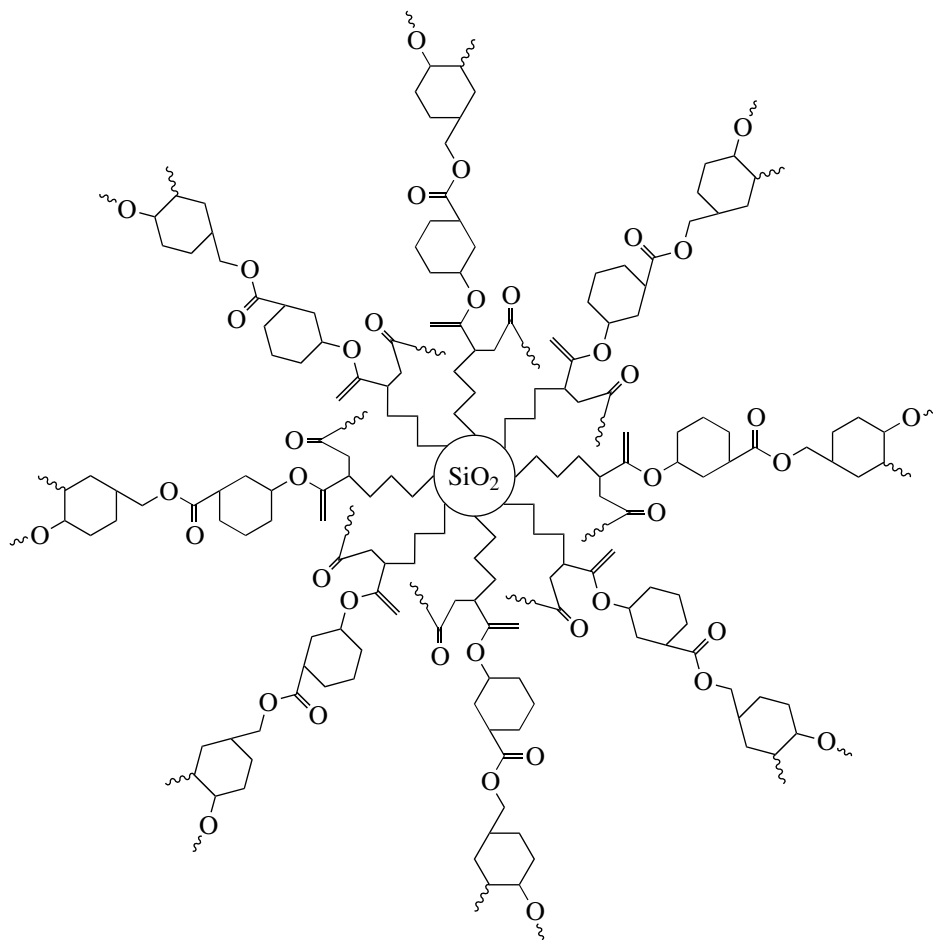
личением их размеров (рис. 1), т.е. не приводит к агрегации наночастиц.

Получение нанокомполитов из ЭБКБЭ и полифункционального отвердителя

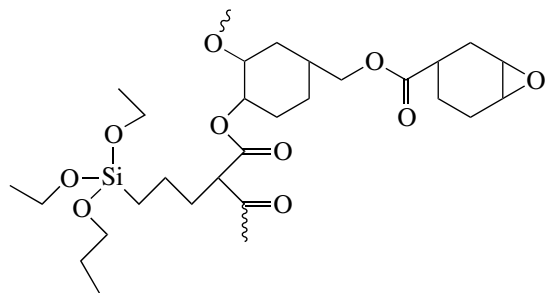
Синтез нанокомполитов на основе тетрафункционального эпоксидного компонента ЭБКБЭ и полифункционального отвердителя (модифицированных наночастиц SiO₂) проводили термическим отверждением по механизму сополиконденсации в отсутствие катализатора. Модифицированные наночастицы SiO₂ использовали без их предварительного выделения из реакционной смеси. Отказ от выделения модифицированных частиц из реакционной смеси позволяет предотвратить необратимую агломерацию наночастиц, которая происходит при их осаждении в виде су-

хого порошка. Поскольку на поверхность наночастиц SiO_2 прививается 75–80% модификатора и в исходных смесях помимо наночастиц с привитыми ангидридными группами присутствует около 20–25 мас. % непрореагировавшего бифункционального ЭСПЯК, при термообработке смеси би- и полифункциональных отвердителей с ЭБКБЭ могут протекать три конкурирующие реакции отверждения: взаимодействие эпоксидных циклов с

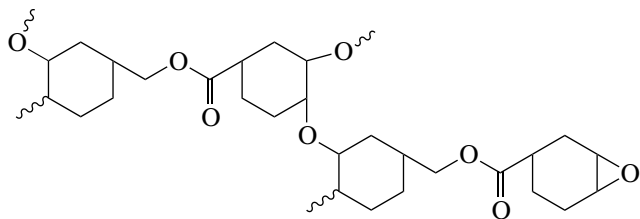
ангидридными группами, привитыми на поверхность наночастиц SiO_2 ; взаимодействие эпоксидных групп с непрореагировавшим ангидридом-модификатором и реакция полимеризации с раскрытием эпоксидных циклов избыточного количества ЭБКБЭ. Реакция между ЭБКБЭ и ангидридными группами, привитыми на поверхность наночастиц, приводит к формированию трехмерной сетки (сложные циклы) со следующей структурой:



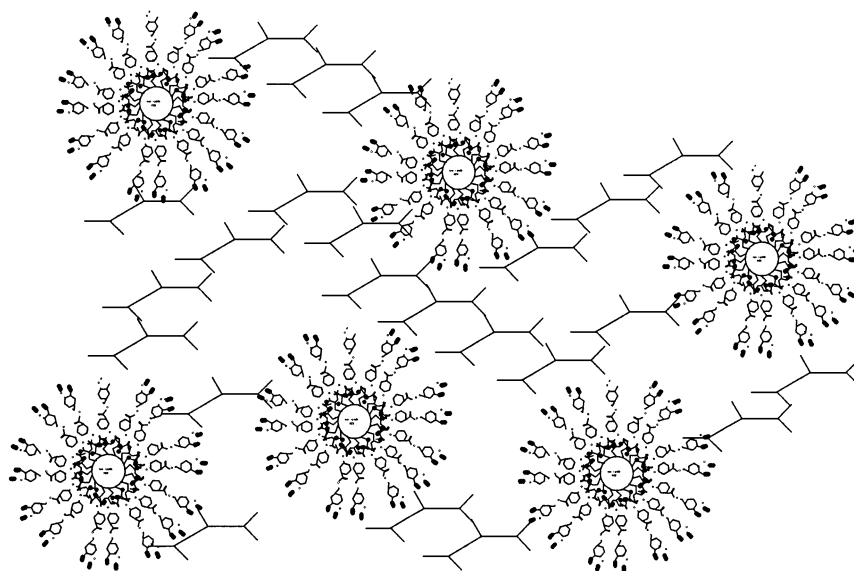
При отверждении эпоксидной смолы непрореагировавшим бифункциональным ангидридом-модификатором химическую структуру разветвленных циклизированных молекул можно представить так:



Анализ ИК-спектров исходных реакционных смесей ЭБКБЭ с полифункциональным отвердителем и образовавшихся нанокомпозитов показал, что в процессе отверждения при 150°C в течение 2 ч происходит уменьшение интенсивности сигнала при 795 см^{-1} (C–H валентные колебания оксиранового цикла) [12–14] и увеличение интенсивности сигнала при 1075 см^{-1} (C–O–C валентные колебания простой эфирной связи), что указывает на протекание реакции гомополимеризации с раскрытием оксирановых циклов эпоксидного мономера и образованием линейных цепей гомополимера ЭБКБЭ:



В итоге вся полимерная система превращается в органо-неорганический нанокompозитный материал, состоящий из линейных цепей и тривиальных циклов, построенных только из двух- и четырех функциональных единиц, а также сложных циклов, содержащих полифункциональные единицы:



Химическая структура фрагмента сетки, содержащей модифицированные ангидридными группами

наночастицы SiO_2 (узлы сетки), соединенные цепями гомополимера ЭБКБЭ, показана ниже.

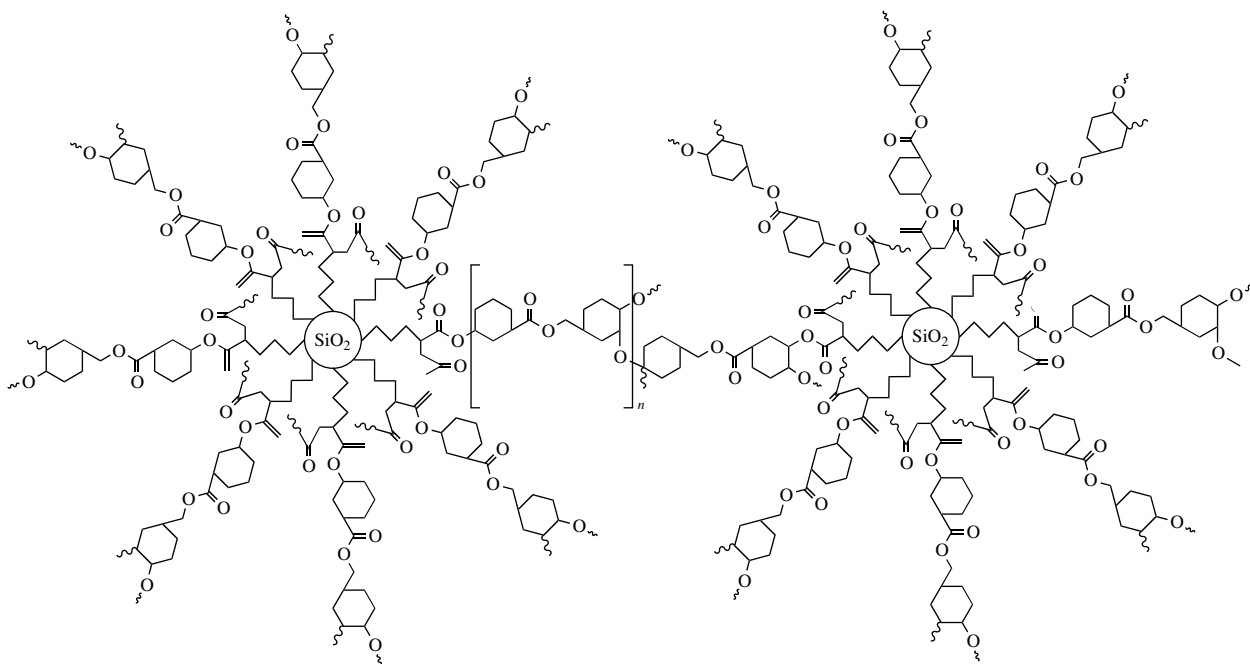


Таблица 1. Условия отверждения и значения T_c (коллоидная дисперсия наночастиц SiO_2 с размером 17–23 нм в метилэтилкетоне (МЕК-ST-MS))

Состав исходной реакционной смеси		Условия реакции отверждения		T_c , °C
[SiO_2], мас. %	мольное соотношение ЭБКБЭ : ЭСПЯК	время, ч	T , °C	
10	1 : 0.07	2	80	50
		2	150	
10	1 : 0.07	2	80	70
		4	150	
10	1 : 0.07	2	80	50
		6	150	
20	1 : 0.12	2	80	170
		4	150	
20	1 : 0.12	2	80	160
		4	150	
20	1 : 0.12	2	80	120
		2	150	
30	1 : 0.18	2	80	60
		4	150	

Примечание. Содержание гель-фракции в первом опыте 94%, в остальных 100%.

С целью определения режима отверждения для получения нанокompозита на основе ЭБКБЭ и наночастиц SiO_2 с максимально высокой температурой стеклования в работе была изучена зависимость глубины превращения мономеров и термических свойств образующихся нанокompозитов от состава исходной реакционной смеси ЭБКБЭ – полифункциональный отвердитель и условий отверждения. Отверждение проводили в изотермическом режиме при 150 и 180°C. Глубину превращения оценивали по результатам экстракции растворимой фракции и по данным ИК-спектроскопии.

В табл. 1 приведены значения T_c нанокompозитов, полученных при различном содержании полифункционального отвердителя. Видно, что T_c сначала заметно увеличивается при повышении концентрации полифункционального отвердителя от 10 до 20 мас. %, а затем падает с ростом содержания отвердителя до 30 мас. %. Повышение T_c обусловлено увеличением количества узлов вшитом полимере. Дальнейшее уменьшение T_c при увеличении концентрации наночастиц можно объяснить следующим образом. Процесс отвер-

ждения происходит в среде дисперсии наночастиц SiO_2 в органической жидкости. При малой концентрации частиц вязкость системы невелика, поэтому скорость и глубина отверждения высокие. С ростом концентрации наполнителя (которое достигается частичным выпариванием органической жидкости) вязкость реакционной системы существенно повышается, что и затрудняет процесс отверждения и приводит к микрофазному расслоению. Таким образом, оптимальное содержание частиц наполнителя для получения сетчатого полимера с максимально возможной T_c составляет 20 мас. %.

Следует заметить, что в процессе отверждения при 150°C реакционная система, состоящая из ЭБКБЭ и 20 мас. % полифункционального отвердителя, переходит в стеклообразное состояние ($T_c = 160\text{--}170^\circ\text{C}$) и доходит практически до 100%-ной конверсии функциональных групп. По данным ИК-спектроскопии, в выбранных условиях реакции происходит полное расхождение ангидридных групп и раскрытие оксирановых циклов эпоксидного компонента. Можно было полагать, что скорость реакции существенно увеличится при повышении температуры реакции выше достигнутой T_c – 160–170°C [15]. В связи с этим отверждение композиции, содержащей ЭБКБЭ и 20 мас. % полифункционального отвердителя, проводили при температуре 180°C, при которой деструкция материала еще не наступает. Однако оказалось, что полученный в этих условиях нанокompозитный материал обладает более низкой температурой стеклования – 120°C. Таким образом, предельная глубина отверждения для ЭБКБЭ и 20 мас. % полифункционального отвердителя может быть достигнута при температуре отверждения, более низкой, чем T_c образующегося нанокompозита. Поскольку реакция при 150°C протекает в стеклообразном состоянии, процесс контролируется диффузией [15]. В диффузионной области реакция между функциональными группами, находящимися в непосредственной близости друг от друга, не испытывает сильных ограничений; взаимодействие между группами, находящимися далеко друг от друга, затруднено или невозможно вообще. В этом случае процесс направлен в сторону образования малых циклов, и, следовательно, в сторону роста связанности структуры [16] и повышения температуры стеклования нанокompозита. Таким образом, пониже-

ние температуры реакции уменьшает средний размер цикла и повышает способность системы к формированию структуры с более высокой T_c .

Следует отметить, что формирование нанокomпозитов на основе ЭБКБЭ и модифицированных наночастиц SiO₂ происходит в микрогетерогенных условиях и при существенном отклонении отношения числа функциональных групп сомономеров от стехиометрического. Полученные в таких условиях нанокomпозиты характеризуются более высокими значениями T_c , чем эпоксидные смолы, отвержденные в присутствии примерно эквивалентного количества ангидрида-модификатора (ЭБКБЭ : ЭСПЯК = 1 : 1.87 мол. %) в жидкофазном режиме при аналогичных условиях (табл. 2).

Лимитирующей стадией реакции в микрогетерогенных двухфазных системах является диффузия низкомолекулярных сомономеров из объема неактивной фазы к поверхности раздела, поэтому действующие концентрации мономеров отличаются от исходных объемных концентраций, и в зоне реакции эквивалентное соотношение мономеров соблюдается [16]. Таким образом, разрушения структуры, являющегося одной из причин пониженных значений T_c , вследствие неэквивалентности реагентов не происходит.

Сравнение глубины отверждения эпоксидного компонента с би- и полифункциональными отвердителями по содержанию гель-фракции в отвержденных композициях (табл. 1 и 2) показывает, что скорость отверждения в присутствии полиотвердителя существенно выше. Можно полагать, что прививка 75–80 мас. % функциональных

Таблица 2. Значения T_c и содержание гель-фракции пленок из эпоксидной смолы и ангидрида-модификатора

Мольное соотношение ЭБКБЭ : ЭСПЯК	Условия отверждения		T_c , °C	Гель-фракция, мас. %
	время, ч	T , °C		
1 : 1.87	2	80	20	90
	4	150		
1 : 1.87	2	80	40	93
	7	150		
1 : 1.87	2	80	60	92
	11.5	150		

ангидридных групп на поверхность SiO₂ и нерастворимость эпоксидного компонента в материале неорганического наполнителя обуславливают поверхностный характер поликонденсации ЭБКБЭ и полиотвердителя: реакционная зона в основном локализована на поверхности раздела или вблизи нее. Для локализации места реакции вблизи (или на) поверхности раздела фаз характерны высокие скорости образования макромолекул вследствие существенного понижения энергии активации скорости реакции отверждения [15, 17].

Морфология нанокomпозитов, полученных при различном содержании полифункционального отвердителя, охарактеризована с помощью ПЭМ. На ПЭМ-изображениях тонких срезов пленок (толщиной 100–200 нм) видно, что наночастицы равномерно распределены в эпоксидной матрице, и их размер в матрице близок к исходному размеру наночастиц (около 17–23 нм) в суспензии (рис. 2). Эти данные указывают на отсутствие агрегации наночастиц в процессе формирования нанокomпозита. Агрегация часто происходит в том случае, когда неорганический наполнитель слабо

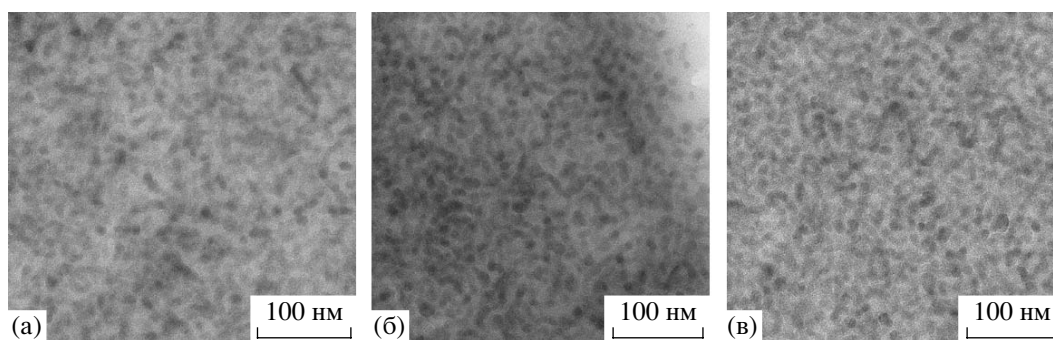


Рис. 2. ПЭМ-изображения нанокomпозитов, полученных отверждением ЭБКБЭ в присутствии 10 (а), 20 (б) и 30 мас. % (в) модифицированных частиц SiO₂.

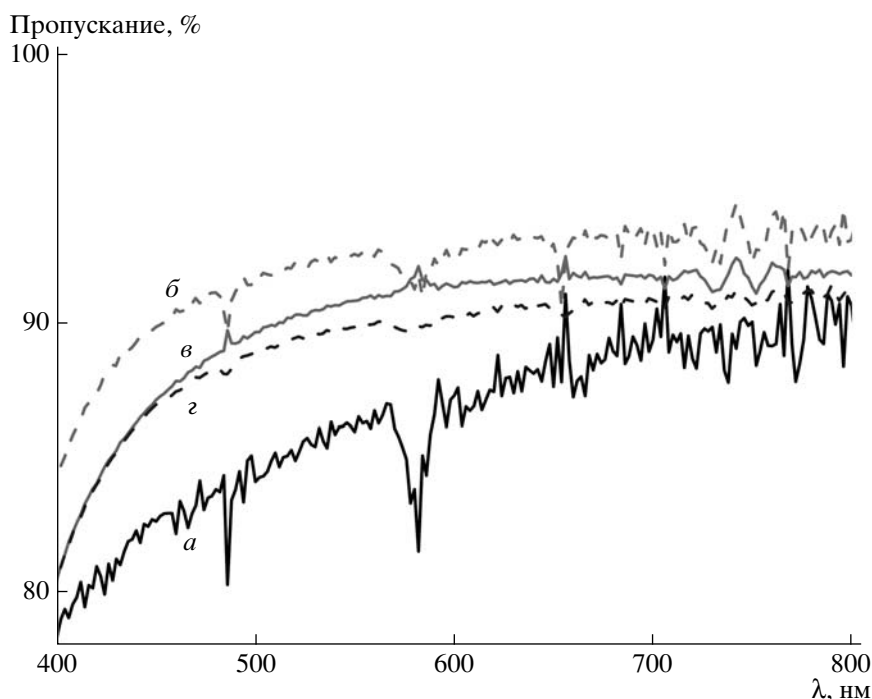


Рис. 3. Спектры пропускания в видимой области для пленок из ненаполненной эпоксидной смолы (*a*) и эпоксидного нанокompозита, содержащего 10 (*б*), 20 (*в*) и 30 мас. % SiO_2 (*г*). Толщина пленок 500 (*a*) и 100 мкм (*б-г*).

связан с компонентами полимерной матрицы, например, за счет диполь-дипольных взаимодействий или водородных связей. В таких дисперсных системах наночастицы неорганического наполнителя обладают большим избытком поверхностной энергии, и, стремясь уменьшить ее, самопроизвольно агрегируют. Поскольку поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности, она может уменьшаться не только за счет сокращения поверхности в результате самопроизвольного агрегирования частиц наполнителя, но и за счет уменьшения поверхностного натяжения благодаря адсорбции других веществ [18]. Хемосорбция ангидридных групп на поверхность частиц SiO_2 и последующее отверждение эпоксидной смолы понижают поверхностное натяжение и тем самым способствуют уменьшению поверхностной энергии частиц SiO_2 . Самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии повышает агрегативную устойчивость системы и позволяет избежать микрофазного расслоения органической и неорганической фаз, характерного для гибридных органо-неорганических нанокompозитов, и

также обеспечивает равномерное распределение наночастиц SiO_2 в полимерной матрице.

Спектры пропускания пленок из ненаполненной эпоксидной смолы и нанокompозитов с различным содержанием модифицированных наночастиц SiO_2 показаны на рис. 3. Видно, что спектры пропускания практически не изменяются при введении в эпоксидную матрицу модифицированных наночастиц SiO_2 и увеличении их содержания до 30 мас. %. Пропускание в диапазоне длины волн 400–500 нм увеличивается от 80 до 90%. В области длины волн 500–800 нм пропускание не меняется и составляет 90%. Таким образом, введение в эпоксидную матрицу 10–30 мас. % модифицированных наночастиц SiO_2 не ухудшает оптических свойств эпоксидных нанокompозитов. Эти результаты соответствуют данным ПЭМ-измерений, демонстрирующим гомогенное распределение наночастиц в объеме эпоксидной матрицы без признаков какой-либо агрегации.

С целью выяснения влияния продолжительности процесса отверждения на T_c опыты проводили при нагревании реакционной смеси ЭБКБЭ с 10 или 20 мас. % полифункционального отвердителя

в течение 2, 4, 6 и 11.5 ч при 150°C (табл. 1 и 3). Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что увеличение продолжительности реакции отверждения от 2 до 4 ч сопровождается ростом T_c нанокomпозитов, очевидно, вследствие повышения содержания гель-фракции в нанокomпозитном материале от 94 до 100 мас. % и уменьшения доли золь-фракции, которая оказывает пластифицирующее действие на сформированный полимер. Более продолжительное нагревание в течение 6 ч приводит к уменьшению температуры стеклования нанокomпозита, что может быть связано с деструкцией полимерной матрицы.

Иная картина наблюдается при отверждении реакционной смеси, в которой содержится 20 мас. % полифункционального отвердителя (рис. 4). Увеличение продолжительности нагревания от 2 до 4 ч сопровождается незначительным уменьшением T_c от 120 до 100°C и ростом величины высокоэластической деформации от 2 до 10%. Дальнейшее повышение времени отверждения от 4 до 11.5 ч приводит к заметному росту T_c : от 120 до 160°C и падению величины высокоэластической деформации от 10 до 5%. Содержание гель-фракции во всех случаях составляет 100 мас. %, а сетка становится более плотной, что подтверждают результаты денсиметрии нанокomпозитов, получен-

Таблица 3. Значения T_c и плотности нанокomпозитов, отвержденных при 150°C (концентрация модифицированных наночастиц SiO₂ в изопропиловом спирте IPA-ST 20 мас. %)

Мольное соотношение ЭБКБЭ : ЭСПЯК	Условия отверждения		T_c , °C	Плотность, г/см ³
	время, ч	T , °C		
1 : 0.12	2	80	120	1.302
	2	150		
1 : 0.12	2	80	100	1.308
	4	150		
1 : 0.12	2	80	160	1.312
	11.5	150		

ных при разной продолжительности отверждения (табл. 3). Такие результаты можно объяснить пластифицирующим действием эпоксидного гомополимера. На ранних стадиях процесса отверждения одновременно происходит как реакция поликонденсации ЭБКБЭ и полиотвердителя, так и гомополимеризация ЭБКБЭ с раскрытием оксиранового цикла. Очевидно, в результате реакции гомополимеризации наблюдается не только последовательное присоединение звеньев ЭБКБЭ к частицам SiO₂, но и формирование не связанных с частицами SiO₂ “свободных” гомополимеров эпоксидной смолы в межузловом про-

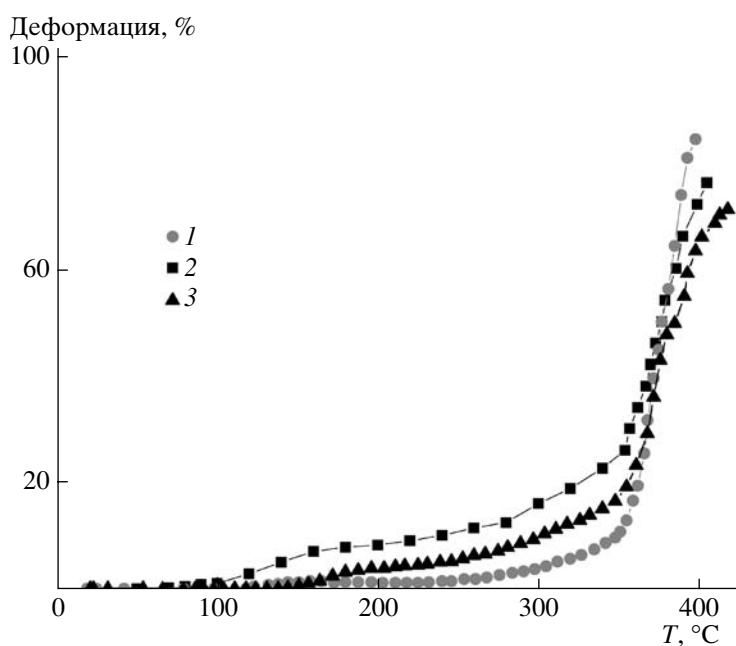


Рис. 4. Термомеханические кривые нанокomпозитов, полученных отверждением ЭБКБЭ и 20 мас. % модифицированных наночастиц SiO₂ при 150°C в течение 2 (1), 4 (2) и 11.5 ч (3).

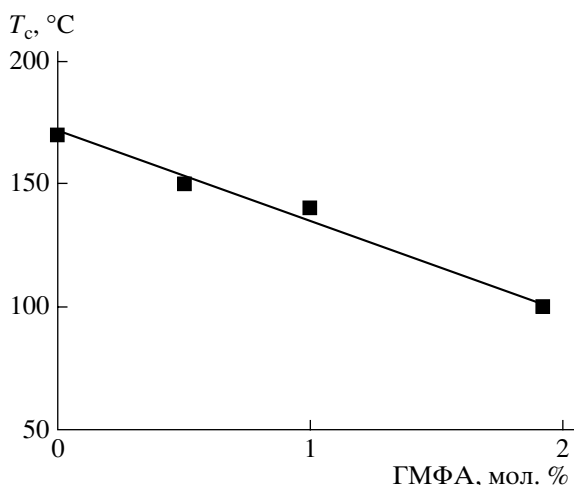


Рис. 5. Зависимость T_c нанокompозитов от содержания ГМФА в исходной реакционной смеси. Концентрация модифицированных наночастиц SiO_2 20 мас. %.

странстве. Такие “свободные” гомополимеры могут обладать пластифицирующим действием по отношению к эпоксидной сетке и приводить к уменьшению T_c и росту остаточной высокоэластической деформации в результате ослабления внутримолекулярных и межмолекулярных связей [19]. При увеличении продолжительности отверждения с 2 до 4 ч и по мере повышения концентрации “свободных” эпоксидных гомополимеров происходит наблюдаемое увеличение высокоэластической деформации и понижение T_c . Повышение T_c и уменьшение величины высокоэластиче-

ской деформации с ростом времени отверждения от 4 до 11.5 ч обусловлено, вероятно, понижением пластифицирующего действия эпоксидного гомополимера с увеличением ММ [19].

Таким образом, условия получения сеток со стабильной и наиболее совершенной структурой определяются составом реакционной смеси. Чем выше концентрация полифункционального отвердителя, тем дольше нужно нагревать реакционную массу для получения сетчатого полимера с максимально возможной температурой стеклования.

Получение нанокompозитов из ЭБКБЭ и полифункционального отвердителя в присутствии ГМФА

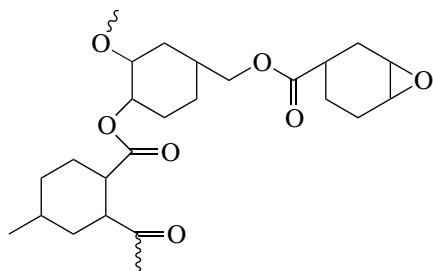
Как было показано в предыдущем разделе, наибольшая величина температуры стеклования наблюдается при концентрации модифицированных наночастиц SiO_2 , равной 20 мас. %. При таком содержании модифицированных частиц в реакционной смеси суммарное содержание ангидридных групп полифункционального отвердителя и свободного ЭСПЯК составляет лишь 0.12 мол. % (относительно ЭБКБЭ), что на порядок меньше, чем необходимо для эквимольности ангидридных и эпоксидных функциональных групп в системе. Поскольку при большем содержании модифицированных частиц термические свойства ухудшаются (табл. 3), для приближения соотношения ангидридных и эпоксидных групп к стехиометриче-

Таблица 4. Значения T_c и содержание гель-фракции нанокompозитов, отвержденных ГМФА (концентрация модифицированных наночастиц SiO_2 в изопропиловом спирте IPA-ST 20 мас. % (по отношению к ЭБКБЭ))

Состав исходной реакционной смеси		Условия отверждения		T_c , °C	Гель-фракция, мас. %
мольное соотношение ЭБКБЭ : ГМФА	$[\text{SiO}_2]^*$, мас. %	время, ч	T , °C		
1 : 1.88	0	2	80	100	97
		11.5	150		
1 : 1.92	8	2	80	100	–
		11.5	150		
1 : 1	11	2	80	140	95
		11.5	150		
1 : 0.5	13	2	80	150	100
		11.5	150		
1 : 0	20	2	80	160	100
		11.5	150		

* Содержание SiO_2 в общей массе реакционной смеси.

скому (1 : 2) для отверждения ЭБКБЭ наряду с полифункциональным отвердителем (модифицированными наночастицами SiO_2) использовали и бифункциональный отвердитель ГМФА. В результате отверждения ЭБКБЭ бифункциональным отвердителем ГМФА образуется эпоксидная смола со следующей структурой:



В экспериментах со смесью отвердителей поддерживали постоянное содержание модифицированных наночастиц и меняли содержание ГМФА. Из приведенных на рис. 5 данных видно, что с ростом содержания ГМФА в смеси от 0 до 1.92 мол. % температура стеклования нанокмпозитов линейно уменьшается от 160–170 до 100°C. При увеличении количества ГМФА в смеси от 0.5 до 1.92 мол. % содержание полифункционального отвердителя (модифицированных частиц SiO_2) по отношению к эпоксидному компоненту не меняется и составляет 20 мас. %, но уменьшается по отношению к общей массе компонентов реакции от 20 до 8 мас. % (табл. 3). Зависимость температуры стеклования нанокмпозитов от содержания модифицированных наночастиц SiO_2 (в пересчете на общую массу компонентов реакции) представлена на рис. 6. Как видно, значения T_c нанокмпозитов практически линейно увеличиваются при изменении количества наночастиц SiO_2 от 0 до 20 мас. %, что не противоречит приведенным выше результатам. По-видимому, при выбранных условиях реакции поликонденсации образование узлов трехмерной сетки (или сложных циклов) в основном происходит при участии полифункционального отвердителя, а бифункциональный отвердитель ГМФА участвует в формировании межузловых фрагментов (линейные цепи и тривиальные циклы [15]), соединяющих эти узлы, или в образовании петель (реакция моноциклизации), приводящих к разрыхлению структуры сетки. Уменьшение концентрации узлов сетки, а также возможное разрыхление структу-

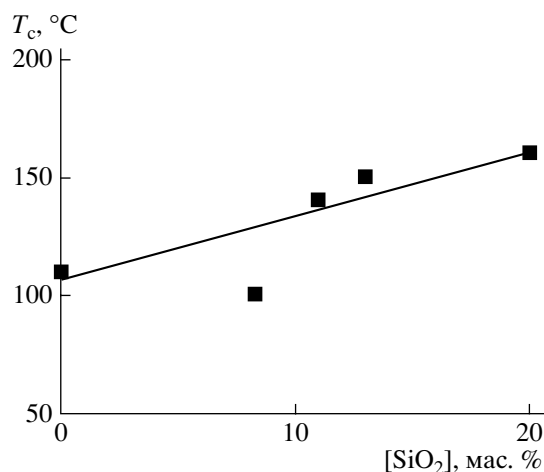


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования нанокмпозитов от содержания модифицированных наночастиц SiO_2 .

ры и вызывают понижение температуры стеклования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определен оптимальный режим получения нанокмпозитов на основе эпоксидной смолы и полифункционального отвердителя (модифицированных частиц SiO_2) с максимально улучшенными термическими свойствами.

1. Введение 20 мас. % модифицированных наночастиц SiO_2 в полимерную матрицу. При большем содержании частиц, вероятно, структура сетки разрыхляется или происходит микрофазное расслоение системы.

2. Температура реакции ниже T_c нанокмпозита. Диффузионный режим реакции способствует образованию малых циклов и формированию более совершенной сетки.

3. Продолжительность отверждения не менее 4 ч. Нагревание в течение 2 ч не приводит к образованию стабильной сетки.

Таким образом, в оптимизированных условиях удалось получить оптически прозрачный нанокмпозит с более высокой температурой стеклования (160–170°C), чем у полученной при тех же условиях ненаполненной эпоксидной смолы (100°C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novak B.M. // Adv. Mater. 1993. V. 5. № 6. P. 422.
2. Sperling L.H. // Interpenetrating Polymer Networks. Adv. Chem. Ser. ACS Books. Washington, DC, 1994. V. 239.
3. Rubinsztajn S., Haitko D. // Patent publication application. Publ. № US2005/0008865A1 USA. 2005.
4. Rubinsztajn S., Tonapi S., Gibson III D.A., Campbell J.R., Prabhakumar A., Mills R.C. // Patent publication application. Publ. № US2005/0049352A1 USA. 2005.
5. Woo W.K., Rubinsztajn S., Campbell J.R., Schattenmann F.J., Tonapi S.S., Prabhakumar A. // Patent publication application. Publ. № 2005/0048291 USA. 2005.
6. Campbell J.R., Rubinsztajn S., Schattenmann F.J., Tonapi S.S., Prabhakumar A., Woo W.K., Anostario J.M., Sherman D.M. // Patent publication application. Publ. № 2005/0181214 USA. 2005.
7. Campbell J.R., Rubinsztajn S., Gibson III D.A., Tonapi S.S., Mills R.C., Prabhakumar A. // Patent publication application. Publ. № 2005/170188 USA. 2005.
8. Crivello J.V., Mao Z. // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 7. P. 1562.
9. Kang S., Hong S.I., Choe C.R., Park M., Rim S., Kim J. // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 879.
10. Zhang M.Q., Rong M.Z., Yu S.L., Wetzel B., Friedrich K. // Wear. 2002. V. 253. № 9–10. P. 1086.
11. Yuaga S., Okabayashi M., Ohno H., Suzuki K., Kusumoto K. // Pat. 4764497 USA. 1988.
12. Decker C., Moussa K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 12. P. 3429.
13. Crivello J.V., Varlemann U. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 14. P. 2473.
14. Yan S., Chen J.S., Korner H., Breiner T., Ober C.K., Poliks M.D. // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 6. P. 1475.
15. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М.: Наука, 1979.
16. Тополкараев В.А., Ошмян В.Г., Берлин Ал.Ал. // Докл АН СССР. 1975. Т. 225. № 5. С. 1124.
17. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966.
18. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989.
19. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации. М.: Химия, 1982.

Nanocomposites Based on Epoxy Resin and Silicon Dioxide Particles

A. I. Barabanova^a, P. L. Shevnin^b, T. A. Pryakhina^a, K. A. Bychko^a,
V. V. Kazantseva^a, B. G. Zavin^a, Ya. S. Vygodskii^a, A. A. Askadskii^a,
O. E. Filippova^b, A. R. Khokhlov^b

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia
e-mail: barabanova@polly.phys.msu.ru

Abstract—The cure of an epoxy resin (diepoxide of tetrahydrobenzoic acid tetrahydrobenzyl ester) in the presence of silica nanoparticles modified by (3-triethoxysilyl)propylsuccinic acid anhydride has been studied. Optimal conditions for the preparation of optically transparent polymer nanocomposites with increased glass transition temperatures are determined. The glass transition temperatures of the above nanocomposites are 50–70°C higher than those of the unfilled epoxy resin synthesized under the same conditions (100°C).

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК, СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЬ ИЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С РАСТВОРИТЕЛЕМ¹

© 2008 г. Е. Я. Денисюк

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1*

Поступила в редакцию 11.04.2007 г.

Принята в печать 22.01.2008 г.

Предложен общий формализм, описывающий как равновесные, так и неравновесные состояния полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих со средой растворителя. Сформулированы два класса задач. В первом случае требуется определить напряженно-деформированное состояние неоднородно набухшего материала, во втором – напряженно-деформированное состояние статически нагруженного материала, который находится в термодинамическом равновесии со средой растворителя. Состояние набухшего материала характеризуется в терминах глобального тензора механических напряжений и химического потенциала растворителя. В случае несжимаемого материала и жидкости вводится осмотический тензор напряжений. Предложен метод построения физических соотношений для тензора механических напряжений, химического потенциала и осмотического тензора напряжений по известным выражениям свободной энергии, вытекающих из различных теорий высокоэластичности. Эффективность общего формализма продемонстрирована на конкретных примерах, в которых рассматривается деформационное поведение и равновесное набухание полимерных сеток, подвергнутых механическому нагружению.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что растяжение в среде растворителя предварительно набухшего образца сетчатого эластомера или полимерного геля вызывает дополнительное набухание материала, а его сжатие приводит к “выдавливанию” растворителя [1, 2]. При более сложных схемах нагружения, например, при кручении, в набухшем образце с течением времени формируется равновесное напряженно-деформированное состояние, в котором растворитель неоднородно распределен в объеме материала [3]. В свою очередь неоднородное распределение растворителя порождает сложноподобное напряженное состояние материала.

Явления и эффекты подобного рода в той или иной степени характерны для всех ограниченно набухающих материалов, и их необходимо учиты-

вать при разработке различных устройств и технологических процессов, основанных на применении полимерных гелей [4, 5], а также при проектировании изделий на основе эластомеров, предназначенных для эксплуатации в физически агрессивных средах [6]. Кроме того, изучение деформационного поведения полимерных сеток в среде растворителя позволяет получать дополнительную информацию, которая может быть использована для проверки различных моделей высокоэластичности, идентификации параметров этих моделей и т.д. [2, 7].

К настоящему времени теоретически и экспериментально изучено равновесное набухание сетчатых материалов при простых видах механического нагружения (одноосного и двуосного растяжения или сжатия) [2, 7], а также построены и исследованы некоторые частные одномерные модели сложноподобного состояния набухших полимерных сеток [3, 8]. Однако для приложений, а также для понимания многих нетривиальных явлений, наблюдаемых в набухших полимерных сетках, необходим общий подход, позволяющий описывать их поведение при боль-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Пермского края (коды проектов РФФИ 05-08-50033 и РФФИ-Урал 07-01-96017); гранта CRDF и Министерства образования и науки РФ (РЕС 09); гранта Президента РФ (НШ-8055.2006.1).

E-mail: denisyuk@icmm.ru (Денисюк Евгений Яковлевич).

ших деформациях и механических нагрузках произвольного вида [9].

Один из таких подходов развивается в рамках современной теории смесей [10], основы которой заложены в работе [11]. Эта теория хорошо приспособлена для моделирования процессов в гетерогенных средах, например в насыщенных жидкостью упругих пористых средах. Однако ее применение к растворам приводит к значительным трудностям, основная причина которых заключается в использовании нетрадиционных параметров состояния системы: парциальных тензоров напряжений, характеризующих механические напряжения, действующие в каждом из компонентов смеси, и диффузионных сил, учитывающих взаимодействие между компонентами. Для растворов данные параметры являются физически “ненаблюдаемыми” в том смысле, что их невозможно измерить даже в рамках мысленного эксперимента. Кроме этого, постановка граничных условий, задающих механическое нагружение материала и его взаимодействие со средой растворителя, в теории смесей оказывается весьма непростой проблемой. По существу применение теории смесей Труделла к растворам требует разработки особого варианта равновесной термодинамики, в котором отсутствует понятие химического потенциала, а условия равновесия системы должны формулироваться в терминах указанных выше парциальных величин.

В настоящей работе предложен общий формализм, позволяющий в рамках единого макроскопического подхода описывать как термодинамически равновесные, так и неравновесные состояния полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих с растворителем и подвергнутых произвольной статической нагрузке. Рассмотрено два типа задач. В первом случае формулируется задача о нахождении напряженно-деформированного состояния неоднородно набухшего материала. Распределение растворителя в объеме материала и внешние механические нагрузки считаются известными, при этом термодинамического равновесия между растворителем и материалом не предполагается. Во втором случае необходимо определить термодинамически равновесное напряженно-деформированное состояние материала, который подвергнут произвольному статическому нагружению и

находится в термодинамическом равновесии с растворителем.

В отличие от теории смесей состояние набухшего материала здесь описывается в терминах глобального тензора механических напряжений и химического потенциала растворителя. Для несжимаемого материала и жидкости естественным образом вводится понятие осмотического тензора напряжений, характеризующего термодинамически равновесное состояние набухшего материала. Предлагается метод построения конкретных физических соотношений для тензора механических напряжений, химического потенциала и осмотического тензора напряжений по известным выражениям свободной энергии, вытекающим из различных теорий высокоэластичности и полимерных растворов. Это делает предлагаемую теорию вполне прозрачной с точки зрения механики твердого тела и термодинамики растворов, а также позволяет избежать многих трудностей, присущих теории смесей. Эффективность общего формализма показана на простых примерах, в которых рассматривается механика неоднородно набухших полимерных сеток и равновесная термодинамика их деформирования в среде растворителя.

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

Рассмотрим неоднородно набухший образец сетчатого эластомера или полимерного геля, который подвергнут статическому нагружению. Даже в отсутствие внешних механических нагрузок образец в данном случае оказывается в сложноподвижном состоянии, которое возникает из-за неоднородного распределения растворителя в его объеме. Как описать напряженно-деформированное состояние образца в этих условиях?

Прежде чем ответить на поставленный вопрос, сделаем ряд допущений. Материал, из которого изготовлен образец, будем считать однородным, изотропным, упругим и несжимаемым. Растворитель будем рассматривать как несжимаемую жидкость. Объем набухшего образца будем полагать равным сумме объемов “сухого” материала и растворителя.

Состояние неоднородно набухшего образца в общем случае не является термодинамически равновесным, что вызывает диффузию раствори-

теля. Но диффузия – весьма медленный процесс, поэтому с высокой точностью можно считать, что эволюция напряженно-деформированного состояния материала, порождаемая диффузионным процессом, протекает в квазистатическом режиме. Другими словами, текущее состояние материала даже при наличии в нем диффузионных потоков механически равновесное. Такое приближение используется при описании неравновесных процессов набухания и переноса растворителей в полимерных сетках [12, 13].

Напомним основные принципы описания деформированного состояния смеси, представляющей собой упругий материал и растворенную в нем жидкость. Они базируются на тех же методах, которые применяются в механике твердого тела (см., например, работу [14]), поэтому ограничимся кратким перечнем основных определений.

Выберем любое механически не нагруженное состояние смеси, в котором жидкость равномерно распределена (или отсутствует) в объеме материала. Такое состояние назовем натуральным. В натуральном состоянии введем произвольную систему координат (q^1, q^2, q^3) , которую свяжем с упругой матрицей. Эти координаты называются материальными или лагранжевыми, а состояние смеси с введенной системой материальных координат – отсчетной конфигурацией. Пространственное положение частиц упругой матрицы в отсчетной конфигурации зададим радиусом-вектором $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3)$, а их положение в деформированном состоянии, называемом текущей или актуальной конфигурацией, – радиусом-вектором $\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^1, q^2, q^3)$. В отсчетной и актуальной конфигурациях определим координатные базисы $\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i$ и соответствующие им взаимные базисы \mathbf{r}^i и \mathbf{R}^i :

$$\mathbf{r}_i = \partial \mathbf{r} / \partial q^i, \quad \mathbf{R}_i = \partial \mathbf{R} / \partial q^i, \quad \mathbf{r}^i \cdot \mathbf{r}_j = \mathbf{R}^i \cdot \mathbf{R}_j = \delta_j^i, \quad (1)$$

где δ_j^i – символ Кронекера. Здесь и далее точка означает однократную, а двоеточие – двукратную свертку тензоров (векторов); выражение вида \mathbf{ab} есть тензорное произведение векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} ; по повторяющемуся парному индексу, если не оговорено особо, предполагается суммирование.

Следуя работе [14], в отсчетной и актуальной конфигурациях введем набла-операторы

$$\overset{\circ}{\nabla} = \mathbf{r}^i \partial / \partial q^i, \quad \nabla = \mathbf{R}^i \partial / \partial q^i$$

и определим тензор градиента деформации

$$\mathbf{F} = \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R} = \mathbf{r}^i \mathbf{R}_i \quad (2)$$

Деформированное состояние изотропного материала удобно характеризовать с помощью симметричного, положительного тензора второго ранга

$$\mathbf{B} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}, \quad (3)$$

называемого мерой деформации Фингера [14]. Он имеет три главных инварианта:

$$I_1 = \mathbf{E} : \mathbf{B}, \quad I_2 = \frac{1}{2} [I_1^2(\mathbf{B}) - I_1(\mathbf{B}^2)], \quad (4)$$

$$I_3 = \det(\mathbf{B})$$

Здесь \mathbf{E} – единичный тензор; верхний индекс “ T ” означает операцию транспонирования тензоров. Из выражения (3) следует, что третий инвариант градиента деформации

$$J = \det \mathbf{F} = (\det \mathbf{B})^{1/2} = I_3^{1/2} \quad (5)$$

Единичные собственные векторы \mathbf{e}_i тензора \mathbf{B} , удовлетворяющие уравнению $\mathbf{B} \cdot \mathbf{e}_i = \mathbf{e}_i \lambda_i^2$ ($i = 1, 2, 3$), определяют главные направления (оси) деформации, которые в силу симметричности \mathbf{B} взаимно ортогональны. Величины λ_i – это относительное удлинение материала вдоль главных осей деформации. В базисе главных направлений мера деформации Фингера и ее инварианты имеют следующий вид:

$$\mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2, \quad (6)$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$$

$$J = I_3^{1/2} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что инвариант J характеризует объемные деформации материала (относительно выбранной отсчетной конфигурации).

Поскольку полимер и жидкость рассматриваются как несжимаемые, между объемной деформацией материала J и концентрацией растворен-

ной в нем жидкости имеет место связь, которая выражается условием несжимаемости. Пусть n_1, n_2 – мольные плотности (концентрации) растворителя и цепей полимерной сетки соответственно, отнесенные к единичному объему текущего (деформированного) состояния образца. Объемные доли растворителя ϕ_1 и полимера ϕ_2 в текущем состоянии представим так:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= V_1 n_1 / (V_1 n_1 + V_2 n_2), \\ \phi_2 &= V_2 n_2 / (V_1 n_1 + V_2 n_2),\end{aligned}\quad (8)$$

где V_1, V_2 – мольный объем растворителя и цепей полимерной сетки соответственно. Тогда условие несжимаемости смеси можно записать в виде [12]

$$J = \phi_2^0 / \phi_2 \quad (9)$$

(константа ϕ_2^0 – объемная доля полимера в отсчетном состоянии). Оно означает, что единственной причиной изменения объема несжимаемого материала является поглощение растворителя.

Здесь важно иметь в виду следующее обстоятельство. Для несжимаемой смеси $V_1 n_1 + V_2 n_2 = 1$, и из определения мольных объемов и мольных плотностей вытекает

$$\phi_1 = V_1 n_1, \quad \phi_2 = V_2 n_2 \quad (10)$$

Однако в соотношениях (8), (9) и в выражении свободной энергии смеси концентрации компонентов n_1, n_2 необходимо рассматривать как независимые переменные, а условие несжимаемости – как уравнение связи, устанавливающее их взаимосвязь между собой и деформацией материала. Учесть такую связь в явном виде можно только в окончательных выражениях и уравнениях состояния. Это следует из общих принципов описания так называемых материалов со связями [14]. Например, производные объемных долей по концентрации растворителя вычисляются следующим образом:

$$\partial \phi_1 / \partial n_1 = -\partial \phi_2 / \partial n_1 = -\phi_2^2 V_1 / (V_2 n_2) = -V_1 \phi_2 \quad (11)$$

В общем случае сжимаемой смеси плотность свободной энергии f , тензор напряжений Коши \mathbf{T} и химический потенциал растворителя μ имеют следующий вид [12]:

$$\begin{aligned}f &= f(\mathbf{F}, n_1, n_2), \quad \mathbf{T} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2}, \\ \mu &= (\partial f / \partial n_1)_{\mathbf{F}, n_2}\end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$df = (\mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{T}) : d\mathbf{F}^T + \mu dn_1 \quad (12)$$

($\mathbf{F}^{-T} = (\mathbf{F}^T)^{-1}$ – обратный тензор к транспонированному тензору). Здесь и далее все производные и дифференциалы вычисляются при фиксированной величине n_2 .

Наличие связи между переменными в несжимаемой смеси учтем с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа. Для этого уравнение (9) запишем в виде $J\phi_2/\phi_2^0 - 1 = 0$ и продифференцируем его, воспользовавшись формулой (11) и известным выражением [14] $\partial J / \partial \mathbf{F} = \mathbf{J}\mathbf{F}^{-T}$. Полученный результат $\mathbf{F}^{-T} : d\mathbf{F}^T - V_1 dn_1 = 0$ умножим на множитель p и вычтем из выражения (12):

$$\begin{aligned}df &= \mathbf{F}^{-T} \cdot (\mathbf{F}^T \cdot (df/d\mathbf{F})_{n_1, n_2} - p\mathbf{E}) : d\mathbf{F}^T + \\ &+ ((df/dn_1)_{\mathbf{F}, n_2} + pV_1) dn_1\end{aligned}$$

Сравнив это выражение с (12), находим, что для несжимаемой смеси

$$\begin{aligned}\mathbf{T} &= \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - p\mathbf{E}, \\ \mu &= (\partial f / \partial n_1)_{\mathbf{F}, n_2} + pV_1,\end{aligned}\quad (13)$$

где лагранжев параметр связи p , имеющий смысл гидростатического давления, не является термодинамической функцией состояния смеси. Он должен определяться из решения конкретной краевой задачи с учетом условия несжимаемости (9).

Градиент деформации, мера деформации Фингера и ее инварианты зависят от выбора отсчетного состояния. Действительно, если в качестве отсчетного выбрано состояние “сухого” материала, то, согласно формуле (6), в любом набухшем натуральном состоянии $\mathbf{B} = \lambda^2 \mathbf{E}$, где $\lambda_i = \lambda > 1$. Иными словами, после фиксации отсчетного состояния любое другое натуральное состояние материала оказывается деформированным (но не напряженным). Поэтому параметризация физических уравнений состояния смеси с помощью тензоров \mathbf{F} или \mathbf{B} делает приведенные уравнения

зависимыми от выбора отсчетного состояния. Однако свойства материала не должны зависеть от такого выбора, который по существу является выбором системы отсчета.

Один из способов представления уравнений состояния смеси в виде, независимом от выбора отсчетного (натурального) состояния, основан на использовании новой меры деформации и ее инвариантов [12]:

$$\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B}/J^{2/3}, \quad \hat{I}_1 = I_1(\hat{\mathbf{B}}) = I_1/J^{2/3}, \quad (14)$$

$$\hat{I}_2 = I_2(\hat{\mathbf{B}}) = I_2/J^{4/3}$$

Что касается третьего инварианта, то

$$\det \hat{\mathbf{B}} = 1 \quad (15)$$

Из первого выражения (14) также следует, что для любого натурального состояния смеси $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{E}$ и $\hat{I}_1 = \hat{I}_2 = 3$. Это означает, что мера деформации $\hat{\mathbf{B}}$ не “чувствует” изменения объема материала, а “реагирует” только на искажения его формы и ее естественно назвать мерой деформации искажения формы.

Согласно определению (14), мера деформации $\hat{\mathbf{B}}$ соосна мере Фингера, т.е. она имеет ту же систему собственных векторов \mathbf{e}_i и в базисе главных направлений

$$\hat{\mathbf{B}} = \sum_{i=1}^3 \hat{\lambda}_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad \hat{I}_1 = \hat{\lambda}_1^2 + \hat{\lambda}_2^2 + \hat{\lambda}_3^2, \quad (16)$$

$$\hat{I}_2 = \hat{\lambda}_1^2 \hat{\lambda}_2^2 + \hat{\lambda}_2^2 \hat{\lambda}_3^2 + \hat{\lambda}_3^2 \hat{\lambda}_1^2$$

$$\hat{\lambda}_i = \lambda_i/J^{1/3} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (17)$$

В силу равенства (15) величины $\hat{\lambda}_i$ не являются независимыми и удовлетворяют уравнению $\hat{\lambda}_1 \hat{\lambda}_2 \hat{\lambda}_3 = 1$.

Введение меры деформации (14) позволяет разложить произвольную деформацию смеси на составляющие – деформацию искажения формы и объемную деформацию. Последнюю, характеризующую величиной J , с помощью условия несжимаемости можно выразить через концентрации компонентов смеси. В итоге все уравнения со-

стояния смеси, представленные в терминах меры деформации искажения формы и концентраций, оказываются инвариантными относительно выбора отсчетной (натуральной) конфигурации.

Согласно этой идее, плотность свободной энергии изотропной, несжимаемой смеси можно представить в виде [12]

$$f = f(\hat{I}_1, \hat{I}_2, n_1, n_2) \quad (18)$$

Вычисления по формулам (13) дают такой результат:

$$\mathbf{T} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - \xi_2 \left(\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (19)$$

$$\xi_1 = 2\partial f/\partial \hat{I}_1 + 2\hat{I}_1 \partial f/\partial \hat{I}_2, \quad \xi_2 = 2\partial f/\partial \hat{I}_2 \quad (20)$$

$$\mu = \partial f/\partial n_1 + V_1 p \quad (21)$$

Вывод приведенных соотношений изложен в работе [12].

Обратимся к задаче о статическом равновесии неоднородно набухшего материала. Распределение растворителя в объеме материала считаем известным. Для несжимаемой смеси, согласно условию несжимаемости (9), его можно задать в виде

$$J = J_*(q^1, q^2, q^3), \quad (22)$$

где J_* – заданная функция материальных координат. Как показано в работе [12], уравнение механического равновесия смеси (при отсутствии массовых сил) имеет вполне классический вид

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (23)$$

Механическое нагружение материала определяется граничными условиями: на части границы тела могут быть заданы перемещения \mathbf{w}

$$\mathbf{R}(q^1, q^2, q^3) = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3) + \mathbf{w}(q^1, q^2, q^3), \quad (24)$$

а на другой ее части – поле поверхностных сил \mathbf{g} :

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g} \quad (25)$$

(\mathbf{N} – вектор внешней нормали).

Таким образом, напряженно-деформированное состояние механически нагруженного неод-

нородно набухшего материала определяется из решения краевой задачи (22)–(25). При однородном распределении растворителя соотношение (22) (при соответствующем выборе отчетной конфигурации) приобретает вид $J = 1$, и рассматриваемая задача становится полностью аналогичной статической задаче теории упругости для несжимаемого материала [14]. Если образец не подвергается механическому нагружению, то на всей его поверхности $\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = 0$, и решение уравнений (22), (23) с данным граничным условием описывает напряженно-деформированное состояние материала, индуцированное неоднородным распределением жидкости.

Рассмотрим термодинамически равновесное состояние статически нагруженного материала. Если в исходном состоянии материал был не нагружен и находился в термодинамическом равновесии со средой растворителя, то после приложения статической нагрузки и завершения диффузионных процессов он перейдет в новое термодинамически равновесное состояние. В этом состоянии химический потенциал растворителя μ во всем объеме материала должен иметь одинаковое значение, равное химическому потенциалу среды растворителя μ_* , в которую помещен материал:

$$\mu = \mu_* \quad (26)$$

Данное состояние также должно удовлетворять уравнению механического равновесия (23) и граничным условиям (24), (25), задающим механическое нагружение материала.

Итак, термодинамически равновесное состояние механически нагруженного материала, контактирующего со средой растворителя, определяется из решения краевой задачи (23)–(26). В случае несжимаемой смеси эту задачу можно сформулировать в более простом и удобном для приложений виде. Заметим, что из уравнений (21), (26) можно определить гидростатическое давление p . Полагая

$$\pi = -V_1^{-1}(\partial f / \partial n_1) \quad (27)$$

и $\pi_* = -V_1^{-1}\mu_*$, находим

$$p = \pi - \pi_* \quad (28)$$

Подставив давление (28) в тензор напряжений (19), получаем выражение

$$\mathbf{T} = \mathbf{\Pi} + \mathbf{E}\pi_*, \quad (29)$$

которое описывает действующие в смеси механические напряжения. Симметричный тензор второго ранга

$$\mathbf{\Pi} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - \xi_2 \left(\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} I_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right) - \pi \mathbf{E} \quad (30)$$

Подстановка выражения (29) в уравнение (23) и граничное условие (25) позволяет записать их в следующем виде:

$$\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = 0 \quad (31)$$

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{\Pi} = \mathbf{g} - \mathbf{N}\pi_* \quad (32)$$

Выясним физический смысл величины π . Рассмотрим образец материала, концентрация растворителя в котором меньше предельной. Если образец заключить в жесткую, проницаемую для растворителя оболочку, а затем всю систему поместить в растворитель, то образец будет стремиться поглотить некоторое дополнительное количество жидкости, недостающее для достижения термодинамического равновесия. Этому будет препятствовать оболочка, вследствие чего в системе возникнет давление, называемое осмотическим. Согласно соотношениям (27), (28), оно определяется (с точностью до константы) функцией (27), которую в дальнейшем мы и будем называть осмотическим давлением, а тензор $\mathbf{\Pi}$ – осмотическим тензором напряжений.

Отметим также, что равновесно набухшее состояние механически не нагруженного материала описывается уравнением

$$\pi = \pi_* \quad \text{при} \quad \hat{I}_1 = \hat{I}_2 = 3, \quad (33)$$

из которого определяется равновесная концентрация растворенной в материале жидкости. Действительно, в данном случае мера деформации (14) и ее инварианты равны $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{E}$, $\hat{I}_1 = \hat{I}_2 = 3$, и осмотический тензор напряжений (30) является шаровым $\mathbf{\Pi} = -\pi \mathbf{E}$. Уравнение (30) и граничное условием (32) приобретают вид $\nabla \pi = 0$, $\pi = \pi_*$, откуда следует равенство (33).

Итак, проблема описания термодинамически равновесного состояния несжимаемого материала, подвергнутого статическому нагружению и находящегося в контакте с растворителем, сведена к решению уравнения (31) с граничными условиями (24), (32). Сформулированная в таком виде, она оказывается полностью аналогичной статической задаче теории упругости для сжимаемого материала. Действительно, уравнение (31) имеет вид обычного уравнения механического равновесия, а граничные условия (24), (32) ничем не отличаются от граничных условий, используемых в теории упругости [14]. В частности, константу π_* можно интерпретировать как действующее на образец внешнее давление. Роль тензора механических напряжений здесь играет осмотический тензор напряжений Π . Входящее в него осмотическое давление π и играющее роль гидростатического давления, согласно определению (27), есть функция состояния системы, зависящая от деформации полимерной матрицы и концентрации растворителя. Условие несжимаемости (9) позволяет концентрационную зависимость π и Π выразить в терминах инварианта J . В результате тензор Π по своей структуре окажется неотличим от вида тензора напряжений сжимаемого упругого материала [14].

Аналогию между теорией упругости и термодинамикой несжимаемых упругих смесей можно развивать и дальше, рассматривая частные задачи. Общий вывод формулируется следующим образом: несжимаемый упругий материал, деформируемый в среде растворителя, в условиях термодинамического равновесия ведет себя как сжимаемое упругое тело. При этом его сжимаемость связана с поглощением или перераспределением растворителя.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Чтобы применить развитую выше теорию к полимерным сеткам, необходимо иметь конкретные соотношения для тензора напряжений Коши и осмотического тензора напряжений, которые в данном случае образуют полный набор уравнений состояния системы. Если свободная энергия системы полимерная сетка–растворитель известна и представлена в виде (18), то эти соотношения выводятся с помощью формул (19), (20), (27), (30).

К настоящему времени разработано большое количество теоретических и эмпирических моделей высокоэластичности, описывающих различные аспекты механического и термодинамического поведения полимерных сеток. Необходимое выражение для свободной энергии можно получить, обратившись к этим моделям.

Плотность свободной энергии системы полимерная сетка–растворитель обычно записывают в виде

$$f = f(I_1, I_2, n_1, n_2), \quad (34)$$

где I_1, I_2 – инварианты меры деформации Фингера. Такая запись предполагает, что предварительно было выбрано и зафиксировано некоторое отсчетное состояние материала, например, состояние “сухого” материала, или набухшее состояние, в котором он был синтезирован. Выражение (34) можно привести к виду (18) с помощью следующей процедуры. Пусть ϕ_2^* – объемная доля полимера в том отсчетном состоянии, относительно которого записано выражение свободной энергии (34). Тогда, согласно условию несжимаемости (9), в любом другом состоянии объемная степень набухания полимерной сетки относительно этого фиксированного состояния $J = \phi_2^* / \phi_2$. Отсюда и из определения инвариантов (14) находим

$$I_1 = (\phi_2 / \phi_2^*)^{-2/3} \hat{I}_1, \quad I_2 = (\phi_2 / \phi_2^*)^{-4/3} \hat{I}_2 \quad (35)$$

Произведя замену переменных в выражении (34) по формулам (35), приходим к представлению свободной энергии в виде (18).

Проиллюстрируем данную процедуру на примере теории полимерных сеток Флори–Ренера [15]. Ее исходное выражение плотности свободной энергии, записанное относительно сухого состояния материала ($\phi_2^* = 1$), имеет вид

$$f = RT \left(n_1 \ln \phi_1 + \chi n_1 \phi_2 + \frac{1}{2} n_2 I_1 \right),$$

где T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, χ – параметр Флори–Хаггинса. Для простоты здесь опущены некоторые несущественные для дальнейшего изложения коэффициенты и слагаемые. Произведя замену пе-

ременных по формулам (35), получаем выражение

$$f = RT \left(n_1 \ln \phi_1 + \chi n_1 \phi_2 + \frac{1}{2} n_2 \phi_2^{-2/3} \hat{I}_1 \right) \quad (36)$$

Применив к нему формулы (19), (20), (27), (30), находим тензор напряжений Коши, осмотическое давление и осмотический тензор напряжений:

$$\mathbf{T} = RT V_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (37)$$

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 \right) \quad (38)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left[Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} + (\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2) \mathbf{E} \right], \quad (39)$$

где безразмерный параметр $Z = V_2/V_1$. Для слабо сшитых полимерных сеток и низкомолекулярных растворителей $Z \gg 1$. При выводе данных уравнений была использована формула (11), а в окончательных выражениях – соотношения (10).

Рассмотрим поведение осмотического давления и осмотического тензора напряжений при больших степенях набухания полимерной сетки. В таком случае $\phi_2 \ll 1$, и это позволяет воспользоваться разложением

$$\ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{1}{2} \phi_2^2 - \frac{1}{3} \phi_2^3 + O(\phi_2^4) \quad (40)$$

Подставив его в формулы (38), (39) и ограничившись квадратичными по ϕ_2 членами, получаем

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 - b \phi_2^\alpha \right) \quad (41)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left(Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} - b \phi_2^\alpha \mathbf{E} \right), \quad (42)$$

где $\alpha = 2$ и $b = 1/2 - \chi$. Асимптотические формулы справедливы при $\chi < 1/2$, т.е. для хороших растворителей. При $\chi = 1/2$ для так называемых тетра-растворителей параметр $b = 0$. В данном случае в формуле (40) необходимо учесть следующий член разложения. Это приводит к тем же выражениям (41), (42), в которых $\alpha = 3$ и $b = 1/3$.

Теория Флори–Ренера, а следовательно и асимптотические выражения (41), (42), основаны на теории среднего поля и не учитывают наличие

корреляций между полимерными цепями. Более точное асимптотическое выражение осмотического давления для полуразбавленных полимерных растворов предложено Де Клуазо в рамках концепции скейлинга [16]. Согласно его теории, для хороших растворителей $\alpha = 9/4$. Набухшие в хорошем растворителе полимерные сетки во многом ведут себя как полуразбавленные полимерные растворы, поэтому можно ожидать, что скейлинговый закон Де Клуазо справедлив и для них. Тогда в асимптотических выражениях (40)–(42) следует положить $\alpha = 9/4$.

МЕХАНИКА НЕОДНОРОДНО НАБУХШИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Цель данного и следующего разделов – продемонстрировать, как работает развитый выше формализм при описании деформирования и набухания полимерных сеток. Ниже это сделано на примере одноосного и двуосного растяжения плоского образца в атмосфере и в среде растворителя в рамках модели Флори–Ренера.

Пусть неоднородно набухший плоский образец эластомера или полимерного геля подвергается одноосному растяжению в продольном направлении. Выясним, какое напряженно-деформированное состояние возникнет в образце и какова будет его упругая реакция. Сделаем следующие допущения. Толщина образца много меньше его остальных размеров, поэтому образец будем рассматривать как бесконечно протяженный плоский слой. Растворитель – нелетучий, а растяжение образца осуществляется в атмосфере, причем оно происходит достаточно быстро (по сравнению со скоростью диффузионных процессов), поэтому общее количество растворителя в образце, объем образца и распределение в нем растворителя в процессе деформирования не меняются. Распределение растворителя симметрично относительно продольной плоскости, проходящей через центр образца, и не зависит от продольных координат.

В качестве отсчетного выберем произвольное натуральное состояние образца. В центр образца поместим декартову систему координат x_i и свяжем ее с полимерной матрицей. Ось x_1 направим поперек слоя, а оси x_2, x_3 – вдоль. Эти координаты будем использовать в качестве материальных. Ра-

диус-вектор, определяющий отсчетную конфигурацию образца, представим в виде

$$\mathbf{r} = \sum_{k=1}^3 x_k \mathbf{e}_k, \quad (43)$$

где \mathbf{e}_k – ортонормированный декартов базис. Видно, что основной и взаимный базисы здесь совпадают: $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}^k = \mathbf{e}_k$. Распределение растворителя в образце зададим функцией

$$J = J(x_1), \quad J(-x_1) = J(x_1), \quad |x_1| \leq h$$

($2h$ – толщина образца в отсчетном состоянии).

Предполагая, что образец подвергается растяжению вдоль оси x_3 и исходя из симметрии задачи, деформированное состояние (текущую конфигурацию) запишем в виде

$$\mathbf{R} = \sum_{k=1}^3 X_k \mathbf{e}_k, \quad X_1 = X_1(x_1), \quad (44)$$

$$X_2 = \lambda_2 x_2, \quad X_3 = \lambda_3 x_3$$

Здесь X_k – пространственные декартовы координаты, определяющие положение частиц полимерной матрицы в деформированном состоянии; λ_2, λ_3 – константы, характеризующие относительное удлинение слоя в продольных направлениях. Используя соотношения (1)–(3), (43), (44), найдем, что мера Фингера и мера деформации искажения формы имеют вид (14), (16), где относительное (локальное) поперечное удлинение слоя $\lambda_1(x_1) = X_1'(x_1)$. С помощью равенства (7) выразим его через объемные деформации материала:

$$\lambda_1(x_1) = J(x_1)/(\lambda_2 \lambda_3) \quad (45)$$

Тензор напряжений Коши и мера Фингера соосны, поэтому

$$\mathbf{T} = \sum_{k=1}^3 \sigma_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \quad (46)$$

(σ_k – главные компоненты тензора напряжений Коши, которые зависят только от координаты x_1). Уравнение механического равновесия (23) и граничное условие (25), задающее нагружение слоя на боковой поверхности $x_1 = \pm h$, в этом случае приобретают простой вид

$$\partial \sigma_k / \partial x_1 = 0, \quad \sigma_1 = 0 \quad \text{при} \quad x_1 = \pm h,$$

откуда следует, что

$$\sigma_1 = 0 \quad (47)$$

Условия нагружения образца в продольных направлениях запишем следующим образом:

$$\langle \sigma_2^0 \rangle = 0, \quad P = \langle \sigma_3^0 \rangle \quad (48)$$

Здесь угловыми скобками обозначена операция вида $\langle \dots \rangle = (2h)^{-1} \int_{-h}^h \dots dx_1$; σ_k^0 – механические напряжения, отнесенные к единичной площади отсчетной конфигурации. Они определяются равенством [14]

$$\sigma_k^0 = J \lambda_k^{-1} \sigma_k \quad (49)$$

Величина P , характеризующая упругую реакцию образца, – это средняя сила, действующая на единицу площади его сечения в отсчетной конфигурации. Первое из условий (48) означает, что вдоль оси x_2 образец механическому нагружению не подвергается.

К системе уравнений (45), (47), (48) необходимо добавить физическое соотношение для σ_k . Для этого обратимся к модели Флори–Ренера. Используя равенства (16), (37), (46), находим

$$\sigma_k = RTV_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left(\hat{\lambda}_k^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \right) - p \quad \text{при} \quad k = 1, 2, 3 \quad (50)$$

Отсюда с помощью уравнения (47) выразим давление p и подставим его в выражения для σ_2, σ_3 . В результате имеем

$$\sigma_k = RTV_2^{-1} \phi_2^{1/3} (\hat{\lambda}_k^2 - \hat{\lambda}_1^2) \quad \text{при} \quad k = 2, 3 \quad (51)$$

Используя равенства (9), (17), (45), (49), получаем

$$\sigma_k^0 = G(\lambda_k - J^2 \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \lambda_k^{-1}), \quad (52)$$

$$G = RTV_2^{-1} (\phi_2^0)^{1/3} \quad \text{при} \quad k = 2, 3,$$

где G – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии. Из первого уравнения (48) и соотношения (52) имеем

$$\lambda_2^4 = \langle J^2 \rangle \lambda_3^{-2} \quad (53)$$

Отсюда и из второго уравнения (48) находим упругую реакцию образца

$$P = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} \langle J^2 \rangle^{1/2}) \quad (54)$$

Данное равенство отличается от известной классической формулы наличием во втором слагаемом множителя $\langle J^2 \rangle^{1/2}$, который учитывает неоднородность распределения растворителя.

Неоднородно набухшее состояние материала в данном случае не является термодинамически равновесным. Поэтому со временем в результате диффузии растворитель равномерно распределится в объеме материала и его конечная (равновесная) реакция, согласно выражению (54), равна $\bar{P} = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} J_0)$, где константа $J_0 = \langle J \rangle$ представляет собой отношение объемов материала в конечном и исходном состояниях. В качестве отсчетного можно выбрать натуральное состояние, относительно которого $J_0 = \langle J \rangle = 1$. Тогда реакция однородно набухшего образца, как и следовало ожидать, будет описываться классической формулой

$$\bar{P} = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2}) \quad (55)$$

Интересно сравнить данное значение с величиной реакции неоднородно набухшего образца (48). Функцию $J(x)$ представим в виде $J = 1 + \theta(x)$. В силу выбора отсчетного состояния и условия сохранения объема образца $\langle \theta \rangle = 0$, поэтому $\langle J^2 \rangle = 1 + \langle \theta^2 \rangle$ и $\bar{P} = G[\lambda_3 - \lambda_3^{-2} (1 + \langle \theta^2 \rangle)^{1/2}]$. Отсюда видно, что

$$\bar{P} - P = G\lambda_3^{-2} [(1 + \langle \theta^2 \rangle)^{1/2} - 1] \geq 0 \quad (56)$$

Таким образом, согласно классической теории высокоэластичности, упругая реакция неоднородно набухшего плоского образца в условиях одноосного растяжения всегда меньше его реакции в состоянии однородного распределения растворителя (при неизменном количестве растворенной в образце жидкости). Максимальная величина реакции образца достигается в однородном состоянии.

Случай двуосного растяжения образца вдоль осей x_2 и x_3 рассматривается аналогичным образом и приводит к тем же выражениям (43)–(47). Различие состоит в том, что его продольные

удлинения λ_2, λ_3 здесь считаются заданными, а условия нагружения (48) должны быть записаны в виде

$$P_2 = \langle \sigma_2^0 \rangle, \quad P_3 = \langle \sigma_3^0 \rangle \quad (57)$$

Соотношения (49)–(53) остаются в силе. Величины P_2, P_3 , характеризующие упругую реакцию образца в соответствующих направлениях, определяются из уравнений (52) и (57):

$$P_k = G(\lambda_k - \langle J^2 \rangle \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \lambda_k^{-1}) \quad \text{при } k = 2, 3$$

В случае симметричного двуосного растяжения $\lambda_2 = \lambda_3$ и $P_2 = P_3 = P$, поэтому данная формула приобретает вид

$$P = G(\lambda_3 - \langle J^2 \rangle \lambda_3^{-5}) \quad (58)$$

Те же рассуждения, используемые при выводе неравенства (56), позволяют установить, что

$$\bar{P} - P = G\lambda_2^{-5} \langle \theta^2 \rangle \geq 0, \quad (59)$$

где $\bar{P} = G(\lambda_2 - \lambda_2^{-5})$ – упругая реакция образца с однородным распределением растворителя.

Если образец не подвергается внешнему механическому нагружению, то $P = 0$. Приравняв правую часть уравнения (58) нулю, находим относительное удлинение слоя, вызванное неоднородным распределением растворителя:

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \langle J^2 \rangle^{1/6}$$

Отсюда имеем

$$\lambda_2 = \lambda_3 = (1 + \langle \theta^2 \rangle)^{1/6} \geq 1 \quad (60)$$

Это неравенство означает, что по мере выравнивания концентрации растворителя в образце его продольные деформации уменьшаются.

Аналогичные неравенства можно получать и анализировать в рамках других моделей высокоэластичности. Их нетрудно проверить экспериментально в опытах с нелетучими жидкостями. Результаты такой проверки могут быть использованы для качественной оценки адекватности различных моделей высокоэластичности полимерных сеток.

ДЕФОРМИРОВАНИЕ И НАБУХАНИЕ
ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК
В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Пусть тот же плоский образец помещен в растворитель и находится с ним в термодинамическом равновесии. Затем, оставаясь в среде растворителя, этот образец подвергается одноосному растяжению. При достаточно быстром растяжении его начальная упругая реакция описывается формулой (55). Однако растяжение образца нарушает термодинамическое равновесие системы и приводит к дополнительному поглощению растворителя. После завершения диффузионного процесса он перейдет в новое термодинамически равновесное состояние. Выясним, как изменится равновесная степень набухания образца и его упругая реакция.

Отметим, что в термодинамике полимерных растворов и в теории Флори–Ренера в частности, химический потенциал жидкой фазы растворителя полагается равным нулю. Как известно, это достигается путем перехода от полных термодинамических функций к так называемым функциям смешения. Далее для простоты будем считать, что $\pi_* = 0$, т.е. будем полагать, что образец находится в контакте с жидкой фазой растворителя. Рассмотрение общего случая $\pi_* \neq 0$ не составляет особого труда и сводится к добавлению в соответствующие уравнения равновесия дополнительно слагаемого π_* .

В качестве отсчетного выберем равновесно набухшее состояние механически ненагруженно-го образца. Равновесная концентрация растворителя в этом состоянии определяется из уравнения (33). С учетом $\pi_* = 0$ и соотношения (38) оно дает известное уравнение Флори–Ренера

$$\ln(1 - \phi_E) + \phi_E + \chi \phi_E^2 + Z^{-1} \phi_E^{1/3} = 0,$$

из решения которого можно определить объемную долю полимера ϕ_E в равновесно набухшем состоянии материала. Выражение (41) приводит к асимптотической формуле

$$\phi_E = (bZ)^{\frac{3}{3\alpha-1}}, \quad (61)$$

описывающей равновесное набухание полимерных сеток при $\phi_E \ll 1$.

Будем полагать, что образец деформируется вдоль оси x_3 . Тогда отсчетная и текущая конфигурации образца характеризуется теми же соотношениями (43), (44) и, следовательно, как и ранее мера деформации, тензор напряжений Коши и осмотический тензор напряжений имеют диагональный вид (14), (16), (46). В силу соотношения (29) и равенства $\pi_* = 0$

$$\mathbf{T} = \mathbf{\Pi} \quad (62)$$

Из общих соображений ясно, что равновесное состояние образца однородное. В этом случае относительные удлинения λ_k и тензоры \mathbf{T} , $\mathbf{\Pi}$ от координат не зависят, уравнение термодинамического равновесия (31) выполняется тождественно, а условия (32) дают следующую систему уравнений:

$$\Pi_1 = \Pi_2 = 0, \quad \bar{P} = J\lambda_3^{-1}\Pi_3 \quad (63)$$

Здесь Π_k – компоненты осмотического тензора напряжений; \bar{P} – равновесное значение силы, действующей вдоль оси растяжения x_3 на единицу площади сечения образца в отсчетной конфигурации. Первое уравнение (63) означает, что вдоль осей x_1, x_2 образец механическому нагружению не подвергается, а сам образец находится в термодинамическом равновесии с растворителем. Тогда поперечные удлинения образца равны: $\lambda_1 = \lambda_2$. С помощью равенства (7) выразим их через объемные деформации материала:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = (J\lambda_3^{-1})^{1/2} \quad (64)$$

Из выражений (16) и (39) находим

$$\Pi_k = RTV_1^{-1}(Z^{-1}\phi_2^{1/3}\lambda_k^2 + \ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2) \quad (65)$$

Используя равенства (9), (17), (64), (65), $\phi_2^0 = \phi_E$ и тождество $\Pi_3 = \Pi_2 - \Pi_1$, уравнения (63) запишем в виде

$$Z^{-1}\phi_E^{1/3}\lambda_3^{-1} + \ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2 = 0, \quad \phi_2 = \phi_E/J \quad (66)$$

$$\bar{P} = G_E(\lambda_3 - \lambda_3^{-2}J), \quad (67)$$

где $G_E = RTV_2^{-1}\phi_E^{1/3}$ – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии. Соотношение (67) описывает равновесную упругую реакцию образца.

Объемная деформация J характеризует порождаемое растяжением дополнительное набухание образца. Уравнение (66) в неявном виде определяет зависимость равновесного набухания материала от степени его растяжения.

Обратимся к приближенному выражению осмотического тензора напряжений (42). Используя те же преобразования, что и при выводе уравнений (66), (67), а также равенство (61), приходим к формуле (67) и асимптотическому соотношению

$$J = \lambda_3^{1/\alpha}, \quad (68)$$

которое описывает равновесное набухание одноосно деформированных полимерных сеток в хороших и тета-растворителях при $\phi_2 \ll 1$. Подставив его в (67), получаем

$$\bar{P} = G_E \left(\lambda_3 - \lambda_3^{-2 + \frac{1}{\alpha}} \right) \quad (69)$$

Отсюда видно, что при деформировании в хороших растворителях полимерные сетки могут испытывать значительные объемные деформации, вызванные дополнительным поглощением жидкости. Вследствие этого равновесная упругая реакция образца оказывается заметно меньшей по сравнению с начальной упругой реакцией, возникающей при его “мгновенном” растяжении. Выражения (66)–(69) справедливы не только для плоского слоя, но и для образцов призматической и цилиндрической формы. Они также описывают поведение полимерных сеток в условиях одноосного сжатия. Из них, в частности, следует, что сжатие набухшего образца приводит к “выдавливанию” из него растворителя.

Случай двуосного растяжения плоского образца в растворителе рассматривается аналогичным образом. Общие уравнения равновесия имеют вид

$$\Pi_1 = 0, \quad \bar{P}_2 = J\lambda_2^{-1}\Pi_2, \quad \bar{P}_3 = J\lambda_3^{-1}\Pi_3$$

Подстановка сюда выражений (69) и несложные преобразования приводят к следующим уравнениям:

$$Z^{-1}\phi_E^{1/3}J\lambda_2^{-2}\lambda_3^{-2} + \ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2 = 0, \quad (70)$$

$$\phi_2 = \phi_E/J$$

$$\bar{P}_k = G_E(\lambda_k - \lambda_2^{-2}\lambda_3^{-2}\lambda_k^{-1}J^2) \quad \text{при } k = 2, 3 \quad (71)$$

Выражение осмотического тензора напряжений (42) дает приближенное соотношение

$$J = (\lambda_2\lambda_3)^{\frac{2}{\alpha+1}} \quad (72)$$

При симметричном двуосном растяжении $\lambda_2 = \lambda_3$, $\bar{P}_2 = \bar{P}_3 = \bar{P}$, и уравнения (70)–(72) приобретают вид

$$Z^{-1}\phi_E^{1/3}J\lambda_3^{-4} + \ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2 = 0, \quad (73)$$

$$\phi_2 = \phi_E/J$$

$$\bar{P} = G_E(\lambda_3 - \lambda_3^{-5}J^2) \quad (74)$$

$$J = \lambda_3^{\frac{4}{\alpha+1}} \quad (75)$$

Вывод выражений (68), (69), (72), (75) основан на применении формулы для ϕ_E (61), поэтому они справедливы только тогда, когда в качестве отсчетного выбрано состояние материала, набухшего до равновесия в жидком растворителе. Что касается соотношений (66), (67), (70), (71), (73) и (74), то при их выводе какие-либо специфические свойства отсчетного состояния не учитывались. Единственное используемое соотношение $\phi_2 = \phi_E/J$, в котором явно присутствует характеристика отсчетного состояния ϕ_E , осуществляет “привязку” инвариантных выражений (65) к выбранному отсчетному состоянию. Если выбрано другое отсчетное состояние материала с объемной долей полимера ϕ_2^0 , то, согласно условию несжимаемости (9), $\phi_2 = \phi_2^0/J$. Отсюда следует, что выражения, описывающие равновесное набухание деформированных полимерных сеток относительно произвольного натурального отсчетного состояния, получаются из равенств (66), (67), (70), (71), (73) и (74) путем формальной замены в них ϕ_E на ϕ_2^0 . Во многих случаях они оказываются более удобными и наглядными. Покажем это на примере описания равновесного набухания плоского слоя, скрепленного с недеформируемым основанием.

Рассмотрим “сухой” или частично набухший слой эластомера или полимерного геля, объем-

ная доля полимера в котором равна ϕ_2^0 . Его недеформированное состояние выберем в качестве отсчетного. Пусть слой приклеивается к жесткой подложке и помещается в растворитель. В процессе поглощения растворителя он может деформироваться только в поперечном направлении, а его продольные удлинения λ_2, λ_3 , сформированные в момент приклеивания образца, оказываются фиксированными. Уравнения, описывающие равновесное состояние слоя и действующие в нем продольные напряжения, получаем из выражений (70), (71) с помощью замены $\phi_E \rightarrow \phi_2^0$:

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = 0, \quad (76)$$

$$\phi_2 = \phi_2^0 / J$$

$$\bar{P}_k = G(\lambda_k - \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \lambda_k^{-1} J^2) \quad \text{при } k = 2, 3, \quad (77)$$

где $G = RTV_2^{-1}(\phi_2^0)^{1/3}$ – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии. Если образец приклеен к подложке в недеформированном состоянии, то $\lambda_2 = \lambda_3 = 1$. Если к тому же в исходном состоянии растворитель в материале отсутствовал, то $\phi_2^0 = 1$, $\phi_2 = 1/J$ и уравнения (76), (77) приобретают вид

$$Z^{-1} \phi_2^{-1} + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = 0,$$

$$\bar{P}_2 = \bar{P}_3 = G(1 - \phi_2^{-2})$$

Здесь $G = RTV_2^{-1}$ – модуль сдвига “сухого” материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, деформационное поведение полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих со средой растворителя, описывается краевыми задачами, аналогичными по своей форме задачам теории упругости. В частности, краевая задача, характеризующая напряженно-деформированное состояние сетчатого материала, находящегося в термодинамическом равновесии с растворителем, оказалась полностью аналогичной статической задаче теории упругости для упругого сжимаемого материала. Роль тензора напряжений в ней играет осмотический тензор напряжений, который содержит ин-

формацию о термодинамических и упругих свойствах системы полимерная сетка–растворитель. Сжимаемость материала связана с поглощением или перераспределением растворителя.

Подчеркнем, что эта аналогия достигается только в рамках используемого в работе приближения несжимаемости смеси. Для высокоэластичных полимерных сеток оно вполне оправдано, поскольку деформации, связанные с собственной сжимаемостью полимера и жидкости, как правило, ничтожно малы по сравнению со сдвиговыми деформациями и теми объемными деформациями, которые вызваны набуханием материала.

Установленная аналогия может быть полезной, например, при изучении термодинамически равновесных, сложнонапряженных состояний полимерных сеток, поскольку она дает возможность применять уже известные в теории упругости решения соответствующих задач. Особенно ценной эта аналогия может оказаться при разработке методов исследования упругих и термодинамических свойств полимерных сеток. В данном случае для изучения термодинамически равновесных состояний системы полимерная сетка–растворитель она позволяет заимствовать экспериментальные методы из механики деформируемого твердого тела. Однако их применение потребует проведения довольно продолжительных экспериментов, поскольку термодинамическое равновесие в такой системе устанавливается очень медленно.

С помощью предложенного формализма можно также развивать качественные методы изучения свойств полимерных сеток, используя для этой цели экспериментальные данные о деформационном поведении неоднородно набухших образцов различной геометрии и неравенства типа (56), (59), (60).

Исходная постановка задач здесь дана в общем виде и безотносительно к какой-либо конкретной модели полимерных сеток, что позволяет использовать различные модели полимерных сеток. Соответствующие им выражения для тензора упругих напряжений и осмотического тензора напряжений можно получать с помощью описанной процедуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. № 10. P. 412.
2. Treloar L.R.G. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1975.
3. Treloar L.R.G. // Polymer. 1972. V. 13. № 5. P. 195.
4. Валуев Л.И., Валуева Т.А., Валуев И.Л., Платэ Н.А. // Успехи биологич. химии. 2003. Т. 43. С. 307.
5. Nishino M., Gong J., Osada Y. // Bioseparation. 1999. V. 7. № 4–5. P. 269.
6. Мусеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979.
7. Quastel J.P., Mark J.E. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 71. P. 229.
8. Erman B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 6. P. 893.
9. Sekimoto K. // Physica A. 1998. V. 249. № 1–2. P. 262.
10. Rajagopal K.R., Tao L. Mechanics of Mixtures. Singapore: World Scientific, 1995.
11. Truesdell C., Toupin R. The Classical Field Theories. Handbuch der Physik. Berlin: Springer-Verlag, 1960. V. III/3.
12. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Прикл. механика и техн. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113.
13. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71.
14. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
15. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 512.
16. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Deformation Behavior of Polymer Networks Containing or Interacting with a Solvent

E. Ya. Denisyuk

*Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia
e-mail: denisyuk@icmm.ru*

Abstract—General formalism to describe both equilibrium and nonequilibrium states of polymer networks containing a solvent or interacting with the solvent medium is proposed. Two classes of problems have been formulated. It is necessary to determine the stress-strain state of an inhomogeneously swollen material in one case and that of a statically loaded material occurring in thermodynamic equilibrium with the solvent in the other case. The state of the swollen material is characterized in terms of the global mechanical stress tensor and the solvent chemical potential. In the case of incompressible material and liquid, an osmotic stress tensor is introduced. A method for deriving physical expressions for the mechanical stress tensor, the chemical potential, and the osmotic stress tensor is proposed on the basis of the known free energy relations that follow from different theories of rubber elasticity. The efficacy of the general formalism is demonstrated using particular examples in which the deformation behavior and the equilibrium swelling of mechanically loaded polymer networks are considered.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 7, с. 1269–1271

УДК 541.64:542.954

ФУЛЛЕРЕН C₆₀ КАК СТАБИЛИЗАТОР В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

© 2008 г. В. В. Зуев

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 27.03.2007 г.
Принята в печать 04.03.2008 г.

Показано, что использование фуллерепа C₆₀ в количестве около 0.01% мас. от массы мономеров в качестве стабилизатора при синтезе методом высокотемпературной безакцепторной поликонденсации ЖК-полиэфиров позволяет расширить температурный интервал проведения реакции до 220°C и исключить при этом побочные реакции сшивки.

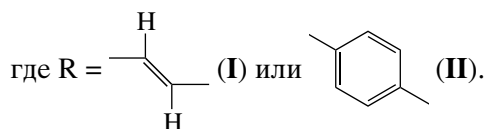
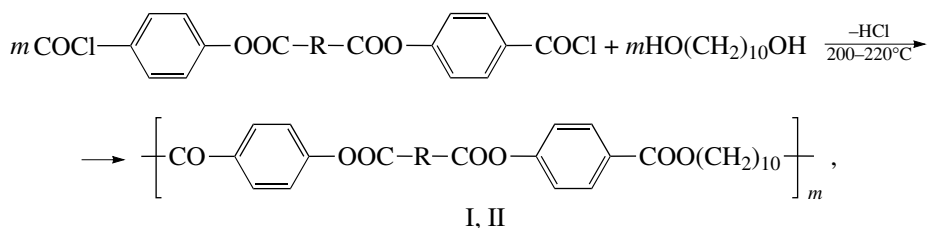
Высокотемпературную безакцепторную поликонденсацию в инертном растворителе с использованием дихлорангидридов кислот и диолов успешно применяют в синтезе полиэфиров [1], в том числе жидкокристаллических с мезогенными группами в основной цепи [2]. Использование высоких температур (до 200°C) позволяет получать полиэферы с большой ММ за время менее 1 ч, причем при проведении реакции за большее время дальнейшего роста ММ уже не происходит [1]. Представляется, что синтез при повышенной температуре будет иметь ряд преимуществ, которые включают сокращение время реакции до достижения максимальной ММ, возможность использования труднорастворимых мономеров, включая металлокомплексы, что может значительно повысить спектр полимеров с нетрадиционными, перспективными свойствами, а также предотвратить выпадение полимеров из реакционной смеси в процессе синтеза. Особое значение эта проблема имеет для соединений, содержащих в своей структуре двойные и тройные углерод-углеродные связи, т.е. для полимеров, перспективных в качестве активных компонентов органических электролюминесцентных устройств, проводящих полимерных систем, материалов с нелинейными

оптическими свойствами [3]. Указанные полимеры синтезируют с помощью реакций Хека, Ямомото или Судзуки [4], проведение которых при более высоких температурах позволяет использовать все перечисленные выше преимущества. Однако для этого существует препятствие – при температурах выше 200°C развиваются реакции сшивки, приводящие к образованию нерастворимых продуктов неопределенной структуры [4].

Проведенное нами исследование механизма термодеструкции ЖК-полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи, в том числе содержащих двойные углерод-углеродные связи в составе мезогенного фрагмента, показало, что процессы термодеструкции в подобных полимерах носят свободно-радикальный характер и начинаются отнюдь не с двойных связей: первоначально образуются феноксидные радикалы [5]. Был показан эффект фуллерепа C₆₀ в качестве стабилизатора, прерывающего процессы свободнорадикальной деструкции [5, 6]. Это стимулировало нас к использованию фуллерепа C₆₀ как стабилизатора и в процессе высокотемпературного синтеза ЖК-полиэфиров.

Высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией при 200–220°C дихлорангидрида терефталойл-бис-4-оксибензоата или фумаройл-бис-4-оксибензоата и 1,10-декандиола были получены следующие ЖК-полиэферы:

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).



Проведение поликонденсации при температуре 200°C, как и было показано ранее в работах [2, 7], способствует образованию линейных полимеров с характеристической вязкостью 0.76 (25°C, хлороформ) и 1.56 дл/г (25°C, трифторуксусная кислота) для полимеров I и II соответственно. Если температура реакции равна 220°C, то уже через 30 мин для обоих полимеров наблюдается образование гель-фракции, причем ее доля увеличивается до 90% и более уже через 60 мин от начала процесса. Зависимость характеристической вязкости для растворимой фракции полимера I приведена на рис. 1. Видно, что уже через 20 мин начинается скачкообразный рост значений $[\eta]$, что свидетельствует об образовании разветвленного полимера. Таким образом, проведение высокотемпературной безакцепторной поликонденсации при $T > 200^\circ\text{C}$ не позволяет получать линейные полиэфиры.

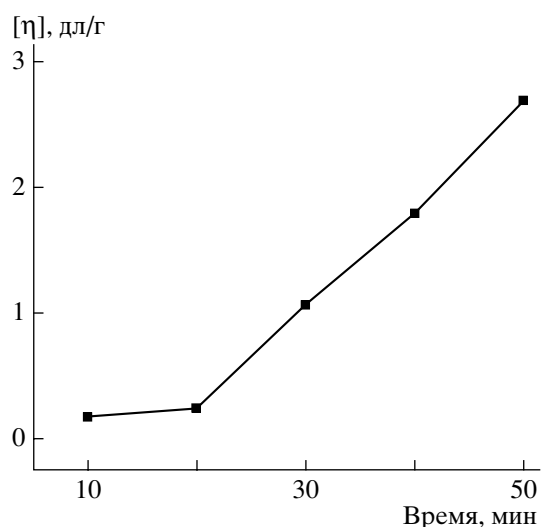


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости (25°C, хлороформ) полиэфира I от времени проведения синтеза при 220°C.

Аналогичные синтезы осуществляли при 220°C с добавкой 0.01 мас. % от общей массы мономеров фуллерена C_{60} . Для обоих полимеров каждый синтез повторяли по 5 раз с общим временем реакции по 1 ч. При этом ни в одном случае не наблюдалось образования гель-фракции. Характеристическая вязкость образцов составляла 0.70–0.80 дл/г (25°C, хлороформ) для полиэфира I и 1.50–1.60 дл/г (25°C, трифторуксусная кислота) для полиэфира II. При этом существенных отличий в молекулярно-массовых характеристиках полимеров, синтезированных при 200 и 220°C, по данным высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), нет. Так, для полимера I значения $M_n = 11.2 \times 10^3$ и 10×10^3 , $M_w = 35.6 \times 10^3$ и 33.0×10^3 соответственно. Фазовое поведение синтезированных ЖК-полиэфиров было изучено с помощью поляризационной оптической микроскопии и ДСК. Каких-либо отличий в температурах и тепловых эффектах фазовых переходов для образцов, полученных при разной температуре, обнаружено не было (таблица). Таким образом, добавка фуллерена C_{60} позволяет расширить температурный интервал проведения высокотемпературной безакцепторной поликонденсации при синтезе ЖК-полиэфиров до 220°C. При более высокой температуре начинаются процессы деструкции, имеющие не только свободнорадикальный характер [5], так что эта добавка перестает быть действенной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дихлорангидрид терефталоил-*бис*-4-оксибензоата синтезировали по методу [2], а дихлорангидрид фумароил-*бис*-4-оксибензоата – по методу [7].

Синтез полиэфиров I и II

Эквимольные количества мономеров (по 5 ммоль) в 4 мл дифенилоксида нагревали в токе аргона в пробирке для поликонденсации в течение выбранного времени при 200–220°C. После этого полимер высаждали в толуол и пересажда-

Температура и тепловые эффекты фазовых переходов ЖК-полиэфира I, синтезированного при 200°C без фуллерепа C₆₀ и при 220°C с добавкой фуллерепа C₆₀

Добавка фуллерепа	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	T _и , °C	ΔH _и , Дж/г	T ₁ , °C	ΔH ₁ , Дж/г	T ₂ , °C	ΔH ₂ , Дж/г	T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	T _и , °C	ΔH _и , Дж/г
	1-е нагревание				охлаждение				2-е нагревание			
Нет	134	7.8	164	38.4	163	11.2	130	16.0	147	4.7	162	27.1
Есть	135	15.9	165	42.1	162	10.7	134	15.7	149	7.8	164	28.7

Примечание. T_{пл} и T_и – температуры плавления и изотропизации; T₁ и T₂ – температуры перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл и кристаллизации; ΔH_{пл} и ΔH_и – энтальпии плавления и изотропизации; ΔH₁ и ΔH₂ – энтальпии перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл и кристаллизации.

ли из раствора в хлороформе (для полимера I) либо в трифторуксусной кислоте (для полимера II) в этиловый спирт. Выход количественный. Фуллерен C₆₀ добавляли в виде порошка в реакционную смесь из расчета 0.01 мас. % от общего количества мономеров.

Характеризация полимеров

Исследования с помощью поляризационной оптической микроскопии проводили на столике для определения температур плавления с поляризационным микроскопом “Боэтиус”. Калориметрические эксперименты выполняли на ДСК калориметре “Perkin-Elmer Pyris 1” при скорости нагревания 10 град/мин.

ММ полимеров определяли методом ВЭЖХ на приборе “Waters Associates GPCV 2000”, с использованием трех колонок PLgel Olexis, 1,2-дихлорбензол в качестве элюэнта при температуре 145°C и скорости 0.8 мл/мин. Применяли комбинированный детектор – дифференциальный вис-

козиметр/рефрактометр. Колонки калибровали по полистиролу в интервале M_n = 162–(5.5 × 10⁶).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршаков В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
2. Билибин А.Ю., Теньковцев А.В., Пиранер О.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
3. Pron A., Rannou P. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 1. P. 135.
4. Shul'pin G.B., Shilov A.E. // Chem. Rev. 1997. V. 97. № 4. P. 2879.
5. Bertini F., Zuev V.V. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 12. P. 3214.
6. Zuev V.V., Bertini F., Audisio G. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 3. P. 512.
7. Зув В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.

Fullerene C₆₀ as a Stabilizer in the Synthesis of Liquid-Crystalline Polyesters

V. V. Zuev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: zuev@hq.macro.ru

Abstract—It has been shown that owing to the use of fullerene C₆₀ (~0.01 wt % based on the monomer weight) as a stabilizer in the synthesis of a liquid crystal (LC) polyesters via high-temperature acceptorless polycondensation, the temperature interval of reaction may be widened to 220°C and the crosslinking side reactions may be eliminated.

УДК 541.64:547(39+538.141):546.26

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛИЗОФТАЛАТА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀¹

© 2008 г. Р. Х. Юмагулова, С. И. Кузнецов, С. В. Колесов

*Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71*

Поступила в редакцию 30.07.2007 г.

Принята в печать 26.02.2008 г.

Участие фуллерена в радикальной сополимеризации диаллилизифталата с метилметакрилатом или со стиролом приводит к изменению относительной активности мономеров вследствие взаимодействия C₆₀ с аллильным радикалом с образованием “нового” более активного радикала. Это означает переход от деградационной к эффективной передаче цепи на аллильное соединение. Весьма существенно, что фуллерен C₆₀ входит в состав макромолекул практически полностью при содержании диаллилизифталата в мономерной смеси до 10 мол. %.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективность применения виниловых сополимеров, содержащих аллильные звенья, связана с их физическими и электрическими свойствами. Даже незначительные добавки аллилсодержащих соединений к виниловым мономерам заметно улучшают характеристики получаемых материалов [1]. Неожиданным, но очевидным стало установленное нами ранее взаимодействие малоактивных аллильных радикалов с фуллереном C₆₀ [2–4]. Вследствие этого в случае гомополимеризации винилового мономера, содержащего боковую аллильную группу (аллилметакрилат), уменьшается степень сшивания макроцепей и соответственно увеличивается выход растворимого полимера, а также степень функционализации продуктов реакции фуллереном по сравнению с полимером, синтезированным из мономера только с винильной связью (ММА) [2]. Продукты полимеризации ММА с хлористым аллилом также отличаются более высоким содержанием ковалентно связанного фуллерена C₆₀ по сравнению с виниловыми полимерами [3].

В то же время процесс сополимеризации виниловых мономеров с рядом аллиловых соединений, например диаллиловыми эфирами фталевых и α-алкилакриловых кислот, приводит к образованию полифункциональных соединений, содержащих двойные связи в боковой цепи, которые являются реакционным центром для дальнейших превращений. Представлялось целесообразным выявить наиболее приемлемые условия синтеза и анализа фуллеренсодержащих сополимеров ММА и стирола с диаллилизифталатом (ДАИФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА и стирол освобождали от стабилизатора 8%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили CaCl₂ и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракции с T_{кип} = 48°C/70 мм рт. ст. (ММА) и 69°C/50 мм рт. ст. (стирол). ДАИФ дважды перегоняли в вакууме, использовали фракцию с T_{кип} = 167°C/4 мм рт. ст. Пероксид бензоила многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы, T_{пл} = 108°C (с разложением). Фиксированная концентрация инициатора во всех реакциях составляла 2.0 × 10⁻² моль/л. Фуллерен C₆₀ использовали в виде насыщенного раствора ([C₆₀] = 9.3 × 10⁻³ моль/л) в о-дихлорбензоле.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00272-а).

E-mail: jmagulova@anrb.ru (Юмагулова Роза Хайбулловна).

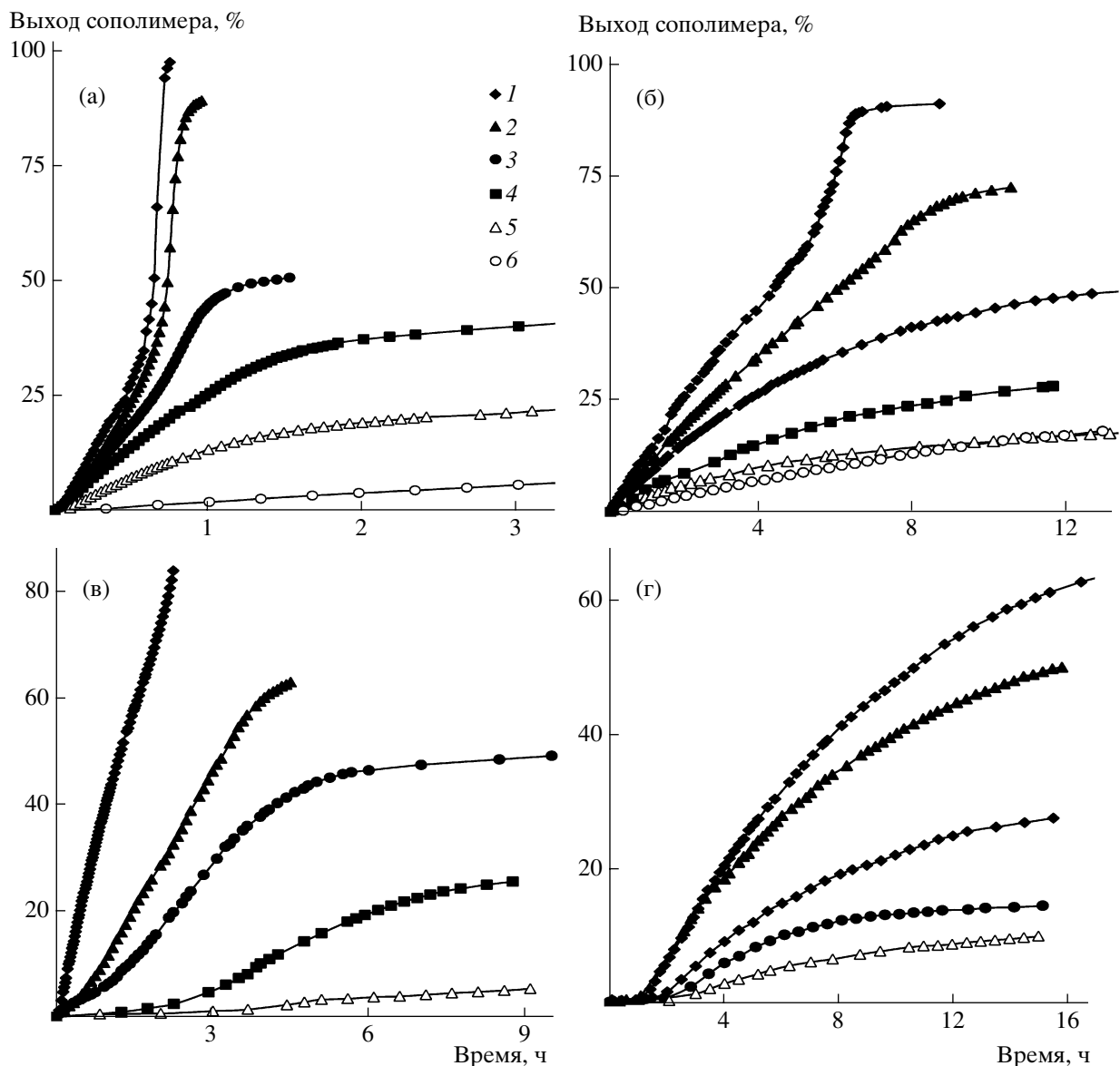


Рис. 1. Изменение выхода сополимеров во времени при сополимеризации диаллилизифталата с метилметакрилатом (а, в) и стиролом (б, г) в отсутствие фуллерена C_{60} (а, б) и в присутствии 2.25×10^{-3} моль/л фуллерена C_{60} (в, г). Содержание диаллилизифталата в исходной смеси 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5) и 100 мол. % (6).

Сополимеризацию проводили в массе при $80 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Кинетику процесса изучали дилатометрическим методом [5].

Состав сополимеров ДАИФ и содержание фуллерена в них определяли методом УФ-спектроскопии растворов в хлороформе на приборе "Shimadzu UV VIS NIR 3100". Для количественного анализа использовали полосу с максимумом поглощения при 330 нм (фуллерен C_{60}), 269 (стирол) и 290 нм (диаллилизифталат).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Крайне низкая реакционная способность аллиловых соединений в радикальной полимеризации в отличие от виниловых связана с высокой константой передачи цепи на мономер с образованием стабилизированного радикала аллильного типа. Поэтому повышение содержания ДАИФ в исходной смеси приводит к понижению скорости процесса как в отсутствие, так и в присутствии фуллерена C_{60} (рис. 1). Наблюдаемое различие в кинетических зависимостях сополимери-

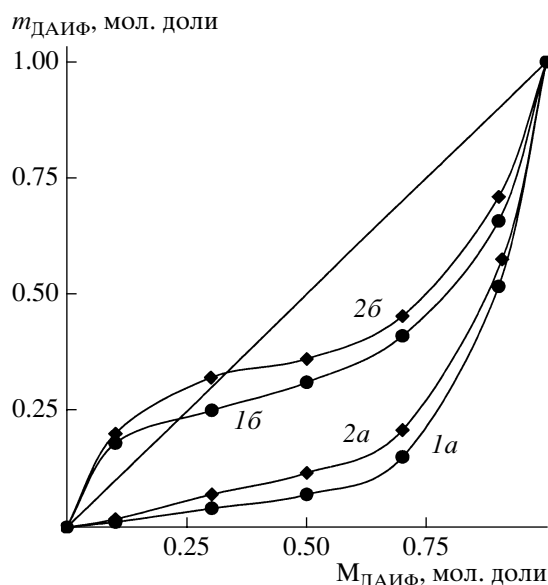


Рис. 2. Кривые состава сополимеров диаллил-изофталата с метилметакрилатом (1, 1') и стиролом (2, 2') в отсутствие (1, 2) и в присутствии 2.25×10^{-3} моль/л фуллерена C_{60} (1', 2').

зации ММА и стирола обусловлено разной природой исходных мономеров.

В сополимеризации с электроноакцепторным ММА в отсутствие фуллерена при небольших количествах ДАИФ (10 мол. %) начальная скорость сополимеризации практически совпадает со скоростью гомополимеризации ММА (рис. 1а, кривые 1 и 2). Однако общая скорость процесса и выход продуктов реакции резко понижаются уже при содержании диаллилового соединения в реакционной смеси 30 мол. % (рис. 1а, кривые 3–5) вследствие повышения доли “аллильных присоединений”.

При сополимеризации ДАИФ с электронодонорным стиролом наблюдается плавное снижение скорости процесса с увеличением содержания диаллилового эфира в полимеризационной системе (рис. 1б, кривые 2–5).

В присутствии фуллерена влияние природы винилового соединения на протекание реакции становится еще более сильным. Общим для исследованных систем является ингибирующее влияние фуллерена на процесс полимеризации, что приводит к понижению скорости реакций (рис. 1в, г, кривые 2–5). В случае стирола появляется индукционный период до начала полиме-

ризации. По-видимому, замедляющее действие фуллерена на (со)полимеризацию ММА и его ингибирующее действие при полимеризации стирола можно объяснить отличием в константах скорости реакций ПММА- и ПС-макрорадикалов с самим фуллереном (при гомополимеризации виниловых мономеров) и продуктом взаимодействия C_{60} с аллильными радикалами (при сополимеризации виниловых и аллиловых соединений). Предположительно из фуллерена и аллильного радикала формируется “новый” радикал, способный более активно участвовать в дальнейших превращениях. Такая интерпретация не противоречит известным данным, например, об увеличении вероятности присоединения комплексно связанного аллильного радикала к двойной связи мономера. Это означает переход от деградиационной к эффективной передаче цепи на мономер. Как следствие, в продуктах сополимеризации повышается доля соединения с аллильной связью (рис. 2, кривые 1б и 2б).

Существенным кинетическим результатом участия фуллерена в сополимеризационном процессе является изменение констант сополимеризации (определены методом Файнмана–Росса): $r_{\text{ДАИФ}} = 0.14 \pm 0.013$, $r_{\text{ММА}} = 0.73 \pm 0.06$; $r_{\text{ДАИФ}} = 0.21 \pm 0.013$, $r_{\text{стирол}} = 1.94 \pm 0.21$, в то время как в реакциях без C_{60} : $r_{\text{ДАИФ}} = 0.09 \pm 0.01$, $r_{\text{ММА}} = 9.79 \pm 0.20$; $r_{\text{ДАИФ}} = 0.11 \pm 0.02$, $r_{\text{стирол}} = 7.24 \pm 0.08$. В литературе отсутствуют данные об относительной активности ДАИФ в реакциях с ММА и стиролом, но есть значения для диаллилового эфира фталевой кислоты (ДАФ): $r_{\text{ДАФ}} = 0.11$, $r_{\text{ММА}} = 17.5$; $r_{\text{ДАФ}} = 0.105$, $r_{\text{стирол}} = 23.8$ (при 80°C) [6, 7]. Следует отметить, что в отсутствие фуллерена константы сополимеризации аллильных компонентов исследованных систем практически не отличаются. В то же время наблюдается существенное различие в относительной активности ММА и стирола при их взаимодействии с изомерными аллиловыми эфирами фталевых кислот. Вероятно, это обусловлено пространственным расположением сложноэфирных групп, поэтому в реакции с *o*-эфиром из-за стерических препятствий винильные радикалы реагируют преимущественно со своим мономером.

Кроме того, при исследовании методом УФ-спектроскопии (вид электронных спектров показан на рис. 3) состава сополимеров разной степени превращения установлено, что в отсут-

ствие фуллерена с увеличением степени превращения мономерной смеси содержание звеньев ДАИФ в продуктах реакции повышается, что закономерно для сополимеризации аллиловых соединений, а в фуллереносодержащих сополимерах понижается (таблица). Это можно объяснить тем, что с ММА и стиролом в первом случае реагируют аллильные радикалы, а во втором – в формировании полимерной цепи участвует продукт взаимодействия аллильных радикалов с фуллереном (“новый” радикал). Эти данные подтверждают показанное нами ранее вхождение фуллерена в состав сополимеров на начальных степенях превращения [3].

В то же время есть некоторые отличия в динамике формирования фуллереносодержащих образцов ПММА и ПС. При сополимеризации со стиролом тенденция уменьшения содержания ДАИФ в продуктах реакции сохраняется при всех соотношениях мономеров. В сополимерах с ММА при эквимольном соотношении ДАИФ : ММА количество аллильного компонента практически не изменяется с возрастанием степени превращения мономерной смеси, а при большом избытке диаллилового эфира его концентрация в сополимерах увеличивается. Причиной этих особенно-

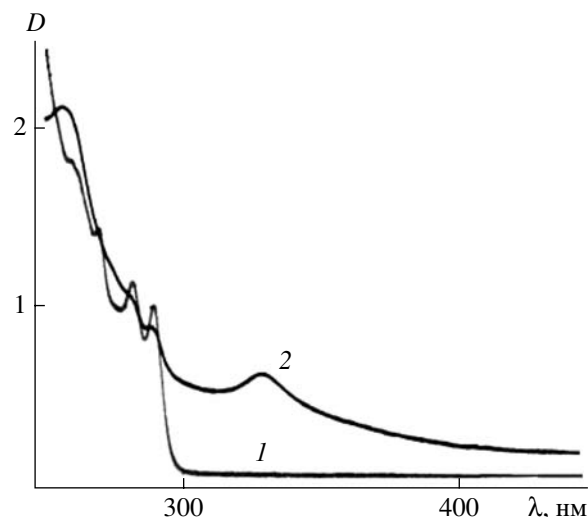


Рис. 3. Электронные спектры сополимеров диаллилизфталата (30 мол. % в исходной смеси) со стиролом, синтезированных при 80°C в отсутствие (1) и в присутствии 2.25×10^{-3} моль/л фуллерена C_{60} (2).

стей, по-видимому, является также различие в константах скорости реакций “нового” радикала с винильными радикалами.

Весьма существенно, что в любых фуллереносодержащих полимеризационных системах формируются неоднородные по содержанию фулле-

Изменение содержания звеньев ДАИФ с увеличением выхода его сополимеров с ММА или со стиролом

Содержание ДАИФ в исходной смеси, мол. %	Сополимеры с ММА				Сополимеры со стиролом			
	выход*, %	содержание звеньев ДАИФ при сополимеризации, мол. %		мольное соотношение [ДАИФ] : C_{60}	выход*, %	содержание звеньев ДАИФ при сополимеризации, мол. %		мольное соотношение [ДАИФ] : C_{60}
		без C_{60}	с C_{60}			без C_{60}	с C_{60}	
10	5/5	0.011	0.18	36	10/10	0.016	0.17	98
	10/8	0.012	0.15	43	30/30	0.05	0.07	144
	15/10	0.013	0.12	54	70/50	0.07	0.05	191
30	5/5	0.03	0.30	101	10/10	0.07	0.32	103
	10/10	0.04	0.16	139	15/15	0.07	0.21	110
	25/25	0.04	0.12	152	50/30	0.09	0.08	208
50	5/5	0.07	0.20	148	5/5	0.09	0.23	122
	10/10	0.08	0.20	151	10/10	0.13	0.20	183
	25/20	0.10	0.20	167	15/15	0.14	0.15	362
70	5/5	0.15	0.41	264	5/5	0.07	0.40	106
	10/8	0.16	0.48	280	10/8	0.08	0.37	259
	20/10	0.16	0.62	302	15/10	0.15	0.31	341

* В числителе – без C_{60} , в знаменателе – в присутствии 2.25×10^{-3} моль/л фуллерена C_{60} .

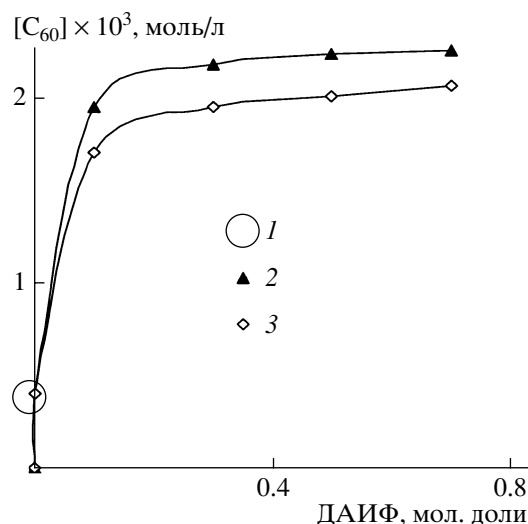


Рис. 4. Изменение содержания фуллерена C_{60} в ПММА и ПС (1), а также в сополимерах ДАИФ с ММА (2) и стиролом (3).

рена продукты. При сопоставимых условиях процесса и при одинаковой конверсии в сополимерах ДАИФ содержание фуллерена почти на порядок выше, чем в гомополимерах, синтезированных в присутствии фуллерена (рис. 4). Причем введенный в мономерную смесь фуллерен входит в состав макромолекул практически полностью уже при незначительных добавках диаллилового эфира (до 10 мол. %).

Таким образом, установлена возможность эффективного использования диаллилового мономера в синтезе фуллеренсодержащих полимеров за счет преодоления деградиционной передачи цепи на аллиловое соединение. Как следствие, изменяются константы сополимеризации, и в продуктах реакции повышается доля звеньев аллильного сомономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Успехи химии. 1970. Т. 34. № 2. С. 276.
2. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2006. Т. 408. № 5. С. 625.
3. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Кузнецов С.И., Колесов С.И., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. 2007. Т. 50. № 6. С. 62.
4. Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 12. С. 2186.
5. Гладышев Г.П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: АН КазССР, 1964.
6. Matsumoto Akira, Oiwa Masayoshi // Kogyo Kagaku Zasshi. Jpn. 1967. № 70 (3). P. 360.
7. Matsumoto Akira, Shoda, Shozo, Harada, Tsunega, Oiwa Masayoshi // Kogyo Kagaku Zasshi. Jpn. 1967. № 70 (6). P. 1007.

Copolymerization of Diallyl Isophthalate with Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of C_{60} Fullerene

R. Kh. Yumagulova, S. I. Kuznetsov, and S. V. Kolesov

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

e-mail: jmagulova@anrb.ru

Abstract—The involvement of fullerene in the radical copolymerization of diallyl isophthalate with methyl methacrylate or styrene results in a change in the relative activity of monomers owing to the interaction of C_{60} with the allyl radical yielding a “new,” more active radical. This corresponds to the transition from degradative chain transfer to effective transfer to the allyl compound. It is of great importance that, at an amount of diallyl isophthalate in the monomer mixture of up to 10 mol %, C_{60} fullerene is almost completely incorporated into macromolecules.

УДК 541.64:532.77:547.995.12

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ХИТОЗАНА В РАСТВОРЕ

© 2008 г. **Е. И. Кулиш***, **В. П. Володина****, **Р. Р. Фаткуллина****,
С. В. Колесов*, **Г. Е. Зайков*****

**Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32*

***Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71*

****Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 02.10.2007 г.
Принята в печать 03.03.2008 г.

Обнаружено проявление макромолекулярных эффектов в процессе ферментативной деструкции хитозана в растворе уксусной кислоты под действием неспецифического фермента – гиалуронидазы. Установлено, что концентрация хитозана в исходном растворе определяет его надмолекулярную организацию и, как следствие, глубину протекания ферментативной деструкции.

Проявление специфических эффектов, характерных для химических реакций, протекающих с участием полимеров, многочисленны и хорошо известны [1]. К их числу относятся конформационный и надмолекулярный эффекты; они носят совокупный характер и зачастую не могут быть разделены. Проявление макромолекулярных эффектов подробно изучено для процессов термической [2, 3] и окислительной деструкции полимеров [4, 5], в которых они способны приводить к изменению скорости протекания полимерной реакции в десятки и сотни раз. Нами обнаружено проявление надмолекулярного эффекта для реакции ферментативной деструкции полимера природного происхождения хитозана в растворах уксусной кислоты под действием фермента гиалуронидазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образец хитозана (ТУ 6-09-05-296-76, фирма “Химмед”, Россия), полученный щелочным дезацетилированием крабового хитина (степень дезацетилирования ~75%, $M_n = 1.2 \times 10^5$), и ферментный препарат лираза, представляющий собой группу ферментов

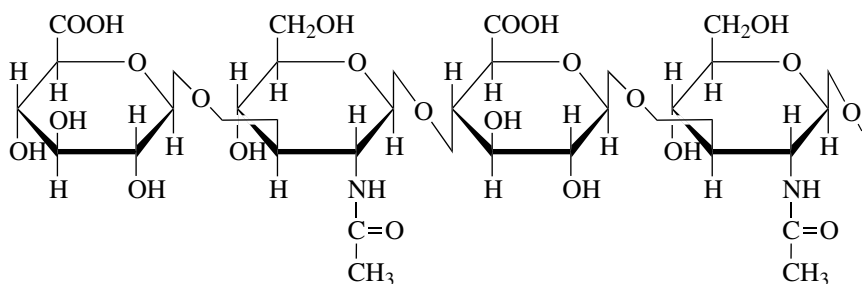
под общим названием гиалуронидаза, катализирующих реакции гидролитического расщепления и деполимеризации основного компонента соединительной ткани – гиалуроновой кислоты (Государственное унитарное предприятие “Иммунопрепарат”, Уфа). Растворы хитозана готовили его растворением при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали уксусную кислоту с концентрацией 1 и 10 г/дл. Ферментный препарат, предварительно растворенный в небольшом количестве воды, вносили в раствор хитозана непосредственно перед началом изучения процесса деструкции. Содержание ферментного препарата составляло 0.1–10 мас. % по отношению к массе хитозана. Температура деструкции 25°C. Глубину деструктивного превращения хитозана в растворе оценивали по уменьшению относительной вязкости раствора, определяемую при 25°C на вискозиметре Уббелюде, в присутствии фермента $\Delta\eta/\eta_0$, выраженную в процентах. Значение относительной вязкости раствора фермента составляло менее 1% от вязкости раствора хитозана, и его вклад в значения вязкости раствора не учитывали. Характеристическую вязкость хитозана и точку кроссовера определяли вискозиметрически в буферном растворе, состоящем из 0.3 М уксусной

E-mail: onlyalena@mail.ru (Кулиш Елена Ивановна).

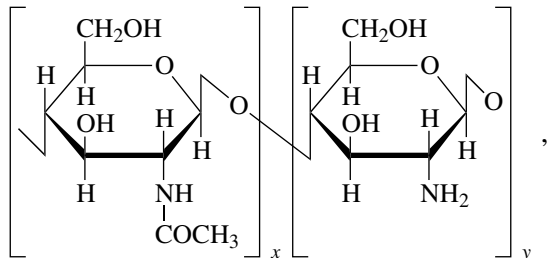
кислоты и 0.2 М ацетата натрия, согласно стандартной методике [6] на вискозиметре Уббеллоде при 25°C. Данные по изменению величин $[\eta]$ и ММ приведены в работе для времени выдержки 2%-ного раствора хитозана с ферментом, равного 3 ч, в массовом соотношении фермент : хитозан = 10 : 90. Ошибка вискозиметрического эксперимента составляла не более 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гиалуроновые кислоты представляет собой высокомолекулярные линейные биополимеры, молекулы которых построены из чередующихся остатков *D*-глюкуроновой кислоты и *N*-ацетил-*D*-гликозамина, соединенных бета-(1-4)- и бета-(1-3)-связями:



Под действием гиалуронидаз происходит разрыв гликозидной связи. Хитозан является аминополисахаридом, т.е. веществом с близкой к гиалуроновой кислоте химической структурой,



и под действием гиалуронидазы в нем протекает процесс ферментативного разложения.

Как следует из данных вискозиметрических измерений, выдержка растворов хитозана в присутствии фермента в течение 26 ч сопровождается постепенным уменьшением относительной вязкости раствора: это свидетельствует о протекании процесса деструкции, несмотря на то, что данный фермент является неспецифичным по отношению к хитозану. С увеличением времени выдержки раствора хитозана с ферментом вязкость раствора закономерно уменьшается (рис. 1), что указывает на уменьшение ММ хитозана.

Определение характера изменения характеристической вязкости деструктированного хитозана, выделенного из уксуснокислых растворов

(рис. 2), выявляет факты, интерпретация которых возможна с точки зрения проявления макромолекулярных эффектов. Во-первых, обращает на себя внимание то, что значения характеристической вязкости хитозана, выделенного из 10%-ной уксусной кислоты, несколько выше, чем у аналогичных образцов, выделенных из растворов в 1%-ной уксусной кислоте. Во-вторых, степень уменьшения молекулярной массы хитозана (расчитанная по уравнению Марка-Куна-Хаувинка ($[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M^{0.85}$), существенно зависит от концентрации используемой уксусной кислоты. Когда в качестве растворителя была использована 1%-ная уксусная кислота, характеристическая вязкость хитозана в ходе деструкции изменялась на $\Delta[\eta] = 0.25$, что соответствовало падению ММ хитозана на $\Delta M = 6.8 \times 10^3$. Если растворителем служила 10%-ная уксусная кислота, то степень влияния фермента на глубину протекания деструкции значительно выше и составила $\Delta[\eta] = 1.05$; $\Delta M = 3.7 \times 10^4$. Полученные данные можно объяснить с позиции проявляющихся в данном случае макромолекулярных эффектов. Хорошо известно [7], что концентрация уксусной кислоты в растворе существенным образом сказывается на степени протонирования аминогрупп хитозана α и соответственно на вязкости растворов хитозана. Эквимольное соотношение уксусная кислота : хитозан обеспечивает достижение величин α не более 0.5–0.7. Растворы хитозана в разбавленной уксусной кислоте (1–2 мас. %) характеризуются

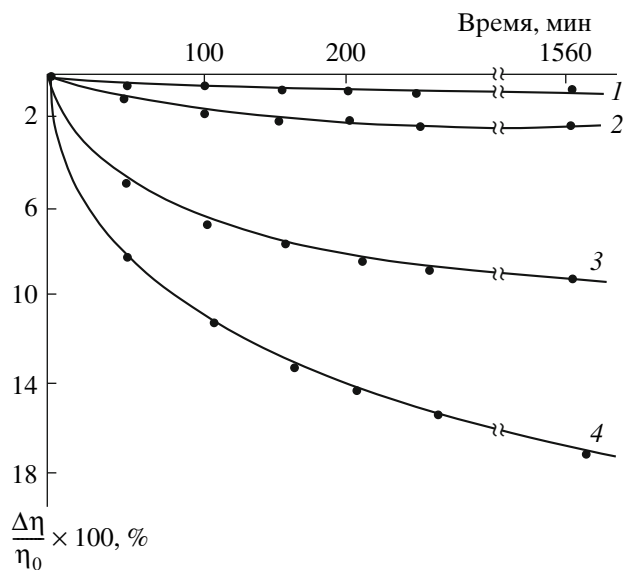


Рис. 1. Изменение вязкости раствора хитозана от времени выдержки с ферментом. Концентрация хитозана в растворе 2 г/дл. Концентрация уксусной кислоты в растворе 1 г/дл. Массовые соотношения фермент : хитозан 0.5 : 99.5 (1), 1.0 : 99.0 (2), 5.0 : 95.0 (3) и 10.0 : 90.0 (4).

невысокой вязкостью и компактной формой макромолекул хитозана. Лишь при 7–10-кратном мольном избытке уксусной кислоты (10%-ная уксусная кислота) по отношению к хитозану степень протонирования аминогрупп становится равной единице. Соответственно повышение концентрации уксусной кислоты от 1 до 10% сопровождается разворачиванием макромолекулярных клубков и увеличением значения характеристической вязкости раствора. Очевидно, что конформационное состояние и надмолекулярная структура макромолекул взятого для проведения деструкции 2%-ного раствора ХТ в этих случаях будет разная. При использовании 10%-ной уксусной кислоты рыхлые агрегаты макромолекул хитозана обеспечат высокую доступность звеньев хитозана для взаимодействия с ферментом. Если брать 1%-ную уксусную кислоту, обеспечивающую компактную форму макромолекул, глубина деструкции будет намного меньше.

С таких позиций может быть объяснена экспериментально обнаруживаемая взаимосвязь между количеством хитозана в растворе и глубиной процесса деструкции. Как видно из рис. 3, зависимость между степенью падения относительной вязкости и концентрацией хитозана в растворе носит экстремальный характер.

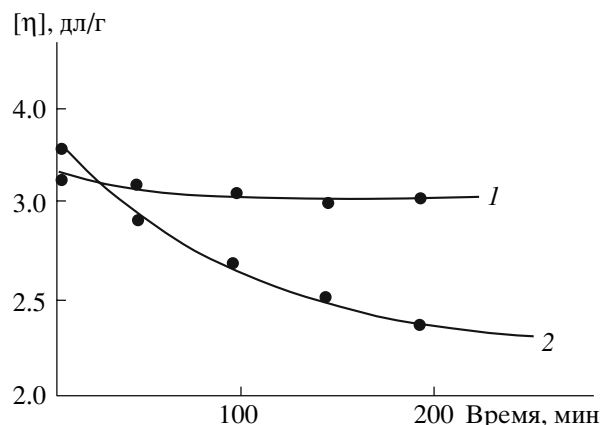


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости хитозана, выделенного из раствора в 1%-ной (1) и 10%-ной уксусной кислоте (2), от времени выдержки раствора с ферментом.

Представление данных вискозиметрических измерений в двойных логарифмических координатах позволяет определить так называемую точку кроссовера, которая в нашем случае соответствует значениям концентрации порядка 0.3–0.4 г/дл. Хорошо известно, что в области кроссовера происходит формирование флуктуаций плотности сетки, по сути являющихся агрегатами взаимодействующих звеньев полимерных цепей. Следовательно, несмотря на небольшую количественную разницу в значениях содержания хитозана в растворе до и после точки кроссовера, надмолекулярная структура полимера при разных

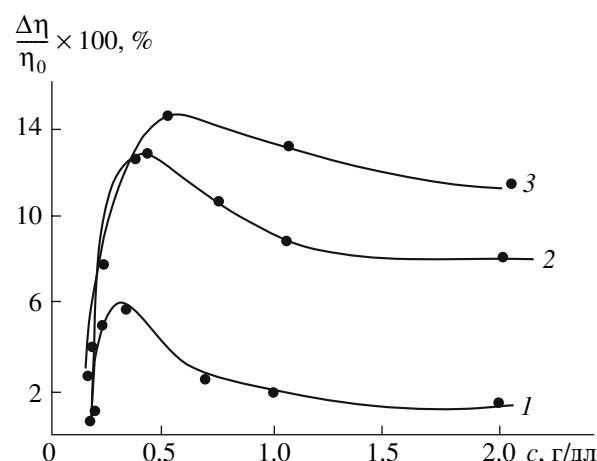


Рис. 3. Изменение вязкости раствора хитозана от содержания хитозана в растворе. Концентрация уксусной кислоты в растворе 1 г/дл, выдержка раствора хитозана с ферментом 3 ч. Массовое соотношение фермент : хитозан 1.0 : 99.0 (1), 5.0 : 95.0 (2) и 10.0 : 90.0 (3).

концентрационных режимах качественно различна. Разбавленный раствор представляет собой систему изолированных макромолекулярных клубков хитозана, доступность звеньев которых для взаимодействия с ферментом высока. При переходе к полуразбавленному раствору его надмолекулярная структура может быть представлена перекрывающимися между собой агрегатами макромолекул, создающими определенные диффузионные затруднения для взаимодействующего с ними фермента.

Наблюдаемые экстремальные зависимости глубины протекания деструктивного процесса от содержания хитозана в растворе, по всей вероятности, связаны с появлением в системе после точки кроссовера надмолекулярных структур. Можно предположить, что полимерный фермент будет преимущественно влиять только на звенья полисахаридных цепей на поверхности макромолекулярных агрегатов. Поскольку степень агрегирования хитозана в области полуразбавленных растворов растет (доступность звеньев полимера для взаимодействия с ферментом уменьшается) при увеличении его концентрации, влияние фермента с повышением концентрации полимерных цепей будет уменьшаться.

Таким образом, обнаруженные при изучении ферментативной деструкции хитозана в растворе

в уксусной кислоте под действием гиалуронидаз эффекты влияния концентрации хитозана и уксусной кислоты могут быть объяснены с учетом проявляющихся конформационного и надмолекулярного эффектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
2. Колесов С.В., Кулиш Е.И., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1383.
3. Кулиш Е.И., Колесов С.В., Минскер К.С., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 4. № 8. С. 1309.
4. Кулиш Е.И., Герчиков А.Я., Чирко К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 2. С. 349.
5. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
6. Рафигов С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
7. Кулиш Е.И., Володина В.П., Колесов С.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 9. С. 1721.

Macromolecular Effects upon Enzymatic Degradation of Chitosan in Solution

E. I. Kulish^a, V. P. Volodina^b, R. R. Fatkullina^b, S. V. Kolesov^a, and G. E. Zaikov^c

^a Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

^b Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

^c Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: onlyalena@mail.ru

Abstract—Macromolecular effects were revealed in the course of enzymatic degradation of chitosan in an acetic acid solution under the action of hyaluronidase, a nonspecific enzyme. It was shown that the concentration of chitosan in the initial solution determines its supramolecular organization and, hence, the degree of enzymatic degradation.

УДК 541.64:547.995.12

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ

© 2008 г. **Е. И. Кулиш***, **В. П. Володина****, **Р. Р. Фаткуллина****,
С. В. Колесов*, **Г. Е. Заиков*****

**Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32*

***Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71*

****Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 02.10.2007 г.

Принята в печать 03.03.2008 г.

Рассмотрены особенности протекания ферментативной деструкции пленок хитозана, полученных из растворов в уксусной кислоте, под действием неспецифических ферментов – коллагеназы и лиразы. Обнаружено, что варьирование концентрации кислоты в исходном растворе существенно сказывается на структуре хитозана в сформированной пленке и, как следствие, на степени деструкции пленочных образцов.

Уникальные свойства получаемого из возобновляемого природного сырья природного полисахарида хитозана (совместимость с тканями человека, биоинертность и бактериостатичность, влагопроницаемость, а также и другие свойства) делают его полимером, пригодным для использования в медицинских целях [1]. Среди многочисленных достоинств хитозана – его биоразрушаемость до обычных для организма веществ. Это определяет возможность использования данного полимера при создании биodeградируемых полимерных носителей в виде пленок [2], например в терапии ожоговых ран. В условиях медицинского применения хитозановых материалов их биodeградация осуществляется под действием неспецифических ферментов (в том числе ферментов, присутствующих на коже, – коллагеназы, гиалуронидазы и т.д.). Рассмотрение факта деструктирующего влияния на хитозан неспецифических ферментов представляется важной задачей как с научной, так и с практической точки зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили хитозан (ТУ 6-09-05-296-76, фирма “Химмед”, Россия), полученный щелочным дезацетилизацией крабо-

вого хитина (степень дезацетилирования ~75%, $M_n = 1.2 \times 10^5$), протеолитический ферментный препарат коллагеназа, получаемый из гепатопанкреаса промысловых видов крабов, и ферментный препарат, выпускаемый под торговой маркой лираза (Государственное унитарное предприятие “Имунопрепарат”, Уфа). Пленки хитозана получали методом полива раствора полимера на поверхность стекла. Массовая концентрация хитозана в исходном растворе составляла 2 г/дл. В качестве растворителя использовали 1%-ную водную уксусную кислоту. Толщину пленок во всех экспериментах поддерживали постоянной и равной 0.1 мм. Пленки сушили при 25°C. В работе провели две серии экспериментов. В одной ферментный препарат, предварительно растворенный в небольшом количестве воды, вносили в раствор хитозана непосредственно перед приготовлением пленки. Содержание ферментного препарата в пленке 0.5–10 мас. % по отношению к массе хитозана. Ферментативную деструкцию хитозановой пленки под действием введенного в пленку фермента изучали вискозиметрическим методом в буферном растворе, состоящем из 0.3 М уксусной кислоты и 0.2 М ацетата натрия, согласно стандартной методике [3]. Ошибка эксперимента не более 5%.

E-mail: onlyalena@mail.ru (Кулиш Елена Ивановна).

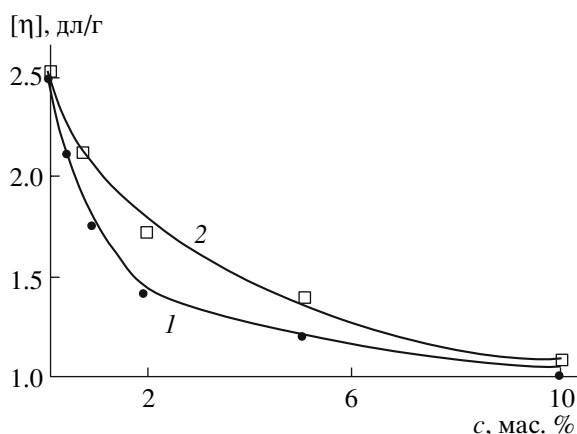


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости хитозана, выделенного из содержащей фермент пленки, от количества c введенной в пленку коллагеназы (1) и лиразы (2).

В другой серии экспериментов хитозановую пленку, не содержащую фермент, помещали на подложку, смоченную раствором ферментного препарата, и выдерживали при 35°C (температуре, имитирующей температуру человеческого тела) в течение определенного времени (до 1 ч). Концентрацию ферментного препарата в растворе, контактирующем с хитозановой пленкой, варьировали от 0.1 до 50 мас. %, по отношению к массе хитозана. Кинетику деструкции оценивали по данным вискозиметрии по падению характеристической вязкости на вискозиметре Уббелюде при 25°C аналогично описанному выше случаю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение фермента коллагеназы в раствор хитозана на стадии приготовления пленок приводит к следующим закономерностям. Как видно из рис. 1 (кривая 1), присутствие в пленке фермента вызывает уменьшение характеристической вязкости хитозана. Это свидетельствует о том, что в процессе формирования пленки под действием введенного в пленку фермента происходит деструкция хитозана. Хорошо видно, что чем больше фермента введено в пленку, тем больше степень деструкции хитозана.

Аналогичное падение характеристической вязкости имеет место и в том случае, когда сформированную без фермента хитозановую пленку помещали на влажную подложку, смоченную рас-

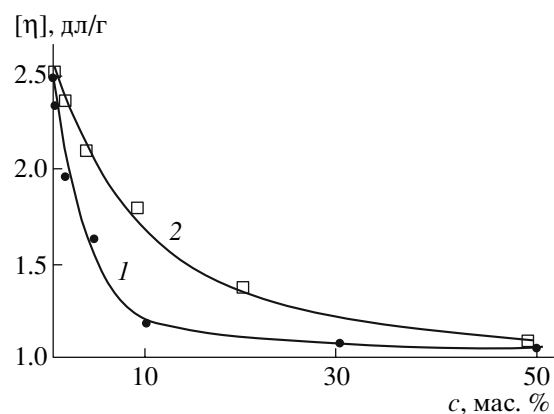


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости хитозана, выделенного после контактирования хитозановой пленки в течение 1 ч с раствором коллагеназы (1) и лиразы (2), от количества фермента в растворе c .

твором коллагеназы (рис. 2, кривая 1). При этом наблюдаются следующие закономерности.

Во-первых, резкое падение характеристической вязкости наблюдается только в первые 10–15 мин контакта пленки с ферментом. Дальнейшее увеличение времени проведения ферментативной деструкции практически не сказывается на значениях характеристической вязкости хитозана. Во-вторых, при повышении концентрации коллагеназы в растворе, в контакте с которым находится пленка, увеличиваются степень падения характеристической вязкости и соответственно ММ хитозана. При значительной концентрации фермента в растворе биодеструкция хитозановой пленки в течение 1 ч приводит к падению ММ хитозана в ~2 раза.

В принципе, протеолитический фермент не должен вызывать деструкцию хитозана, являющегося полисахаридом. Однако препарат коллагеназы представляет собой комплекс ферментов. Этот комплекс обнаруживает высокую гликозидазную активность. Таким образом, более вероятным объяснением ферментативной деструкции хитозановых пленок в присутствии коллагеназы представляется воздействие ферментов с гликозидазной активностью на хитозан. Например, ферментом, сопутствующим коллагеназе, является гиалуронидаза, которая, очевидно, может расщеплять гликозидную связь не только в гиалуроновой кислоте, но и в самом хитозане.

С целью проверки данной гипотезы был использован другой ферментативный препарат – лираза, представляющий собой группу ферментов под общим названием гиалуронидаза, катализирующих реакции гидролитического расщепления и деполимеризации основного компонента соединительной ткани гиалуроновой кислоты. Из рис. 1 и 2 (кривые 2) следует, что наблюдаемые закономерности ферментативной деструкции хитозана в присутствии лиразы аналогичны тем, что имели место при использовании в качестве фермента коллагеназы; это позволяет утверждать, что собственно деструкция макромолекул хитозана происходит именно под действием гиалуронидаз как действующих начал обоих используемых ферментов.

Тот факт, что закономерности ферментативной деструкции, наблюдаемые в присутствии двух указанных ферментов, совпадают и качественно, и количественно, можно вероятно объяснить тем, что доступность фермента для взаимодействия с хитозаном невелика, особенно если учесть высокую степень кристалличности хитозана и полимерную природу ферментов. Очевидно, гликозидазы могут воздействовать только на доступные ей звенья хитозана. Дальнейшее увеличение концентрации фермента или времени контакта плен-

ки с ферментом доступность звеньев не изменяет. В результате этого характеристическая вязкость хитозана меняется не монотонно, а достигает определенного предела, после чего перестает изменяться.

Таким образом, обнаруженный факт падения характеристической вязкости хитозана, полученного в виде пленок из уксуснокислого раствора, под действием ферментных препаратов коллагеназы и лиразы как при введении фермента непосредственно в пленку, так и при контакте пленки с подложкой, содержащей раствор ферментного комплекса, может быть обусловлен тем, что ферментативная деструкция хитозана происходит под действием гликозидаз, находящихся в ферментных препаратах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muzzarelli R.A.* Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977.
2. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002.
3. *Рафииков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.

Enzymatic Degradation of Chitosan Films under the Action of Nonspecific Enzymes

E. I. Kulish^a, V. P. Volodina^b, R. R. Fatkullina^b, S. V. Kolesov^a, and G. E. Zaikov^c

^a *Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia*

^b *Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

^c *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: onlyalena@mail.ru

Abstract—The features of the enzymatic degradation process mediated by the nonspecific enzymes collagenase and Lyrase are discussed for chitosan films prepared from acetic acid solutions. It was shown that variations in the acid concentration in the initial solution have a substantial effect on both the structure of chitosan in the film formed and the degree of degradation of film samples.

УДК 541.64:539.33

ПРИРОДА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 2008 г. В. В. Зуев, С. В. Костромин, С. В. Бронников

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.10.2007 г.

Принята в печать 13.02.2008 г.

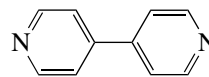
Методами ИК-спектроскопии и поляризационной оптической микроскопии изучено формирование ЖК-состояния в расплаве супрамолекулярного линейного ЖК-полимера на основе дикислоты и бипиридинового основания. Исходя из результатов исследования процесса формирования водородно связанных комплексов и статистического анализа кинетики формирования нематической фазы сделан вывод о том, что исследованная система ведет себя подобно бинарной смеси слабозаимодействующих компонентов, а не полидисперсному полимеру.

Водородная связь широко используется для создания супрамолекулярных систем, в том числе супрамолекулярных полимеров [1]. Важным классом таких полимеров являются супрамолекулярные ЖК-полимеры, подразделяющиеся на полимеры с мезогенными группами в боковых цепях и линейные ЖК-полимеры. Полимеры первого типа изучены Frechet et al. [2–6] и В.П. Шибаевым с сотрудниками [7–10]. ЖК-порядок в подобных системах возникает вследствие образования мезогенного фрагмента путем водородного связывания фрагментов полимера и низкомолекулярной добавки, причем динамическая природа водородной связи и самого мезогенного фрагмента не вносят принципиальных отличий в характер ЖК-состояния по сравнению с традиционными ЖК-полимерами с мезогенными группами в боковой цепи.

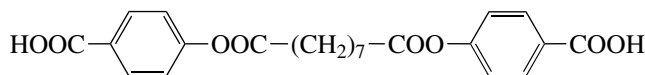
Супрамолекулярные линейные ЖК-полимеры получают, используя Н-взаимодействия молекул с малой ММ либо олигомеров с двумя и более центрами формирования Н-связей; при этом предполагается формирование протяженных линейных цепей [1]. Существуют разные оценки природы ЖК-состояния и длины цепи в подобных полимерах. Так, на основании реологических данных принимают, что длина полимерной цепи может достигать 8–10 звеньев [11], что для ЖК-поли-

меров с мезогенными группами в основной цепи является границей состояния высокомолекулярных полимеров [12], т.е. превышает порог зависимости фазового поведения от ММ. В то же время исследованные системы являются достаточно сложными, способными образовывать многоцентровые водородные связи, что приводит к формированию трехмерных сетчатых структур и, следовательно, может существенно исказить их реологическое поведение по сравнению с обычными линейными полимерами.

Цель данной работы – изучение формирования нематической фазы в супрамолекулярных ЖК-полимерах с мезогенными группами в основной цепи для выяснения природы формирующейся мезофазы и механизмов ее формирования. В качестве модельной системы нами была исследована эквимольная смесь (1 : 1) 4,4'-бипиридина (I) и бис-(4-карбоксифенилоксикарбонил)гептаноата (II):



I



II

При комплексообразовании между дикислотой и дипиридиновым основанием появляется одинарная водородная связь между центрами комплек-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-00195).

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).

сообразования с формированием ЖК-структуры с вытянутыми квазиполимерными цепями.

Соединение I плавится при 108°C , превращаясь в изотропную жидкость, а кислота II, синтезированная по методу [13], не плавится вплоть до температуры разложения 280°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Супрамолекулярные полимеры синтезировали следующим образом: эквимольные количества пиридинового основания и кислоты растворяли в ацетоне, после чего растворитель упаривали на ротационном испарителе, а полученную смесь сушили в вакууме при 0.1 мм рт. ст. при 80°C в течение 12 ч. После этого ее помещали между стеклянными пластинками и быстро нагревали до 200°C . При этом сначала плавилось соединение I, которое постепенно растворяло кислоту II с образованием изотропной жидкости. С течением времени при этой температуре в расплаве зарождались капли нематической фазы (светлые области, имеющие форму круга, на рис. 1а), количество и размер которых увеличивались с течением времени (рис. 1б) до тех пор, пока вся система не переходила в ЖК-состояние (рис. 1в). Отметим, что ранее супрамолекулярные линейные ЖК-полимеры на базе 4,4'-бипиридина и дикарбоновых кислот не исследовались; в литературе описаны лишь низкомолекулярные водородно связанные ЖК-системы на основе 4,4'-бипиридина и монокрбоновых кислот [14, 15]. Хорошо известно, что пиридиновые основания и карбоновые кислоты образуют водородно связанные комплексы. Сравнительно низкая прочность водородной связи ($16\text{--}25\text{ кДж/моль}$) делает эти комплексы лабильными при высоких температурах (более 150°C). Ранее поведение подобных комплексов было исследовано с помощью ИК-спектроскопии как для супрамолекулярных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях [16], так и для супрамолекулярных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЖК-полимер исследовали методом ИК-спектроскопии. Для этого приготовленную смесь помещали между линзами из КВг и выдерживали при 200°C в течение 2 ч, причем через каждые 20 мин записывали ИК-спектры на спектрофото-

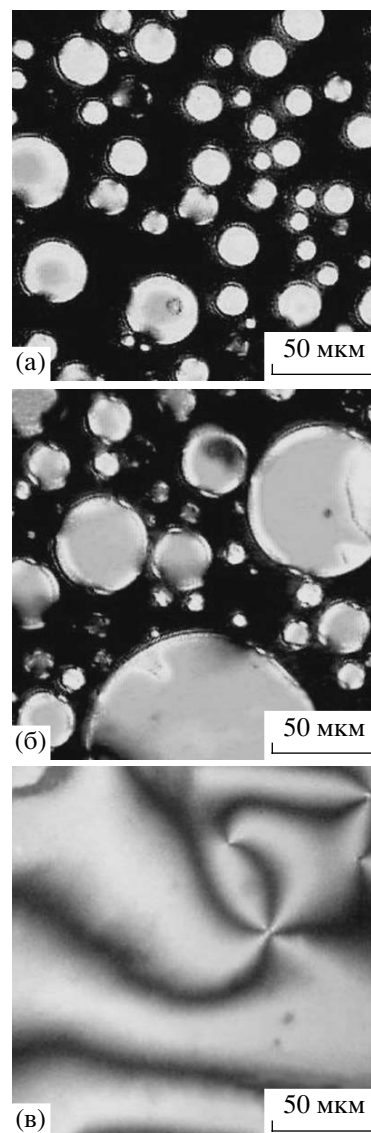


Рис. 1. Фрагменты микрофотографий супрамолекулярной системы в процессе фазового превращения из изотропного в ЖК-состояние через 840 (а), 6420 (б) и 8200 с (в) с момента начала прогрева при 200°C .

метре “Bruker IFS-88”. После этого смесь охлаждали до комнатной температуры и вновь записывали ИК-спектр. Полученные в ходе исследований ИК-спектры приведены на рис. 2.

Исходная смесь при комнатной температуре содержит сравнительно небольшое количество Н-связанного комплекса. На это указывает наличие слабо выраженных полос при 1915 и $2500\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, связанных с поглощением ассоциированных С–ОН и пиридиновых групп [16, 17]. В области поглощения карбонильных групп наблюдаются три полосы: 1690 , 1736 и 1758 см^{-1} . Наибо-

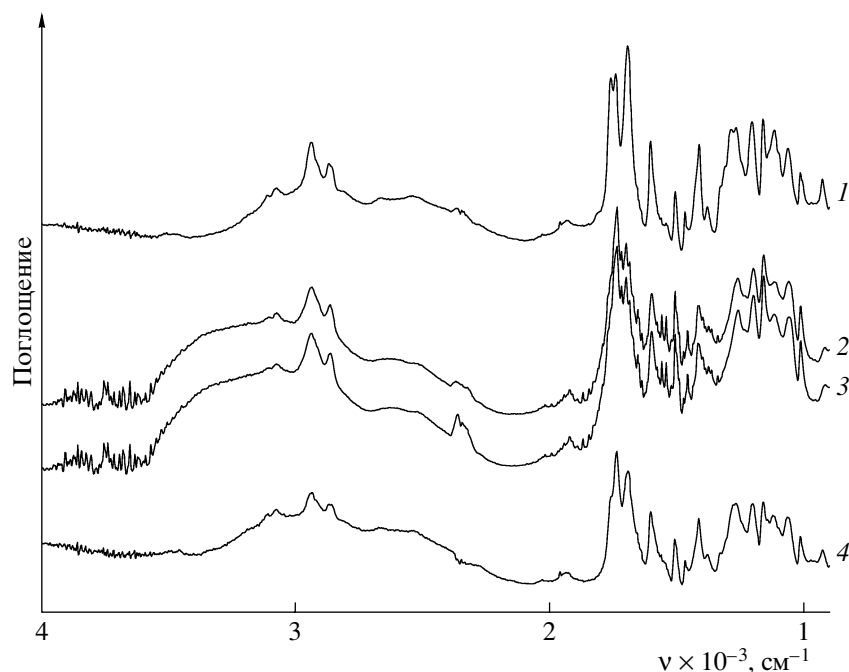


Рис. 2. ИК-спектры супрамолекулярной системы при комнатной температуре (1), через 20 мин (2) и 2 ч прогревания при 200°C (3), а также после кристаллизации из ЖК-расплава при комнатной температуре (4).

лее интенсивна полоса при 1690 см^{-1} , относящаяся к Н-связанным димерам карбоновых кислот. После выдержки при 200°C в течение 20 мин ИК-спектр системы заметно меняется (рис. 2, спектр 2). Интенсивность полос при 1915 и 2500–2600 см^{-1} , обусловленных образованием комплекса, значительно увеличивается. При этом поглощение при 1690 см^{-1} уменьшается, и происходит перераспределение интенсивности в пользу полосы при 1740 см^{-1} , относящейся к свободным, не связанным водородной связью карбонильным группам. Наличие свободных гидроксильных групп подтверждает появление интенсивной полосы при 3200–3500 см^{-1} . Число полос в области поглощения карбонильной группы увеличивается, что свидетельствует о существовании комплексов с пиридиновым основанием различной степени ассоциации. ИК-спектр системы после выдержки при 200°C в течение 2 ч подтверждает наметившиеся изменения (рис. 2, спектр 3). Интенсивность полос, связанных с образованием комплекса между пиридиновым основанием и карбоновой кислотой, растет, однако свободные, водородно не связанные карбоксильные группы также не исчезают. Показательно, что после кристаллизации из ЖК-расплава и охлаждения до комнатной температуры система не возвращается полностью в исходное состояние. Хотя свобод-

ные, водородно не связанные карбоксильные группы полностью исчезают, доля димеров карбоновых кислот падает (рис. 2, спектр 4). Это обусловлено тем, что кристаллизация из упорядоченного ЖК-состояния способствует сохранению Н-связанных комплексов с пиридиновым основанием и создает препятствия для перестройки с образованием димеров карбоновых кислот.

Таким образом, на основании результатов спектроскопических исследований можно сделать вывод о том, что даже при полном фазовом превращении исследованная система химически неоднородна, т.е. полностью не переходит в состояние связанного водородной связью комплекса пиридинового основания и карбоновой кислоты (т.е. супрамолекулярного полимера), а является смесью подобных комплексов разной степени ассоциации и свободных компонентов.

С целью выяснения природы мезофазы и механизмов ее образования были выполнены кинетические исследования формирования процесса нематической фазы в супрамолекулярном ЖК-полимере с мезогенными группами в основной цепи.

На рис. 3 в виде гистограмм представлены результаты статистической обработки микрофотографий, приведенных на рис. 1а и 1б, с использо-

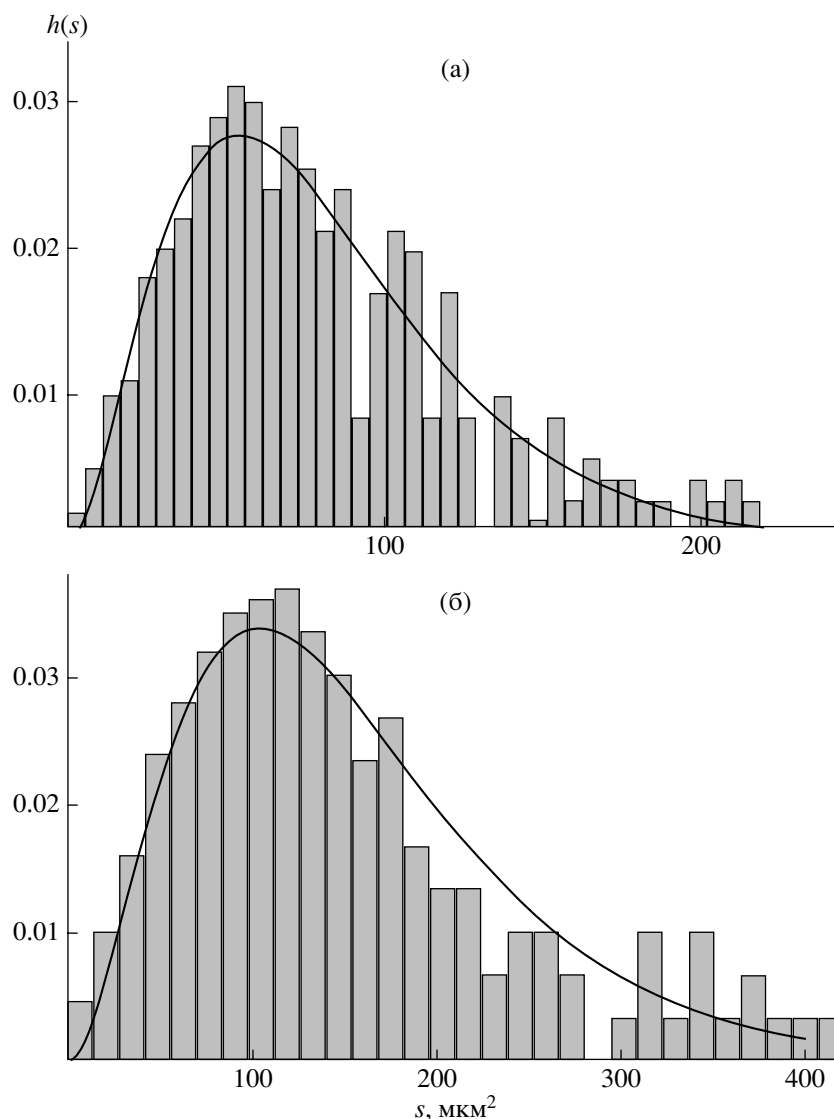


Рис. 3. Статистическое распределение площади капель нематической фазы супрамолекулярной системы в процессе фазового превращения из изотропного в ЖК-состояние через 840 (а) и 6420 с (б) с момента начала прогревания при 200°С и их аналитическое описание с использованием уравнения (1).

ванием программы ImageTool 3.0 (Техасский университет, США). Видно, что в процессе фазового разделения нематическая фаза образует единый статистический ансамбль. Для аналитического описания полученных распределений использовали модель обратимой агрегации [18, 19], ранее успешно применявшуюся для описания статистического распределения размеров структурных образований в материалах различной природы, включая ЖК-системы [18–22].

В модели обратимой агрегации стационарное распределение $h(s)$ характеристического размера s агрегатов описывается функцией, выведен-

ной в рамках термодинамики необратимых процессов [18, 19]:

$$h(s) = as^2 \exp\left(-\frac{s\Delta u_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где a – нормирующий множитель, Δu_0 – энергия агрегации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Распределение (1) представляет модифицированное распределение Гиббса, известное также как Г-функция.

Выбрав в качестве параметра s площадь капель нематической фазы, статистическое распре-

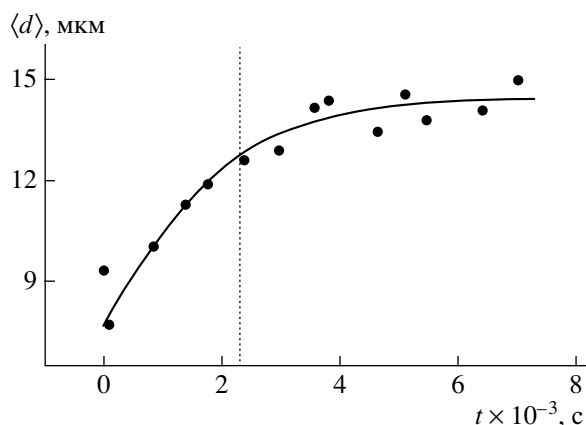


Рис. 4. Зависимость от времени среднего диаметра капель нематической фазы супрамолекулярной системы в процессе фазового превращения при 200°C из изотропного в ЖК-состояние.

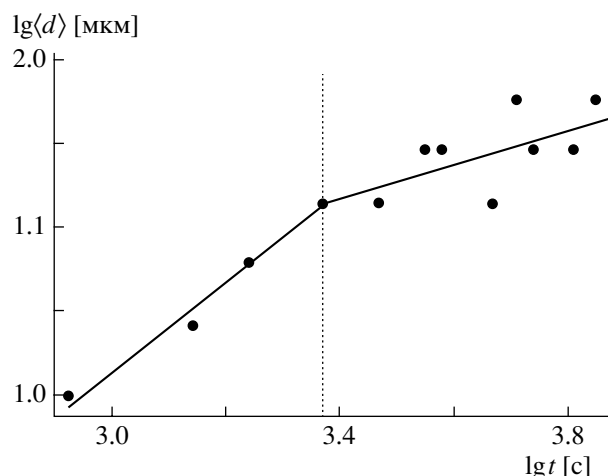


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра капель нематической фазы супрамолекулярной системы в процессе фазового превращения при 200°C от времени в логарифмических координатах.

деление можно характеризовать нормализованным математическим ожиданием, представляющим собой среднюю площадь $\langle s \rangle$ капель:

$$\langle s \rangle = \frac{\int_0^{\infty} sh(s) ds}{\int_0^{\infty} h(s) ds} = \frac{3kT}{\Delta u_0} \quad (2)$$

Связь между линейным средним размером (диаметром) $\langle d \rangle$ капли и $\langle s \rangle$ определяется геометрически:

$$\langle d \rangle = 2 \sqrt{\frac{\langle s \rangle}{\pi}} \quad (3)$$

Сплошными линиями на рис. 3 показаны результаты компьютерной обработки статистических распределений с использованием уравнения (1). Удовлетворительное описание экспериментальных гистограмм свидетельствует о том, что в процессе фазового разделения капли нематической фазы образуют термодинамически оптимизированные статистические ансамбли [18, 19].

Используя уравнения (2) и (3), построили зависимость среднего диаметра $\langle d \rangle$ нематических капель от времени (рис. 4), на которой наблюдаются две стадии кинетики роста размеров капель.

Первая стадия ($0 < t < 2400$ с) характеризует режим зарождения и роста размеров упорядочен-

ной фазы, на протяжении которого диаметр капель быстро растет. На второй стадии ($2400 \text{ с} < t < 7500 \text{ с}$), как следует из кинетических микроскопических наблюдений, увеличение размеров капель происходит главным образом путем их слияния (коалесценции); скорость образования новых капель при этом замедляется.

Для количественного описания кинетики роста размеров нематической фазы использовали универсальный закон роста кластеров в виде скейлинговой функции [23, 24]

$$\langle d \rangle = ct^n \quad (4)$$

Для нахождения значений параметра n строили приведенные выше зависимости в логарифмических координатах (рис. 5). Определенные путем линейной интерполяции значения n позволили установить, что на начальной стадии фазового разделения рост размеров капель упорядоченной фазы описывается зависимостью $t^{1/3}$ ($n = 0.26 \pm 0.03$), тогда как в процессе коалесценции (на второй стадии) увеличение размеров капель происходит пропорционально $t^{1/10}$ ($n = 0.11 \pm 0.04$). Согласно теоретическим работам [23, 24], значение $n \approx 1/3$ для кинетики роста кластеров характерно для бинарных смесей несмешивающихся жидкостей. В то же время для однокомпонентных ЖК-систем (низкомолекулярные вещества, димеры и полимеры с мезогенными группами в основной цепи) и их смесей в процессе фазового превращения изотропная жидкость–нематик значения n обычно

варьируют от 0.5 до 1 [21, 22, 25]. Это особенно важно для полимера, так как он является полидисперсной системой, каждая цепь в которой, однако, имеет мезогенную природу.

Таким образом, в состоянии расплава исследованная система представляет динамическую смесь взаимодействующих соединений, образование водородно связанных мезогенных комплексов в которой не приводит к изменению бинарной природы, несмотря на переход в ЖК-состояние. Следовательно, подобные системы лишь условно могут быть описаны как супрамолекулярные полимеры, и без образования ковалентных связей никакие процессы в системе не могут изменить ее физической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
2. Kato T., Frechet J.M.J. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 23. P. 3818.
3. Kumar U., Kato T., Frechet J.M.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 45. P. 6630.
4. Kato T., Kihara H., Uryu T., Fujishima A., Frechet J.M.J. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 23. P. 6386.
5. Kumar U., Frechet J.M.J. // *Adv. Mater.* 1992. V. 4. № 3. P. 665.
6. Kumar U., Frechet J.M.J., Kato T., Ujiie S., Timura K. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992. V. 31. № 9. P. 1531.
7. Барматов Е.Б., Бобровский А.Ю., Барматова М.В., Шубаев В.П. // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 11. С. 1769.
8. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 1997. V. 22. № 4. P. 447.
9. Barmatov E.B., Bobrovsky A.Yu., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 21. P. 3215.
10. Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А., Барматова М.В., Шубаев В.П. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 3. С. 468.
11. Pourcain C.B.St., Griffin A.C. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 12. P. 4116.
12. Blumstein R.B., Stickles E.M., Blumstein A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 1982. V. 82. P. 205.
13. Fisher H., Zuev V.V. // *Polym. Bull.* 1994. V. 32. № 5–6. P. 559.
14. Kato T., Wilson P.G., Fujishima A., Frechet J.M.J. // *Chem. Lett.* 1990. P. 2003.
15. Kato T., Adachi H., Fujishima A., Frechet J.M.J. // *Chem. Lett.* 1992. P. 265.
16. Kato T., Uryu T., Kaneuchi F., Jin C., Frechet J.M.J. // *Liq. Cryst.* 1993. V. 14. № 5. P. 1311.
17. Lee C.-M., Jariwala C.P., Griffin A.C. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 21. P. 4550.
18. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 20. P. 8697.
19. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 49. P. 13575.
20. Bronnikov S., Sukhanova T. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 358. № 2. P. 200.
21. Bronnikov S., Racles C., Nasonov A., Cazacu M. // *Liq. Cryst.* 2006. V. 33. № 9. P. 1015.
22. Bronnikov S., Dierking I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. № 17. P. 1745.
23. Kandel D. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 79. № 21. P. 4238.
24. Madras G., McCoy B.J. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 17. P. 8042.
25. Dierking I. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 45. P. 10642.

Nature of the Liquid-Crystalline Phase in Supramolecular Linear Polymers

V. V. Zuev, S. V. Kostromin, and S. V. Bronnikov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: zuev@hq.macro.ru

Abstract—The development of the liquid crystal (LC) state in the melt of a supramolecular linear LC polymer based on a diacid and bipyridine base has been studied by IR spectroscopy and polarizing optical microscopy. Relying on experiments on the hydrogen-bonded complex formation and statistical analysis of the formation kinetics of the nematic phase, it is inferred that the system under study behaves like a binary mixture of weakly interacting components rather than a polydisperse polymer.

УДК 514.64:547.633

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СПОСОБНОСТЬ К ИММОБИЛИЗАЦИИ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА НЕТКАНОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ¹

© 2008 г. О. Г. Луценко, Д. П. Полев, И. В. Пимков, О. А. Голубчиков

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7*

Поступила в редакцию 18.10.2007 г.

Принята в печать 19.01.2008 г.

Изучены особенности иммобилизации водорастворимых фталоцианинов на нетканом ПП в зависимости от природы заместителей и металла. Проанализированы спектральные характеристики фталоцианинов, адсорбированных на ПП.

ВВЕДЕНИЕ

Порфириносодержащие полимеры проявляют во многом уникальные свойства и представляют интерес как новые электронные и фотонные материалы, перспективные хемосенсоры и катализаторы многочисленных реакций [1, 2]. Распространение данных исследований на новые полимеры, а также порфириновые аналоги, полученные в последние годы, является важной задачей для науки и технологии.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению особенностей иммобилизации на нетканом ПП водорастворимых фталоцианинов (Рс), сочетающих сульфогруппу с другими заместителями, а также анализу спектральных характеристик данных фталоцианинов, адсорбированных на ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика активации нетканого полипропилена пероксикарбонатом натрия

В круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 2.5 г ПП (пять образцов с массой по 0.5 г), и 200 мл 5%-ного раствора NaOH и доводили раствор до кипения. Затем в реакционную массу добавляли небольшими порциями 10 г пероксикарбоната натрия в течение 1 ч таким образом, чтобы

происходило непрерывное выделение кислорода. Образцы ПП переносили в новый 5%-ный раствор NaOH и вновь добавляли 10 г пероксикарбоната натрия в течение 1 ч. Обработанные образцы промывали дистиллированной водой. О степени модификации образцов судили по спектрам ИК МНПВО.

Методика иммобилизации сульфосодержащих металлофталоцианинов в нетканом ПП

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали предварительно смоченный в дистиллированной воде образец активированного нетканого ПП-материала массой 0.5 г, образец заливали 100 мл водного раствора соответствующего сульфосодержащего металлофталоцианина с концентрацией 3 г/л и выдерживали при 60°C в течение 1 ч. Затем колбу с образцом и раствором оставляли при комнатной температуре на 12 ч. После этого ПП отмывали в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0.1–0.5 г/л до тех пор, пока промывные воды не становились прозрачными, и сушили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап работы заключался в активации нетканого ПП пероксикарбонатом натрия. В результате обработки на поверхности ПП-волокна появлялись кислородсодержащие группы. Об этом свидетельствуют полосы поглощения в области 1740 и 1710 см⁻¹ в спектрах ИК МНПВО, соответствующие валентным колебаниям связи С=О в карбонильной группе, а также полоса поглощения при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-1534.2006.3).

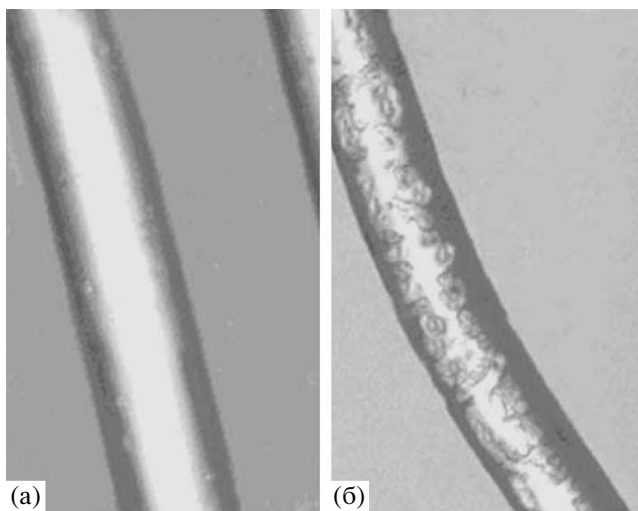


Рис. 1. Микрофотография поверхности волокна нетканого ПП до (а) и после активации (б). Увеличение 90.

3300 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям водородно связанных групп OH [3].

Сравнение микрофотографий исходного и активированного образцов нетканого ПП (рис. 1) выявляет изменения структуры поверхности волокна, обусловленные активацией, а именно появление трещин и зазубрин.

На втором этапе работы проводили нанесение сульфосодержащих фталоцианинов на активированную поверхность волокон нетканого ПП. Для нанесения использовали дисульфокислоту фталоцианина кобальта, тетра(сульфофенил)фталоцианин кобальта, тетра(карбоксисульфо)фталоцианин кобальта, а также тетра(бромсульфо)фталоцианин кобальта и меди.

Определение содержания водорастворимых фталоцианинов в нетканом ПП показывает, что наибольшей степенью иммобилизации обладает медный комплекс тетра(бромсульфо)фталоцианина.

Концентрация фталоцианина в материале, характеризующая степень иммобилизации, составляет 5.73 мг/г для $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$, 0.45 мг/г для $\text{CoPc}[4\text{-Ph}(\text{SO}_3\text{H})]_4$, 0 мг/г для $\text{CoPc}(4\text{-COOH})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$, 5.89 мг/г для $\text{CoPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ и 7.31 мг/г для $\text{CuPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$.

Сравнивая способность к адсорбции кобальтовых комплексов, необходимо отметить, что тетра(карбоксисульфо)фталоцианин кобальта иммобилизовать на нетканом ПП не удалось. Вероятно, это связано с внутримолекулярным взаимодействием карбокси- и сульфогрупп, рас-

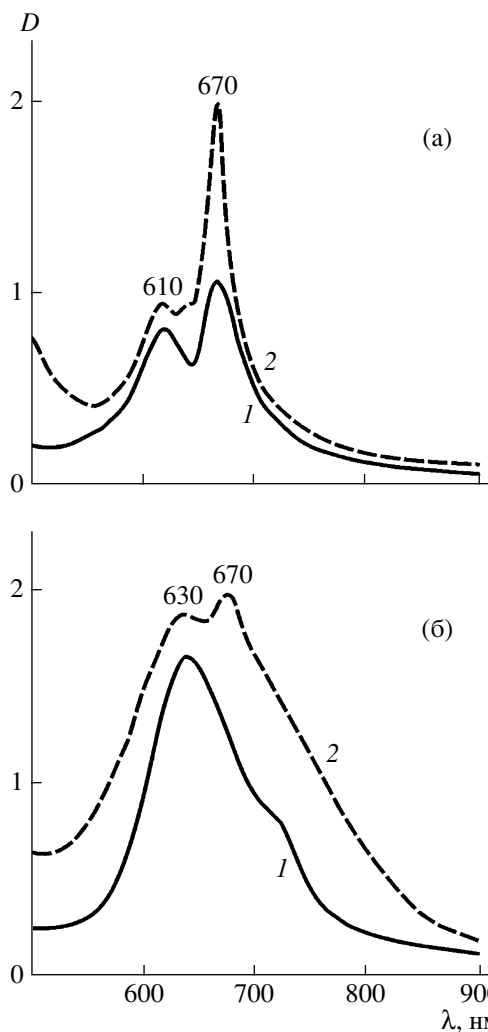


Рис. 2. Электронные спектры поглощения фталоцианинов $\text{CoPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ (а) и $\text{CoPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$ (б), иммобилизованных на нетканом ПП (1), и тех же фталоцианинов в 0.5%-ном растворе NaOH (2).

положенных в *орто*-положении друг к другу в бензольных ядрах макрокольца. Кроме того, наблюдается малая степень адсорбции тетра(сульфофенил)фталоцианина кобальта. Данный факт можно объяснить сравнительно большими размерами молекулы фталоцианина.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что степень иммобилизации металлофталоцианинов на нетканом ПП зависит от характера заместителей, находящихся на периферии молекулы, и природы металла.

Состояние сульфосодержащих фталоцианинов на нетканом ПП изучали по разработанной нами ранее методике спектрального исследования окрашенных дисперсных материалов [4].

Электронный спектр поглощения фталоцианина $\text{CoPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$, иммобилизованного на нетканом ПП, характеризуется интенсивной полосой в длинноволновой области (Q -полосой) при 670 нм и менее интенсивной полосой в коротковолновой области при 610 нм (рис. 2а, кривая 2). Характер спектра комплекса $\text{CuPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$, адсорбированного на ПП, отличается от предыдущего: интенсивность полос в области 630 и 670 нм практически одинакова (рис. 2б, кривая 2).

Интересно отметить, что аналогичные спектральные изменения при переходе от кобальтового к медному комплексу бромсульфозамещенного металлофталоцианина наблюдались и в водно-щелочных растворах [5]. Так, в 0.5%-ном растворе NaOH спектр комплекса кобальта в видимой области имеет два четких максимума: более интенсивный длинноволновый при 670–671 нм и менее интенсивный коротковолновый при 606–613 нм (рис. 2а, кривая 1). Спектр комплекса меди, напротив, имеет более интенсивный коротковолновый максимум в области 602–611 нм, а на длинноволновом спаде основной полосы фиксируется плечо при ~675 нм (рис. 2б, кривая 1).

Отмеченные особенности спектров характерны для других известных сульфозамещенных металлофталоцианинов и объясняются наличием в растворах, а, значит, и на поверхности ПП ассоциированных и неассоциированных молекул. Согласно литературным данным [6], полоса при 670–680 нм соответствует мономерной форме.

Спектральные характеристики образца (полипропилен– $\text{CoPc}[4\text{-Ph}(\text{SO}_3\text{H})_4]_4$) также указывают на межмолекулярные взаимодействия с образованием ассоциатов. Аналогичную картину наблюдали в водно-щелочных растворах этого комплекса [7].

Анализ электронных спектров данных образцов показал, что, как и в растворе, при больших концентрациях на волокне фталоцианин находит-

ся в ассоциированной форме, а при малых концентрациях в форме, близкой к мономерной.

Таким образом, можно сделать вывод, что после активации нетканого ПП изменяется его структура. Данный факт подтверждают полосы, соответствующие колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в карбонильной группе на спектрах ИК МНПВО, а также появление трещин и зазубрин на микрофотографиях активированных образцов. Степень иммобилизации металлофталоцианинов на активированном ПП зависит от характера заместителей, находящихся на периферии молекулы, и природы металла. Так, иммобилизация тетра(карбоксисульф)фталоцианина кобальта невозможна в связи с наличием внутримолекулярного взаимодействия карбокси- и сульфогрупп. Отметим также, что электронные спектры поглощения сульфосодержащих фталоцианинов кобальта на нетканом ПП аналогичны спектрам соответствующих фталоцианинов в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д.* Катализ иммобилизованными комплексами. М.: Наука, 1991.
2. *Курек С.С.* // Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 223.
3. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. *Голубчиков О.А., Пимков И.В., Луценко О.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 8. С. 14.
5. *Луценко О.Г., Кулинич В.П., Шапошников Г.П.* // Журн. орган. химии. 2003. Т. 73. № 9. С. 1548.
6. *Rollman L.D., Iwamoto R.T.* // J. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 6. P. 1455.
7. *Луценко О.Г., Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Любимцев А.В.* // Журн. орган. химии. 2004. Т. 74. № 3. С. 491.

Effect of Substituents on the Immobilizing Ability of Polypropylene Nonwoven for Sulfonated Phthalocyanines

O. G. Lutsenko, D. P. Polev, I. V. Pimkov, and O. A. Golubchikov

*Ivanovo State University for Chemistry and Technology,
ul. F. Engel'sa 7, Ivanovo, 153000 Russia
e-mail: oksilutch@mail.ru*

Abstract—The specifics of immobilization of water-soluble phthalocyanines on a nonwoven polypropylene (PP), depending on the nature of substituents and the metal, was studied. The spectral characteristics of the phthalocyanines adsorbed on PP were analyzed.

УДК 541.64:542.952:546.657

ИОДИД НЕОДИМА(II) КАК НОВЫЙ АГЕНТ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПО МЕХАНИЗМУ ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION¹

© 2008 г. С. И. Гусев*, С. Д. Зайцев*, Ю. Д. Семчиков*, М. Н. Бочкарев**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49

Поступила в редакцию 28.11.2007 г.

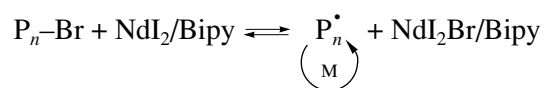
Принята в печать 04.03.2008 г.

Одна из актуальных задач в области синтетической химии полимеров связана с поиском новых систем псевдоживой и контролируемой радикальной полимеризации. Большинство агентов псевдоживой радикальной полимеризации дают возможность увеличивать ММ полимера и получать блок-сополимеры. Контролируемая радикальная полимеризация позволяет решать указанные выше задачи и вместе с тем существенно уменьшает полидисперсность полимера. Среди методов контролируемой радикальной полимеризации наиболее эффективным приемом в плане достижения наиболее узкого ММР является радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) [1, 2]. С использованием данного метода оказалось возможным контролировать ММР продуктов полимеризации большого количества мономеров и осуществлять направленный дизайн макромолекул. Наиболее изученными каталитическими системами ATRP-полимеризации являются комплексы металлов переменной валентности – Cu, Fe, Ni, Ru. К числу металлов, отвечающих необходимым требованиям, но не изученных в указанном отношении, относятся лантаноиды Nd, Sm, Eu, Dy, Tm и Yb, способные образовывать двухвалентные и трехвалентные соединения [3]. Особый интерес в качестве компонента каталитической системы представляет неодим – сильнейший одноэлек-

тронный восстановитель, способный в мягких условиях восстанавливать галоидуглеводороды с промежуточным генерированием свободных радикалов [4].

В настоящей работе предложена новая каталитическая система ATRP-полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) с участием иодида неодима(II), 2,2'-бипиридила (Bipy) и 1-бром-1-фенилэтана (БФЭ). Применение данной каталитической системы приводит к получению ПММА и ПС с более низкими коэффициентами полидисперсности, чем у продуктов “обычной” радикальной полимеризации ММА и стирола (таблица). Существенно то, что предложенная нами система инициирует полимеризацию ММА в относительно “мягких” условиях (60°C), тогда как типичные системы ATRP работают при 90°C.

Характерной особенностью радикальной полимеризации по ATRP-механизму является постполимеризация, т.е. увеличение ММ полимера, полученного в присутствии инициатора псевдоживой полимеризации, при добавлении новой порции мономера, не содержащего инициатор. В присутствии каталитической системы NdI₂/Bipy/БФЭ при 110°C нами проведена полимеризация стирола до конверсии 15.6 мас. % (ПС-1). После очистки полимер представлял собой совокупность макромолекул ПС, содержащих, согласно предполагаемому механизму ATRP-процесса, на концах цепи атомы галогена:



Для “оживления” таких цепей необходимы соль металла переменной валентности в низшей

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00500, 08-03-97048-р_поволжье_а) и Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” (проект 2007-3-1,3-26-01-314).

E-mail: semchikov@ichem.unn.ru (Семчиков Юрий Денисович).

Молекулярно-массовые характеристики ПММА и ПС, полученные полимеризацией в присутствии иодида неодима(II) ($[\text{NdI}_2] = [\text{БФЭ}] = 0.1$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.2$ моль/л)

Мономер	Каталитическая система	T , °C	Время, ч	P , %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ММА (в толуоле)	$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}/\text{Виру}$	90	7.3	25.8	56.4	1.50
ММА	$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}/\text{Виру}$	90	7.3	54.0	38.8	1.58
ММА	$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}$	60	12.3	16.0	20.4	1.45
ММА*	–	60	3.0	14.8	467	2.0
Стирол	$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}/\text{Виру}$	110	7.3	15.6	10.4	1.40
Стирол*	–	110	2.5	18.2	219	2.1

* Инициатор ДАК (5×10^{-3} моль/л).

степени окисления и лиганд. В первом случае мы использовали CuBr и Виру – наиболее часто применяемую систему в АТРП-полимеризации. Добавление $\text{CuBr}/\text{Виру}$ в концентрации, соответствующей концентрации NdI_2 на первой стадии, к новой порции стирола, содержащей 4.4 мас. % ПС-1, привело к продолжению полимеризации при той же температуре. Полимер был выделен на конверсии 18.4 мас. % (ПС-2). На рис. 1 представлены гель-хроматограммы полимеров ПС-1 и ПС-2. По смещению кривой ММР полимера ПС-1 в об-

ласть больших ММ можно судить о псевдоживом характере процесса; при этом коэффициент полидисперсности M_w/M_n выделенного ПС уменьшается от 1.40 до 1.21.

Во втором случае с целью подтверждения протекания полимеризации по предложенному механизму была реализована вторичная полимеризация с использованием иодида неодима(II). Исходный полимер (ПС-1') был получен при 110°C в присутствии системы $\text{NdI}_2/\text{Виру}/\text{БФЭ}$; конверсия

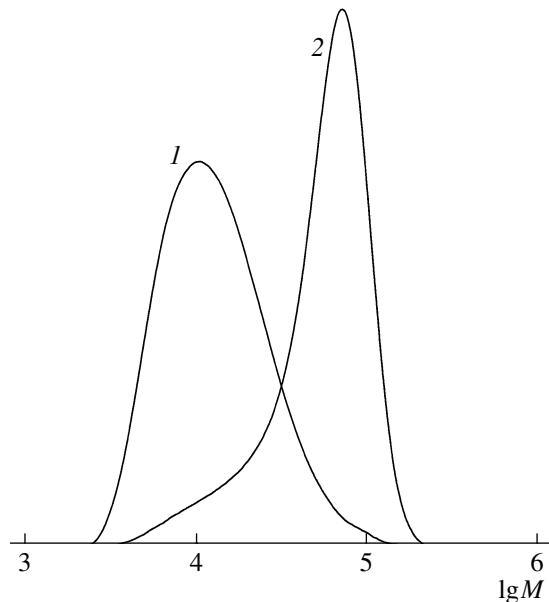


Рис. 1. Гель-хроматограммы ПС-1 (1) и ПС-2, полученного вторичной полимеризацией (2). $T = 110^\circ\text{C}$, концентрация “активного” ПС в стироле $\omega_{\text{ПС}} = 4.4$ мас. %, конверсия 18.4 мас. %. 1: $[\text{NdI}_2] = [\text{БФЭ}] = 0.1$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.2$ моль/л, $M_n = 10.4 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.40$, конверсия 15.6 мас. %. 2: $[\text{CuBr}] = 0.1$, $[\text{Виру}] = 0.2$ моль/л, $M_n = 55.0 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.21$.

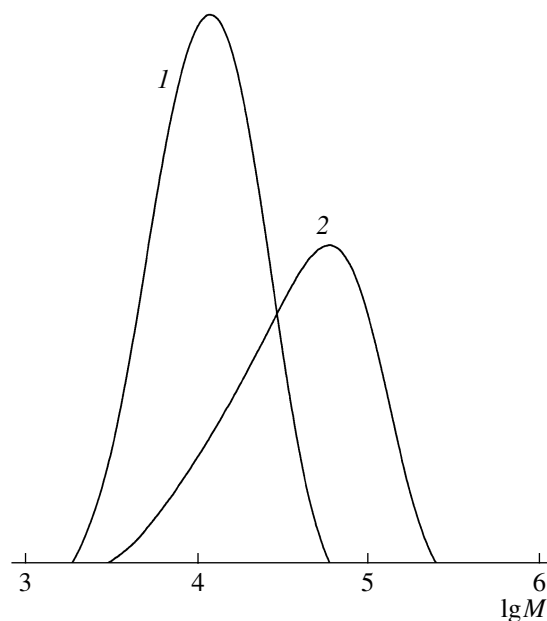


Рис. 2. Гель-хроматограммы ПС-1' (1) и ПС-2', полученного вторичной полимеризацией (2). $T = 110^\circ\text{C}$, $\omega_{\text{ПС}} = 10$ мас. %, конверсия 14.2 мас. %. 1: $[\text{NdI}_2] = [\text{БФЭ}] = 0.2$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.4$ моль/л, $M_n = 10.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.52$, конверсия 24.4 мас. %. 2: $[\text{NdI}_2] = 0.2$ моль/л, $[\text{Виру}] = 0.4$ моль/л, $M_n = 32.8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.95$.

составляла 24.4 мас. %. Добавление на второй стадии к раствору стирола, содержащему 10 мас. % ПС-1', NdI₂/V₁py в концентрации, соответствующей содержанию атомов галогена в полимере, как и в случае с CuBr/V₁py, приводит к возобновлению процесса при соответствующей температуре. Вторичная полимеризация была остановлена при достижении конверсии полимера 14.2 мас. % (ПС-2'). На рис. 2 видно, что образование ПС-2' сопровождается смещением моды, соответствующей ПС-1', в область больших ММ, что может быть вызвано только удлинением цепей исходного полимера в результате последовательного увеличения числа звеньев.

Таким образом, впервые изученная нами каталитическая система на основе иодида неодима(II)

является новым агентом псевдоживой радикальной полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Radical Polymerization/Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis. New York: Wiley-Interscience, 2002.
2. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
3. Bochkarev M.N. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 9–10. P. 835.
4. Fagin A.A., Balashova T.V., Kusyaev D.M., Kulikova T.I., Glukhova T.A., Makarenko N.P., Kurskii Y.A., Evans W.J., Bochkarev M.N. // Polyhedron. 2005. V. 25. № 5. P. 1105.

Neodymium(II) Iodide as a New Atom Transfer Radical Polymerization Agent

S. I. Gusev^a, S. D. Zaitsev^a, Yu. D. Semchikov^a, and M. N. Bochkarev^b

^a Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: semchikov@ichem.unn.ru

Высокомолекулярные соединения

Серия С

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2008, том 50, № 7, с. 1296–1321

УДК 541.64:547.796

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ОКСАДИАЗОЛЬНЫМИ, ТРИАЗОЛЬНЫМИ И ТЕТРАЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ

© 2008 г. В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, Л. И. Верещагин

*Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1*

Рассмотрены вопросы синтеза и свойств карбоцепных полимеров с боковыми азольными фрагментами, содержащими три и четыре гетероатома. Систематизированы и обобщены данные по синтезу виниловых производных оксади-, три- и тетразолов и их полимеризационной способности. Демонстрированы возможности реакций полимераналогичных превращений для получения и модификации поливинилазолов. Проанализирована взаимосвязь строения и некоторых свойств указанных полимеров.

К настоящему времени накоплена значительная информация по синтезу и свойствам полимерных соединений, содержащих в своей структуре оксадиазольные, триазольные и тетразольные циклы. За многолетний период внимания исследователей к этим соединениям сформировались и определенные подходы к их созданию, некоторые из которых легли в основу технологий крупнотоннажного производства полимеров. Однако последнее относится исключительно к гетероцепным полимерам с 1,3,4-оксади- и 1,2,4-триазольными циклами в основной цепи [1, 2]. Карбоцепные полимеры (поливинилазолы) в большей степени остаются предметом научно-теоретических исследований и до сих пор не востребованы на мировом рынке полимерных материалов. Единственной попыткой внедрения крупнотоннажного производства подобных полимеров можно считать непродолжительный выпуск в России в начале 90-х годов поли-N-метил-5-винилтетразола, который предполагалось использовать в качестве компонента твердого реактивного топлива [3]. В этой связи анализ и систематизация подходов “конструирования” макромолекул карбоцепных полимеров с оксадиазольными,

триазольными и тетразольными фрагментами в качестве боковых заместителей, обобщение сведений по их свойствам могут способствовать развитию новых направлений исследований в химии поливинилазолов и реальному практическому применению таких полимерных соединений.

Синтез винилазолов с тремя и четырьмя гетероатомами в цикле

Наличие мономерной базы во многом определяет интерес и к полимерам на основе указанных мономеров. Полимеризационный путь получения высокомолекулярных соединений чаще всего связан с синтезом соответствующих мономеров, способных в определенных условиях превращаться в высокомолекулярные продукты. Существуют несколько общих подходов к получению винильных производных рассматриваемых азотсодержащих гетероциклов: прямое введение винильной группы в гетероцикл, формирование винильной группы при гетероцикле, формирование гетероцикла при винильной группе, замена гетероцикла при винильной группе, модификация виниловых мономеров азолов. Выбор того или иного подхода определяется природой гетероцикла и имеющихся в нем заместителей, а также за-

E-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru (Кижняев Валерий Николаевич).

данным положением винильной группы в синтезируемом мономере.

Прямое введение винильной группы в гетероцикл

Данный подход может быть использован для синтеза N-винильных производных гетероциклов, содержащих в своей структуре исключительно атомы азота (1,2,3- и 1,2,4-триазолы, тетразол) при условии наличия в исходном гетероциклическом соединении свободной N-H-функции.

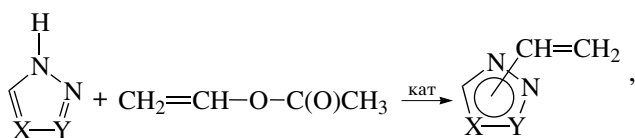
Прямое винилирование ацетиленом является традиционным способом введения винильной группы только в 1,2,3- и 1,2,4-триазольные циклы [4–8]:



где X = CH, Y = N; X = N, Y = CH.

Подобным способом были синтезированы виниловые мономеры, содержащие в циклическом фрагменте амино-, метильные, фенильные [9, 10], бензо- [11, 12] и сложноэфирные заместители [13, 14]. Участие в реакции несимметричных производных триазолов приводит к получению изомеров с различным расположением винильной групп относительно заместителей цикла. По противоречивым данным работ [15, 16] при взаимодействии незамещенного 1,2,4-триазола с ацетиленом с выходом до 15% образуется N-винилтриазол с винильной группой в четвертом положении гетероцикла.

Более универсальным способом введения винильной группы в гетероцикл является реакция *транс*-винилирования, поскольку она позволяет получать N-винилазолы как с триазольными [12, 17, 18], так и с тетразольными циклами [19–24]:



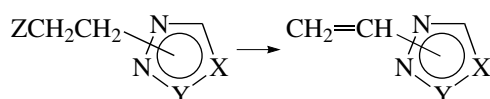
где X = CH, Y = N; X = N, Y = CH; X = Y = N. В качестве винилирующего агента в подавляющем большинстве случаев использовали винилацетат и значительно реже винилбутиловый эфир [24]. Указанная реакция протекает в присутствии ка-

талитических систем на основе ацетата ртути с добавками эфира трехфтористого бора [12, 13, 19, 23], серной [19], уксусной [21, 22] или трифторуксусной кислоты [18]. Последняя каталитическая система является наиболее универсальной, поскольку обеспечивает удовлетворительные и воспроизводимые выходы винилтри- и винилтетразолов с различными заместителями в цикле, включая полиядерные структуры [25]. Как и в случае винилирования ацетиленом, в результате реакции винильного обмена с участием несимметричных производных азолов образуются изомеры с расположением винильной группы при различных атомах азота в цикле.

Формирование винильной группы при гетероцикле

Формирование винильной группы при гетероцикле является наиболее универсальным подходом в молекулярном дизайне азолсодержащих мономеров, поскольку позволяет получать винильные производные для всех обсуждаемых азолов с расположением непредельного фрагмента как при N-, так и при C-атомах цикла.

Винильная группа может быть сформирована посредством реакций дегидрогалогенирования [19, 26–31], дегидратации [32, 33], дезаминирования [26, 34, 35] из соответствующих прекурсоров, каковыми могут быть N- или C-β-хлор-, гидроксидили диметиламиноэтильные производные оксадиазолов, триазолов, тетразола:



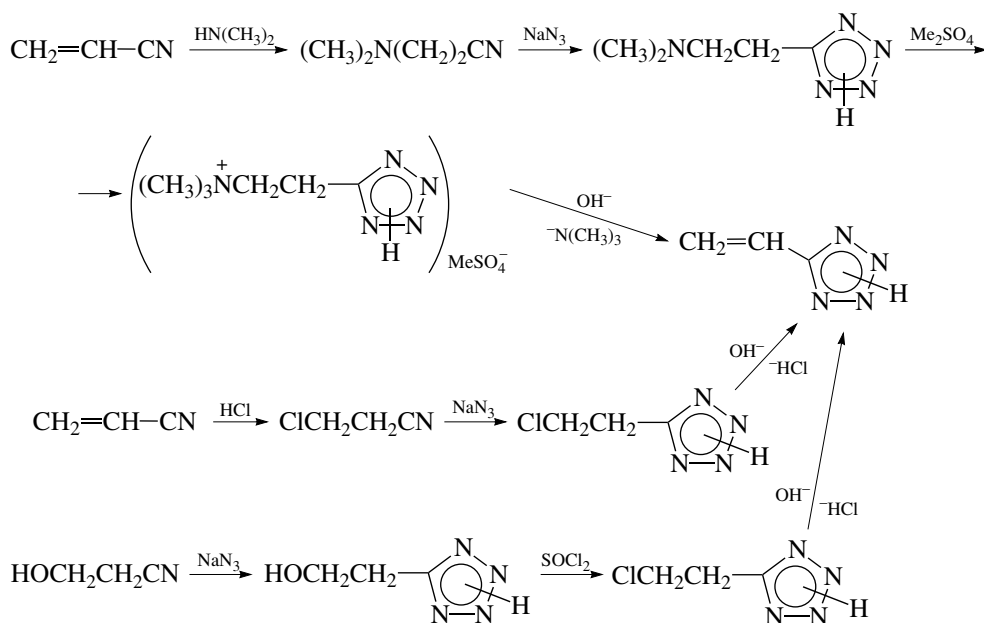
Здесь X = O, Y = CR, Z = N(CH₃)₂; X = N-H, Y = CR, Z = OH; X = N-H, Y = N, Z = N(CH₃)₂, Cl, Br; X = Y = N, Z = Cl.

В свою очередь существует два варианта выхода на субстраты для реакций элиминирования, а именно, введение прекурсора винильной группы в гетероцикл или формирование гетероцикла у готового прекурсора. Выбор того или иного варианта определяется положением винильной группы (при N- или C- атомах цикла) в будущем мономере.

Так, все синтетические методы, связанные с получением C-винилазолов, принципиально сходны в том, что у изначально готового прекурсора

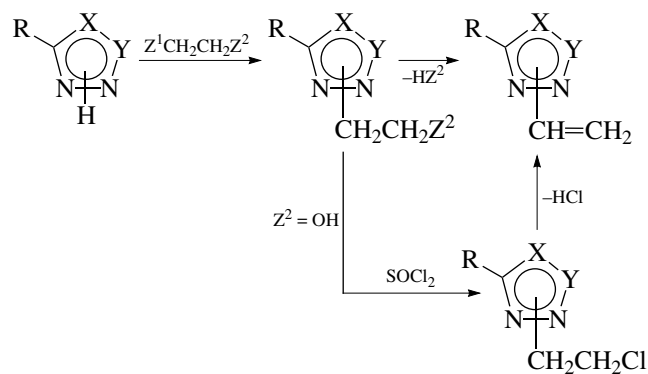
винильной группы формируют соответствующий гетероцикл, а затем в одну стадию осуществляют синтез винильного производного. Примерами

данного варианта могут служить цепочки химических превращений, приводящих к образованию 5-винилтетразола [26]:



При необходимости введения в тетразольный цикл алкильного заместителя реакцию алкилирования гетероцикла проводят в предшественнике винилового мономера, а затем уже формируют винильную группу реакцией элиминирования. Подобная цепь превращений через диметиламиноэтильные производные нашла воплощение в технологической схеме опытного производства 1- и 2-метил-5-винилтетразолов [34].

При синтезе N-винилазолов предшественник винильного мономера получают введением прекурсора винильной группы в уже сформированный гетероцикл, как правило, реакцией алкилирования соответствующего азота [26–31]:



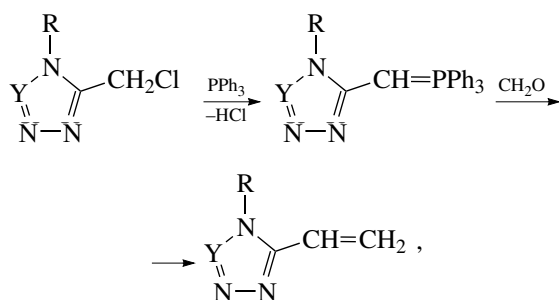
(X = N, Y = CH; X = CH, Y = N; X = Y = N; Z¹ = Z² = Cl; Z¹ = Cl, Z² = OH).

Аналогичный подход был использован для синтеза и N-изо-пропенильных производных тетразола, где в качестве алкилирующего агента использовали аллилгалогениды или галогензамещенные спирты в кислой среде [36]. Как и в случае C-винилазолов, при синтезе N-винильных мономеров на стадии формирования винильной группы предпочтение отдается реакции дегидрогалогенирования.

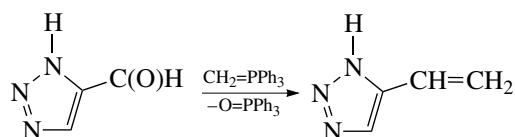
Известны более редкие случаи в практике получения N-винилазолов, когда предшественники виниловых мономеров синтезировали путем формирования гетероцикла при прекурсор винильной группы (как при синтезе C-винилазолов). Так, конденсацией α-диазо-β-оксоальдегидов с 2-бром-1-аминоэтаном [37] или реакцией β-хлорэтилазида с ацетиленовыми соединениями [28] были получены N-(β-галогенэтил)-1,2,3-триазолы, дегидрогалогенированием которых синтезировали соответствующие мономеры.

Еще одним примером формирования винильной группы при гетероцикле является известный

способ синтеза С-винильных производных тетразола, 1,2,3- и 1,2,4-триазолов, основанный на реакции Виттига:



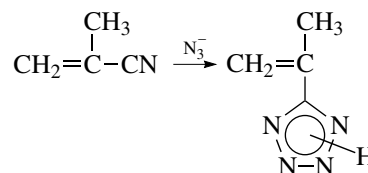
где Y = CH или N. Гетероцикл с илидным фрагментом может быть получен из хлорметильного производного азола реакцией с трифенилфосфином [19, 38]. При необходимости синтеза винилазолов со свободной N-H-функцией альдегидная группа должна находиться при гетероцикле, как, например, при получении 4-винил-1,2,3-триазола [39]:



Формирование гетероцикла при винильной группе

Данный подход к синтезу винильных производных азолов, несмотря на свою кажущуюся простоту, не имеет широкого практического применения. Это обусловлено как малодоступностью винильных соединений – прекурсоров для синтеза винилазолов, так и склонностью винильного фрагмента к различного рода полимеризационным процессам в условиях реакций формирования азотистых гетероциклов, большинство из которых основано на 1,3-диполярном циклоприсоединении азидогруппы к различным дипольрофилам, каковыми могут быть ацетиленовые, нитрильные, изонитрильные соединения. Примерами рассматриваемого подхода может служить синтез замещенных N-винил-1,2,3-триазолов взаимодействием винилазида с карбонильными соединениями, содержащими активированные метиленовые фрагменты [40] или с α -кетофосфоранами [41], а также синтез С-винилтри- и тетразолов взаимодействием ацетилен- [42–44] или нитрилсодержащих [45, 46] винильных соединений с органическими и неорганическими азида-

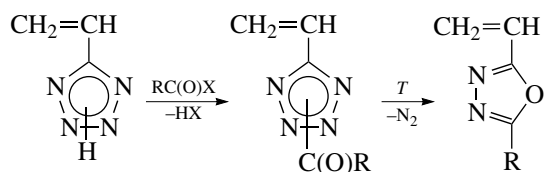
ми. Однако реальное препаративное значение имеет лишь реакция получения из метакрилонитрила 5-изопропенилтетразола [47]:



Аналогичный подход, но другой тип реакции, лежит в основе синтеза винилового мономера с 1,3,4-оксадиазольным циклом. 2-Амино-5-винил-1,3,4-оксадиазол образуется при внутримолекулярной циклизации винильного синтона – акрилоилгидразида, который получен *in situ* взаимодействием акрилоилхлорида с гидразидом цианоимдомуравьиной кислоты [48].

Изменение природы гетероцикла при винильной группе

Известен лишь один пример такого подхода для синтеза винилового мономера, содержащего в своей структуре один из рассматриваемых в работе гетероциклов. 2-Винил-5-R-1,3,4-оксадиазолы были синтезированы с высоким выходом (до 95%) из 5-винилтетразола [47, 49]:



где X = Cl, O(O)CR; R = CH₃, CF₃, Ph. В основе синтеза лежит способность ацилированного тетразольного цикла подвергаться рециклизации с выбросом молекулы азота и образованием оксадиазольного кольца. С точки зрения молекулярного дизайна данная реакция может служить удобным подходом к синтезу широкого спектра 1,3,4-оксадиазолсодержащих винильных мономеров путем варьирования используемых в реакции ацилирующих реагентов.

Модификация винильных мономеров азолов

“Конструирование” структур винильных мономеров с азольными циклами можно осуществлять посредством их модификации. Как правило, такой подход связан с введением или заменой различных заместителей в гетероцикле без предва-

рительной защиты винильной группы. Например, наличие повышенной С–Н-кислотности у 1-винилтетразола позволило осуществить реакцию аминометилирования и синтезировать 1-винил-5-диметиламинотетразол [50]; реакцией меркурирования осуществлен синтез непредельного бис-тетразо-лилртутного производного с последующим выходом на 1-винил-5-йодтетразол [51]. Весьма перспективной с точки зрения функционализации гетероциклов является хлорметильная группа. Так, авторы работы [23] для синтеза функционально замещенных 2-винилтетразолов использовали реакции замещения галогена в 2-винил-5-хлорметилтетразоле различными нуклеофилами.

Наличие в триазольных и тетразольных циклах основных атомов азота обуславливает способность указанных гетероциклов, в том числе и их винильных производных, к реакции кватернизации с образованием четвертичных солей [52–55], которые можно рассматривать как мономеры для синтеза полиэлектролитов катионной природы.

Существенно расширить возможности модификации виниловых мономеров с тремя и четырьмя атомами азота в цикле позволяет способность указанных соединений к образованию комплексов с ионами ряда металлов [56–61]. Формирование комплексов в большинстве случаев протекает легко уже при смешении растворов винилазолов с солями металлов, не требуя продолжительного нагревания. Поскольку в координации ионов металлов участвуют атомы азота азольных циклов, а винильная группа не участвует в комплексообразовании и сохраняет способность к полимеризации, комплексные соединения на основе винилазолов можно рассматривать как потенциальные мономеры для синтеза металло-содержащих полимеров.

Таким образом, разнообразие подходов к молекулярному дизайну и многообразие структурных вариаций непредельных соединений с оксиди-, три- и тетразольными циклами обуславливает существование обширной мономерной базы для полимеризационного пути создания азолсодержащих полимеров.

Полимеризация виниловых мономеров азолов с тремя и четырьмя гетероатомами

Вопросы полимеризационной способности рассматриваемых винилазолов служили предме-

том обсуждения многочисленных публикаций, поэтому в настоящем обзоре представляется целесообразным выделить основные положения, отражающие влияние строения исходных мономеров на процессы их полимеризации.

Влияние способа инициирования на полимеризацию винилазолов

Несмотря на многообразие приводимых разными авторами способов инициирования полимеризации виниловых производных оксиди-, три- и тетразолов (анионный и катионный катализ [62], радиационное [63] и электрохимическое [64–68] инициирование), наибольший практический интерес представляет радикальная полимеризация указанных мономеров под действием вещественных инициаторов (ДАК, пероксид бензоила, персульфаты, окислительно-восстановительные системы), которая, как правило, не сопровождается различными побочными эффектами и позволяет получать полимерные продукты с максимальным выходом. Наиболее универсальным инициатором является ДАК, эффективность которого при полимеризации винилазолов значительно выше, чем у перекисных инициаторов, что выражается в более высоких скоростях реакции, выходах и ММ образующихся полимеров [69, 70]. Более высокие скорости полимеризации под действием ДАК обусловлены существенно большими величинами констант инициирования, что наглядно продемонстрировано на примере полимеризации 5-винилтетразола (табл. 1). Однако для большинства мономеров наибольшие скорости полимеризации и ММ образующихся полимеров (до 5×10^6) наблюдаются в водной среде под действием персульфата аммония (ПСА). Кроме того, способность некоторых винилтри- и тетразолов к донорно-акцепторному взаимодействию с перекисными инициаторами (пероксид бензоила, ПСА) обуславливает возможность протекания полимеризации при пониженных температурах [72, 73]. Весьма высокой эффективностью при синтезе полимеров на основе винилазолов обладают различные окислительно-восстановительные системы, одним из компонентов которых являются ПСА и H_2O_2 [74–76]. Так, например, полимеризация 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразолов в воде в присутствии иницирующей системы $FeSO_4$ –ПСА– $K_2S_2O_5$ при $60^\circ C$ протекает практи-

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации 5-винилтетразола в присутствии различных инициаторов [26, 71]

Инициатор	Растворитель	Температура, °С	Кинетические порядки по		$k_i \times 10^5, \text{с}^{-1}$	$E_{\text{эф}}, \text{кДж/моль}$
			[М]	[I]		
ДАК	Этанол	60	1.5	0.5	0.96	83.3
Пероксид бензоила	Этанол	60	1.5	0.6	0.20	92.0
		20	1.9	0.8	0.007	22.1
ПСА	Вода	60	1.8	0.26	1.67	49.3
		20	1.85	0.5	0.16	25.4

чески мгновенно с сильным саморазогревом системы и количественным выходом полимеров.

Влияние числа и природы гетероатомов в цикле на активность винилазолов в полимеризации

Полимеризация виниловых мономеров с оксади-, три- и тетразольными циклами в условиях радикального инициирования сопровождается раскрытием двойной связи винильной группы, не затрагивая (за редким исключением) гетероциклический фрагмент. Поэтому реакционная активность винилазолов в полимеризационных процессах должна определяться характером электронного взаимодействия винильной группы с азольным циклом, что, в свою очередь, связано с насыщенностью цикла гетероатомами и их природой. Использование в качестве критерия активности мономеров параметра $k_p/k_o^{0.5}$ позволяет выявить некоторые закономерности влияния структурных факторов на радикальную полимеризацию винилазолов. Так, было установлено, что полимеризационная способность в ряду N-винилазолов находится в зависимости не от количества атомов азота, а от их взаимного расположения в гетероцикле. У винилтриазолов эта тенденция выражена менее отчетливо, чем у винилдиазолов (табл. 2). Тем не менее, несмотря на явно выраженное возрастание электроакцепторных свойств гетероциклического фрагмента с накоплением атомов азота (константы Гаммета) по отношению к винильной группе ожидаемого увеличения активности мономеров в полимеризации не наблюдается. Только для пары 1-винил-1,2,4- и 1-винил-1,2,3-триазолов более активному в полимеризации мономеру на основе вицинального триазола [78] соответствует более электроакцепторный триазолильный заместитель.

Для C-виниловых производных азолов влияние числа атомов азота в цикле на их полимериза-

ционную способность прослеживается более четко. Для пары C-винилазолов (4(5)-винил-1,2,3-триазол–5-винилтетразол) более активным является мономер с более электроакцепторным тетразолильным заместителем при винильной группе. В сопоставимых условиях при 60°C скорость полимеризации триазольного и тетразольного мономеров имеет величины 0.3×10^{-4} и 2.6×10^{-4} моль/л с соответственно [77]. Аналогичная тенденция изменения полимеризационной способности наблюдается и в другой паре C-винилазолов: 2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазол–2-метил-5-винилтетразол, где меняется не только число, но природа одного из гетероатомов в цик-

Таблица 2. Константы Гаммета азольных заместителей и параметры активности в радикальной полимеризации ($k_p/k_o^{0.5}$ при 60°C) N-винилазолов [77]

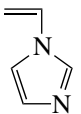
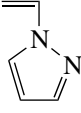
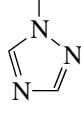
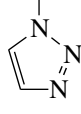
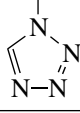
Соединение	σ	$k_p/k_o^{0.5}, (\text{л/моль с})^{0.5}$
	0.24	0.03
	0.19	0.37
	0.37	0.32
	0.40	0.54
	0.52	0.34

Таблица 3. Кинетические параметры радикальной полимеризации замещенных винилокси- и С-винилтетразолов (ацетонитрил, ДАК, 60°C) [25, 49, 77]

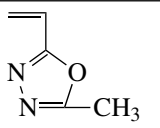
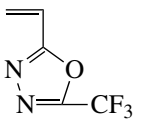
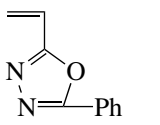
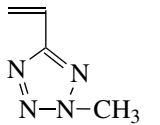
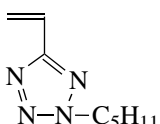
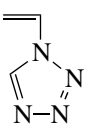
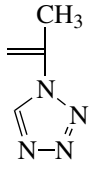
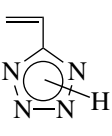
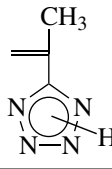
Соединение	$k_p/k_o^{0.5}$, (л/моль с) ^{0.5}	$E_{эф}$, кДж/моль	$E_p - 0.5E_o$, кДж/моль
	0.068	95.1	29.7
	0.210	88.5	21.0
	0.005	109.3	35.2
	0.310	81.3	19.9
	0.230	85.4	27.2

Таблица 4. Параметры активности в радикальной полимеризации ($k_p/k_o^{0.5}$ при 60°C) винил- и изопробенитетразолов [77, 80]

Соединение	$k_p/k_o^{0.5}$, (л/моль с) ^{0.5}	Соединение	$k_p/k_o^{0.5}$, (л/моль с) ^{0.5}
	0.340		0.009
	0.670		0.180

ле. Пониженная полимеризационная способность оксадиазольного мономера по сравнению с тетразолсодержащим (табл. 3) находится в соответствии с более выраженным электроноакцепторным эффектом тетразолильного заместителя по сравнению с оксадиазолильным [49].

Влияние положения винильной группы в цикле на активность винилазолов в полимеризации

Как отмечено выше, возможен синтез триазол- и тетразолсодержащих мономеров с расположением винильной группы при атомах как азота, так и углерода цикла. Кинетические исследования выявили существенные различия в полимеризационной способности С- и N-винилазолов, причем, тенденция изменения реакционности у винилтриазолов и винилтетразолов противоположная. В случае винилтриазолов большей активностью в полимеризации обладает N-виниловый мономер: согласно работе [79], скорость полимеризации при 60°C С-винил-1,2,3-триазола (0.3×10^{-4} моль/л с) на порядок ниже скорости полимеризации N-винил-1,2,3-триазола (2.9×10^{-4} моль/л с [78]) в аналогичных условиях. В случае тетразолсодержащих мономеров полимеризационная активность С-(5-)винилтетразола в условиях, исключающих проявления им ионогенных свойств в ~2 раза выше таковой для N-(1-)винилтетразола (табл. 4); это находится в соответствии с более высоким электроноакцепторным эффектом тетразолильного заместителя в молекуле С-винилтетразола [77]. Еще в большей степени проявляется разница в полимеризационной активности у С- и N-изопробенитетразолов [80]. Сопоставление кинетических параметров полимеризации виниловых и изопробенильных производных тетразола свидетельствует о существенном понижении активности последних в радикальной полимеризации.

Влияние заместителей в гетероцикле на активность винилазолов в полимеризации

Влияние небольших по размеру заместителей в цикле на активность винилазолов в полимеризации сказывается через изменение электронного эффекта азольного фрагмента на двойную связь винильной группы. При введении электроноакцепторных заместителей в гетероцикл возрастает полимеризационная активность винилазолов, что демонстрируется на примере метил- и трифторметилзамещенных винил-1,3,4-оксадиазолах (табл. 3). Введение донорных заместителей как для С-винил- (табл. 3 и 4), так и для N-винилазолов [76, 78] сопряжено с понижением полимеризационной активности мономеров. Причем, как для N-винилтриазолов, так и для N-винилтетразолов проявляется четкая закономерность по-

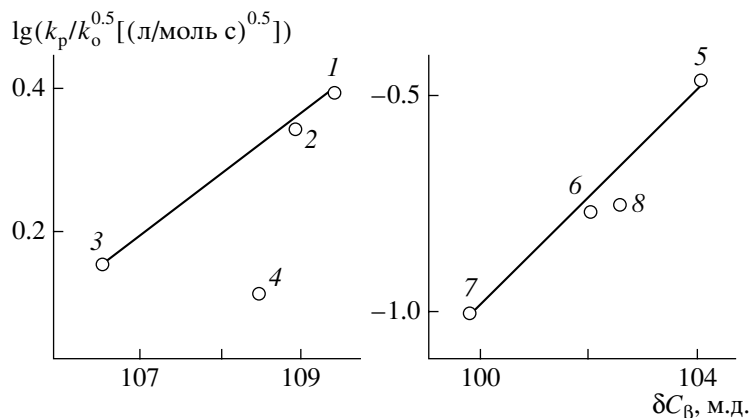
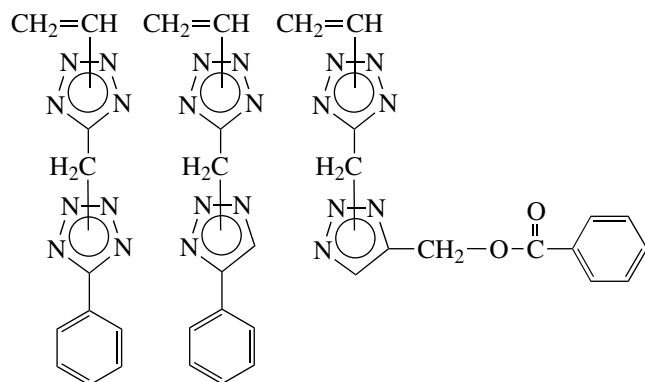


Рис. 1. Зависимость логарифма относительной константы скорости роста цепи при полимеризации 1-винилтетразола (1), 1-винил-5-метилтетразола (2), 1-винил-5-аминотетразола (3), 1-винил-5-ациламинотетразола (4), 1-винил-1,2,4-триазола (5), 1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (6), 1-винил-3-амино-1,2,4-триазола (7) и 1-винил-3-ациламино-1,2,4-триазола (8) от значений хим. сдвига β -углеродного атома винильной группы [25, 77]. $T = 60^\circ\text{C}$.

нижения активности мономеров в полимеризации с уменьшением акцепторных свойств азолильного заместителя по отношению к винильной группе, что характеризуется положением сигнала δC_{β} винильной группы (рис. 1). Степень влияния вводимого заместителя определяется не только его природой, но и относительным положением в гетероцикле (например, активность 1-метил-5-винилтетразола в 2.5 раза выше, чем 2-метилзамещенного изомера [77, 81, 82]).

При введении в гетероцикл объемных заместителей на полимеризационную активность мономеров помимо электронных эффектов оказывают влияние и стерические факторы. Так, наличие в цикле таких объемных заместителей, как NHCOCH_3 (рис. 1, точки 1–4), фенильный, амильный (табл. 3) или бензозолильный [83], приводит к существенному понижению активности мономеров. Интересный факт отмечен при полимеризации виниловых мономеров с полядерными азолильными фрагментами при винильной группе [25]:



В идентичных условиях энергии активации ($E_{\text{эф}} = 99.3 \pm 0.6$ кДж/моль) и приведенные скорости полимеризации при 60°C ($w/[M] = 4.6 \times 10^5 (\pm 0.3) \text{ c}^{-1}$) всех трех мономеров практически одинаковы и в ~ 3 раза ниже аналогичного кинетического параметра для полимеризации незамещенного 1-винилтетразола. Вероятно, существование при винильной группе объемных полядерных заместителей нивелирует влияние всех остальных факторов, влияющих на активность виниловых мономеров. Присутствие в молекулах винилазолов объемных заместителей, как правило, значительно уменьшает и ММ образующихся полимеров.

Особо следует отметить ингибирующий эффект, который оказывает присутствие нитрогруппы в гетероцикле винилового мономера. Несмотря на чрезвычайный интерес к полимерам с нитротри- и нитротетразольными циклами, получить указанные высокомолекулярные соединения полимеризационным способом до сих пор не удалось.

В случае винилтетразолиевых четвертичных солей их полимеризационная способность зависит от природы противоиона. Если соли с метилсульфатным противоионом обладают высокой склонностью к полимеризации (даже в отсутствие инициаторов), то соли, полученные кватернизацией винилтетразолов йодистым метилом, не полимеризуются даже в условиях радикального иницирования [54].

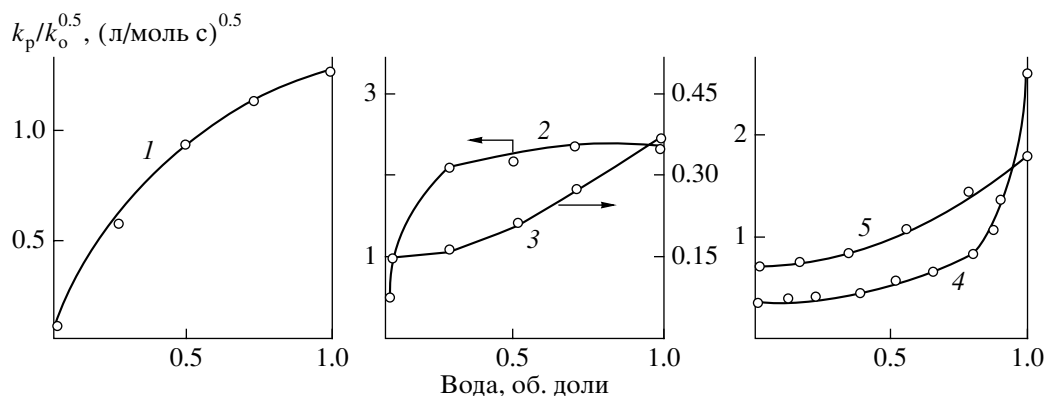


Рис. 2. Зависимости относительной константы скорости роста цепи при полимеризации 2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола (1), 1-винил-1,2,3-триазола (2), 1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (3), 1-винилтетразола (4) и 5-винилтетразола (5) при 60°C от содержания воды в смеси с ацетонитрилом [26, 72, 86].

Влияние реакционной среды на полимеризацию винилазолов

Винильные производные 1,3,4-оксадиазолов, триазолов и тетразола относятся к полярным (N–N-незамещенные винилазолы еще и к ионогенным) мономерам, поэтому природа полимеризационной среды существенно влияет как на процесс их полимеризации, так и на свойства образующихся полимеров. В ряде работ [72, 74, 83–85] отмечено изменение механизма стадии обрыва с моно- на бимолекулярный при полимеризации виниловых мономеров с 1,2,3- и 1,2,4-триазольными циклами при варьировании природы растворителя. Что касается кинетических параметров, то для винилазолов, как правило, характерно повышение скорости реакций при переходе от процессов в массе к полимеризации в растворителе [69]. Однако какой-либо закономерности ускоряющего эффекта растворителя в зависимости от его полярных и сольватационных свойств выявить не представляется возможным. Однозначно можно лишь отметить ускоряющее действие воды на процесс радикальной полимеризации всех без исключения виниловых мономеров с оксади-, три- и тетразольными циклами (рис. 2). Причин такому влиянию воды на полимеризацию две. Увеличение полимеризационной активности для большинства винилазолов связано с соответствующим изменением электронной структуры молекул мономеров (возрастанием электроноакцепторных свойств азотильного заместителя при винильной группе) вследствие образования водородных связей с молекулами воды [72, 73, 86]. Причем наиболее ярко этот эффект проявляется

у 2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола: в воде хим. сдвиг сигнала C_β (отражающего электрононасыщенность β -углеродного атома винильной группы) в спектрах ЯМР ^{13}C мономера смещен в слабое поле на 3.2 м.д. по сравнению с ацетонитрильной средой. Как следствие, в водной среде наблюдается наибольшее среди винилазолов 18-кратное увеличение параметра активности ($k_p/k_o^{0.5}$) оксадиазольного мономера (рис. 2). Причиной роста полимеризационной способности неиногенных N-винил- и C-винил-N-метилтетразолов в воде, вероятно, является повышение концентрации мономера в микроокружении активных центров растущих макрорадикалов за счет сорбции на них гидрофобного мономера [73]. Одновременно с увеличением кинетических параметров полимеризации в водной среде ММ образующихся поливинилазолов повышаются в несколько раз, достигая значений $(4-6) \times 10^6$. Однако поливинилтриазолы и некоторые поливинилтетразолы, синтезированные полимеризацией в водной среде, оказываются не растворимыми ни в воде, ни в органических растворителях.

Большая основность триазольных циклов по сравнению с тетразольным и оксадиазольным обуславливает более выраженную зависимость кинетических параметров полимеризации винилтриазолов от pH реакционной среды. Понижение pH приводит к росту скорости полимеризации винилтриазолов, чему способствует усиление акцепторных свойств гетероциклического заместителя при винильной группе [72]. В случае 5-винилтетразола, проявляющего свойства слабой

кислоты, закономерности изменения скорости полимеризации и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров от рН среды во многом идентичны таковым при полимеризации ненасыщенных карбоновых кислот [73]. Максимальные значения скорости реакции достигаются при рН, обусловленном собственной диссоциацией мономера, а минимальное значение – при рН, близком к точке полной нейтрализации N–H кислоты.

Ускоряющее действие на полимеризацию винилазолов могут оказывать вводимые в реакционную систему различные добавки, например роданид натрия при полимеризации винилтетразолов в воде [87], или координация мономеров с ионами металлов, как было показано на примере комплексов 1-винилбензотриазола с Zn^{2+} и Mn^{2+} [88, 89].

Таким образом, виниловые соединения с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами относятся к тем мономерам, для которых варьированием природы реакционной среды можно в значительной степени управлять как процессом полимеризации, так и молекулярно-массовыми характеристиками образующихся полимеров.

В заключение обсуждения вопроса полимеризационной способности виниловых мономеров азолов с тремя и четырьмя гетероатомами в цикле нельзя не отметить их способность участвовать в реакциях совместной полимеризации. Активность винилазолов в реакции сополимеризации позволяет легко варьировать состав, а значит и свойства получаемых полимерных продуктов. Все это способствовало появлению большого числа научных публикаций и диссертационных работ, посвященных вопросу сополимеризации винилазолов. Данные материалы требуют отдельного обобщения и анализа и не являются предметом обсуждения настоящего обзора.

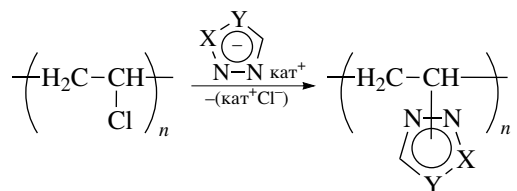
Синтез поливинилоксади-, три- и тетразолов полимераналогичными превращениями

Получение карбоцепных азолсодержащих полимеров полимераналогичными превращениями базируется на тех же приемах, что и синтез виниловых мономеров, с тем лишь отличием, что одним из участников реакции является высокомоле-

кулярное соединение. Поэтому по аналогии с классификацией подходов к синтезу виниловых азольных соединений реакции с участием полимеров можно объединить в четыре группы: введение в полимерную цепь сформированного гетероциклического фрагмента, формирование гетероцикла в полимерной цепи, замена гетероцикла в полимерной цепи и модификация поливинилазолов.

Введение в полимерную цепь гетероциклического фрагмента

В основе настоящего подхода лежат реакции нуклеофильного замещения бокового заместителя в полимерном прекурсор (как правило, галогена) на гетероциклический фрагмент. Модификацией гомо- и сополимеров винилхлорида были получены полимеры с 1,2,4-, 1,2,3- и тетразольными циклами [90–93]:

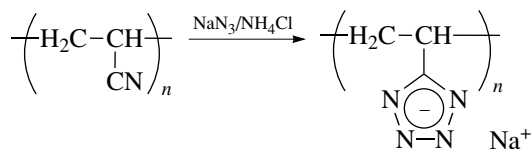


где $X = N$, $Y = \text{CH}$; $X = \text{CH}$, $Y = N$; $X = Y = N$. В большинстве случаев такая реакция осложнена побочным нежелательным процессом элиминирования галогеноводорода, что приводит к образованию в макромолекулах конечных продуктов неопределенных фрагментов. Однако данный способ является единственно возможным при синтезе поливинилнитротриазолов [94], которые получить полимеризационным способом не представляется возможным.

Формирование гетероцикла при полимерной цепи

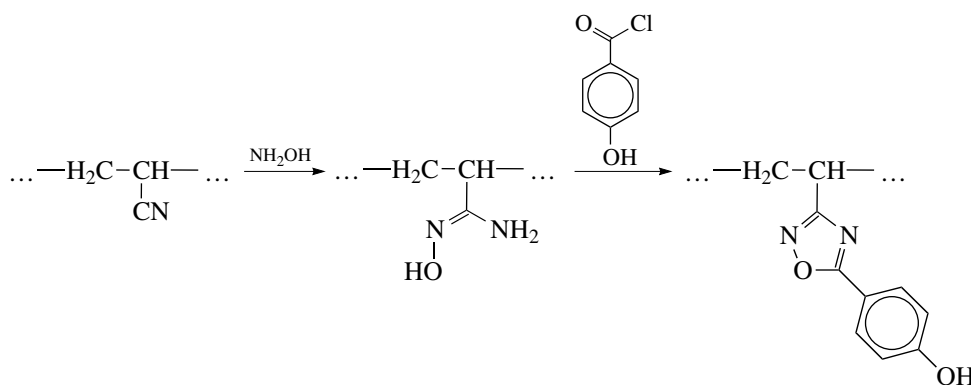
В эту категорию попадают способы получения (со)полимеров 5-винилтетразола и 5-винил-1,2,4-оксадиазола модификацией полимерных соединений, содержащих нитрильные группы. В первом случае действием на указанные полимеры смеси азидата натрия и хлорида аммония в ДМФА при повышенной температуре удается осуществить конверсию нитрильных групп в тетразоль-

ные фрагменты, по разным источникам, от 60 до 100% [95–97]:



Данная реакция легла в основу технологии промышленного получения поли-5-винилтетразола.

Во втором случае оксадиазолсодержащий полимер синтезирован путем последовательной модификации полиакрилонитрила согласно схеме [98]



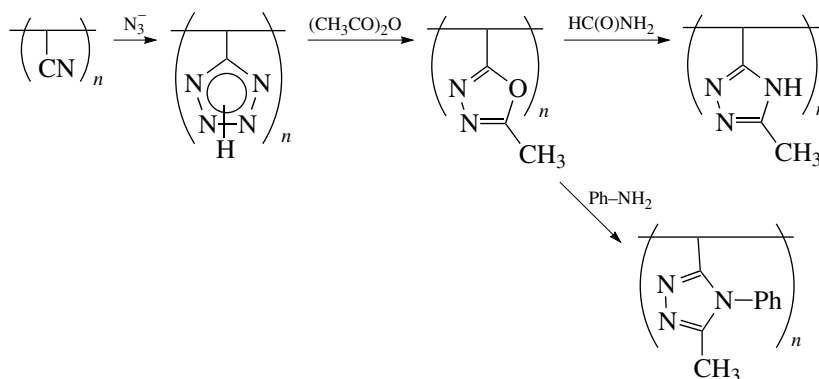
Вследствие неполной конверсии мономерных фрагментов на каждой из стадий модификации авторами был выделен тройной сополимер, содержащий нитрильные, амидоксимные и 1,2,4-оксадиазольные фрагменты.

Известен еще один пример формирования тетразольного цикла при углеводородной цепи: мо-

дификацией поливинилгидразидоксима был получен поли-5-винил-2-гидрокситетразол [99].

Замена гетероцикла при полимерной цепи

Примером этого подхода может служить последовательность химических превращений полиакрилонитрила:



Первая стадия азидирования полиакрилонитрила в настоящий момент хорошо изучена и реализована в промышленном масштабе. Последующие превращения тетразольного фрагмента в 1,3,4-оксадиазольный и затем в триазольный циклы протекают практически количественно [49]. Причем, если синтез виниловых мономеров 1,3,4-

оксадиазола из 5-винилтетразола сопряжен с некоторыми ограничениями вследствие высокой реакционности винильной группы, то реакция полимераналогичного превращения ограничений не имеет и позволяет получать поливинилоксадиазолы с более широким спектром заместителей в цикле. В результате последней стадии цепочки

превращений удалось синтезировать совершенно новые поли-С-винил-1,2,4-триазолы, которые получить полимеризационным путем чрезвычайно сложно.

Модификация поливинилазолов

Многие реакции, применяемые в “конструировании” структурных вариаций виниловых мономеров с азольными циклами, можно использовать для модификации уже готовых поливинилоксади-, три- и тетразолов.

Как и низкомолекулярные аналоги, полимеры с N–N-незамещенными тетразольными циклами алкилируются при действии диметилсульфата в основной среде с образованием двух изомерных N-метилзамещенных тетразольных фрагментов [100, 101], соотношение которых колеблется в широком диапазоне в зависимости от условий проведения реакции. Интересный факт был отмечен авторами настоящего обзора при алкилировании поли-5-винилтетразола галогеналканами в щелочной среде. Если для низкомолекулярных соединений тетразола наиболее легко вводится метильная группа при использовании в качестве алкилирующего агента иодистого метила, то в случае полимерного субстрата с гораздо более высокими скоростями и степенями превращения протекает реакция алкилирования под действием галогеналканов с гептильным и более крупными радикалами. При алкилировании поли-5-винилтетразола *трет*-бутиловым спиртом в кислой среде синтезирован полимер, содержащий исключительно звенья 2-*трет*-бутил-5-винилтетразола [102]. Недавно были опубликованы результаты по синтезу разветвленных тетразолсодержащих полимеров, в основе которого лежит реакция поликонденсации (полиалкилирования) хлорметил- и хлорэтилтетразолов в присутствии N–N-незамещенных поли-С-винилтетразолов [103]. В результате получены высокомолекулярные разветвленные полимеры с содержанием азота до 68% и высокой плотностью (до 1.8 г/см³).

Нередко реакции, приводящие в случае низкомолекулярного субстрата к образованию функционально замещенного тетразола, при использовании полимерного субстрата протекают далее с участием вводимых функциональных групп. Так, реакции поли-5-винилтетразола с формальдегидом и эпоксидными соединениями сопровож-

даются формированием межмакромолекулярных “сшивок”, что является причиной нерастворимости синтезированных продуктов [104]. Аминогруппу в тетразольном цикле неоднократно использовали при модификации поли-1-винил-5-аминотетразола. Реакциями с ацетилацетоном и малеиновым ангидридом получены полиэлектролиты катионной и анионной природы [105], а с использованием реакции диазотирования – поли-1-винил-5-нитротетразол [92], синтезировать который полимеризационным путем невозможно.

Подобно виниловым мономерам рассматриваемые поливинилазолы способны образовывать четвертичные соли под действием галогеналканов и диметилсульфата в нейтральной среде [25, 106]. Полученные таким способом триазол- и тетразолсодержащие водорастворимые поликатионы проявляют весьма высокую эффективность при связывании гепарина [107].

Закономерности образования комплексных соединений винилазолов с солями металлов проявляются и при использовании полимерных лигандов. Отличительной особенностью полимерных металлокомплексов является неоднородность распределения ионов металлов как между, так и внутри макромолекулярных клубков [59, 108–111]. Реализация межмакромолекулярного сшивания через ион металла приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры, что, например, для системы поли-5-винилтетразол–Cr³⁺–вода сопровождается эффектом гелеобразования [112] и может иметь практическое применение в производстве водонаполненных взрывчатых композиций [113, 114].

К одному из подходов макромолекулярного дизайна на основе карбоцепных полимеров с три- и тетразольными циклами можно отнести и способность азолсодержащих полимеров вступать в реакции интерполимерного взаимодействия [115–120]. Эта отличительная от низкомолекулярных аналогов способность поливинилазолов обусловлена наличием в гетероциклических фрагментах основных атомов азота (в поливинилтриазолах) или незамещенной N–H-функции (в поли-С-винилтетразолах), а также возможностью модификации полимеров с образованием полимерных структур катионной или анионной природы. Многие практически важные свойства (физиологическая активность, флокулирующая способность и т.д.)

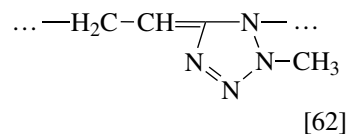
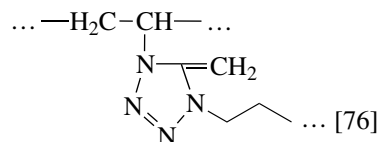
карбоцепных триазол- и тетразолсодержащих полимеров обусловлены их способностью к участию в интерполимерных реакциях.

Таким образом, как способ синтеза реакции полимераналогичных превращений имеют свои плюсы и минусы по сравнению с полимеризационным способом получения карбоцепных полимеров с оксади-, три- и тетразольными циклами. Однако не исключено, что именно модификационный подход сделает рассматриваемые полимеры более доступными и конкурентноспособными на рынке полимерных материалов.

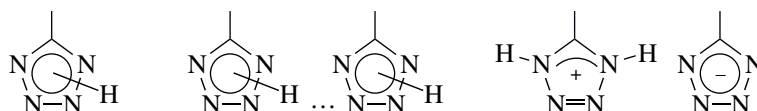
Свойства карбоцепных полимеров с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами

Полимеризация винилокси-, три- и тетразолов, как правило, протекает с раскрытием двойной связи винильной группы, не затрагивая гетероциклического фрагмента, с образованием карбоцепного полимера линейного строения. Однако отмечен ряд случаев, когда азольный цикл принимает непосредственное участие в формировании макромолекулярной цепи. Так, при полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола возможно отщепление триазолильного радикала от растущего активного центра и образование концевой двойной связи, что в конечном итоге приводит к

формированию разветвленной макромолекулы поливинилтриазола [121]. Участие тетразольных циклов в актах роста основной полимерной цепи отмечали при полимеризации метилзамещенных С- и N-винилтетразолов, что обуславливает существование участков макромолекулы гетероцепной природы:



Проявление N-H-незамещенными тетразольными циклами, содержащими основные атомы азота пиридинового типа, амфотерных свойств способствует проявлению кислотно-основного взаимодействия между мономерными звеньями в поли-5-винилтетразоле. В результате макромолекулы полимера в конденсированном состоянии несут в себе звенья мономера со свободными N-H-группами, ассоциированные водородными связями, и звенья с заряженными тетразольными циклами [122]:



Полимеры с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами являются аморфными; их плотность лежит в пределах 1.05–1.25 для 1,3,4-оксадиазол-, 1.05–1.36 для 1,2,3- и 1,2,4-триазол- и 1.2–1.8 г/см³ для тетразолсодержащих полимеров в зависимости от природы находящихся в гетероцикле заместителей. Наиболее высокоплотными являются тетразолсодержащие полимеры, причем наибольшему росту плотности способствует введение в цикл нитрогруппы (до 1.7 г/см³),

полярных заместителей (до 1.45 г/см³) или боковых олигомерных полиметилтетразольных цепочек (до 1.8 г/см³) [25, 103]. Если рассматривать поливинилтетразолы как потенциальные компоненты топливных и взрывчатых систем, то этот факт имеет очень важное значение. Поливинилтетразолы в большинстве своем стеклообразные полимеры с температурами стеклования T_c , зависящими от природы и расположения заместителя в цикле, что наглядно видно на примере поли-N-R-С-винилтетразолов [25, 123]:

Заместитель R в гетероцикле	1-CH ₃	2-CH ₃	2-n-C ₃ H ₇	2-n-C ₄ H ₉	2-n-C ₅ H ₁₁
T_c , °C	105	55	10	-10	-30

T_c полимеров понижается в среднем на 17–20°C при увеличении размеров алкильного радикала на фрагмент $-\text{CH}_2-$. При этом разность в значениях T_c у изомерных поли-1-метил- и поли-2-метил-5-винилтетразолов составляет 50°C. Эффект большого заместителя наблюдали и для поли-2-винил-5-R-1,3,4-оксадиазолов: если T_c поли-2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола равна 66°C, то полимер с нонильным заместителем в цикле при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии [49].

Рассматриваемые в обзоре соединения можно отнести к относительно термостабильным полимерам: температура разложения лежит в пределах 200–250°C у поливинилтетразолов, 270–300°C у поливинилтриазолов и 320–370°C у поливинил-1,3,4-оксадиазолов. Причем, если триазол- и тетразолсодержащие полимеры разлагаются без размягчения, то поливинилоксадиазолы переходят в вязкотекучее состояние при 190–210°C [49]. Триазол- и оксадиазолсодержащие карбоцепные полимеры на ~100°C уступают по термостойкости полимерам, содержащим аналогичные гетероциклы в основной цепи (гетероцепным полимерам). Введение в гетероцикл поливинилтри- и тетразолов нитро-, азидогрупп еще в большей степени (на ~40–50°C) понижает их термостойкость. Особо следует отметить способность тетразолсодержащих полимеров к термическому разложению с образованием большого количества инертного азота через целый ряд последовательных химических превращений [123–128]. Это обстоятельство с учетом низких температур горения обуславливает перспективность использования указанных полимеров в качестве химических газогенераторов. Аналогичные термическому разложению процессы протекают и при γ -радиоллизе поливинилтетразолов [129].

Растворимость и свойства растворов карбоцепных полимеров с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами

Растворимость полярных, склонных к самоассоциации поливинилазолов обусловлена образованием донорно-акцепторных комплексов между полимером и растворителем [130–133]. Поэтому, проявляя в большей степени электроноакцепторные свойства, рассматриваемые незамещенные поливинилазолы больше склонны растворяться в высокодонорных растворителях, таких как

ДМФА, ДМСО (табл. 5). Однако склонность к донорно-акцепторному взаимодействию не всегда определяет растворяющую способность жидкости. Поли-1-винил-1,3,4-триазол, состоящий из наиболее полярных мономерных фрагментов и, как следствие, в большей степени склонный к самоассоциации, не растворим даже в этих растворителях. Ни один из незамещенных поливинилазолов не растворим в еще более донорном растворителе диэтилацетамиде (донорное число 32.2), что, вероятно, связано с низким параметром растворимости этой жидкости ($\delta = 20.3 \times 10^{-3} \text{ (Дж/м}^3)^{0.5}$ [134]). Наличие в азольных циклах “пиридиновых” атомов азота обуславливает наличие у азолсодержащих полимеров свойств слабых полиоснований, что проявляется в их способности растворяться в жидкостях кислотного характера. Но если поливинилтриазолы, обладающие более выраженными основными свойствами, растворимы в кислотах органической и неорганической природы, то тетразолсодержащие полимеры растворимы только в сильных минеральных кислотах (табл. 5). Среди незамещенных поливинилтри- и тетразолов растворимостью в воде обладает только поли-1-винил-1,2,4-триазол. Зато водные растворы ряда низкомолекулярных солей (перхлоратов, роданидов) являются растворителями для большинства поливинилазолов. Обсуждая растворимость полимеров, следует отметить способность поли-5-винилтетразола растворяться в водно-органических смесях, ни один из компонентов которых в чистом виде не является растворителем для полимера (табл. 5).

Введение в гетероцикл заместителей резко изменяет совместимость полимеров с жидкостями. Так, введение метильного радикала в оксади-, три- и тетразольный циклы существенно понижает полярность гетероциклического фрагмента, тем самым уменьшая склонность полимеров к самоассоциации. Одновременно уменьшаются электроноакцепторные свойства азольных циклов. Все это приводит к тому, что метилзамещенные полимеры винил-1,3,4-оксадиазола, винил-1,2,4-триазола и С-винилтетразола растворимы не только в высокополярных растворителях, но и в широком ряду растворителей средней полярности как донорной, так и акцепторной природы [49, 131–133]. Однако есть и исключения. При введении метильного радикала в гетероцикл поли-N-винилтетразола, наоборот, растворимость

Таблица 5. Растворимость незамещенных поливинилтри- и поливинилтетразолов [132, 133]

Растворитель	Акцепторное число	Донорное число	Параметр растворимости $\delta \times 10^3, (\text{Дж/м}^3)^{0.5}$	Растворимость				
				поли-5-винилтетразол ($\mu = 5.10 \text{ Д}, pK_{\text{ВН}^+} = -1.8$)	поли-1-винилтетразол ($\mu = 5.46 \text{ Д}, pK_{\text{ВН}^+} = -2.9$)	поли-1-винил-1,2,3-триазол ($\mu = 4.07 \text{ Д}, pK_{\text{ВН}^+} = 1.17$)	поли-1-винил-1,2,4-триазол ($\mu = 3.45 \text{ Д}, pK_{\text{ВН}^+} = 3.2$)	поли-1-винил-1,3,4-триазол ($\mu = 5.57 \text{ Д}, pK_{\text{ВН}^+} = 3.4$)
ДМСО	19.3	29.8	25.2	р	р	р	р	н
ДМФА	16.0	26.6	24.7	р	р	н	р	н
Ацетонитрил	18.9	14.0	24.3	н	н	н	н	н
ДХ	16.7	2.7	20.3	н	н	н	н	н
Нитрометан	20.5	2.7	26.0	н	н	н	н	н
Ацетон	12.5	17.0	19.9	н	н	н	н	н
Вода	54.8	18.0	23.4	н	н	н	р	н
Уксусная кислота	52.9	12.7	20.7	н	н	р	р	р
Муравьиная кислота	83.6	12.0	25.0	н	н	р	р	р
Водный раствор H_2SO_4				р	р	р	р	р
Водный раствор роданида аммония				р	р	р	р	р
Вода–ацетон (ацетонитрил, этанол)				р	н	н	р	н

Примечание. μ – дипольный момент, $pK_{\text{ВН}^+}$ – константа основности низкомолекулярных аналогов мономерных звеньев.

ухудшается: поли-1-винил-5-метилтетразол не растворим в органических растворителях. Аналогичный эффект вызывает присутствие в азольном цикле аминогруппы, что связано с увеличением полярности мономерного фрагмента и склонности полимерных цепей к самоассоциации. Так, поли-1-винил-3-амино-1,2,4-триазол не растворим ни в одном органическом растворителе, однако при этом у замещенного полимера возрастает термодинамическое сродство к воде [25]. Растворимость полимеров с большими алкильными заместителями в гетероцикле, как в случае поли-2-амил-5-винилтетразола [132], поли-2-третбутил-5-винилтетразола [102] и поли-2-винил-5-нонил-1,3,4-оксадиазола [49], в большей степени обусловлена не донорно-акцепторными взаимодействиями полимер–жидкость, а близостью параметров растворимости полимера и жидкости. Для данных полимеров лучшими растворителями являются малополярные жидкости с параметром δ , близким к $20 \times 10^{-3} (\text{Дж/м}^3)^{0.5}$, и характерно от-

сутствие растворимости даже в сильных минеральных кислотах и в водно-солевых средах.

В среде органических растворителей рассматриваемые поливинилазолы, будучи слабыми основаниями, ведут себя как неионогенные полимеры. Исключение составляют незамещенные поли-С-винилтетразолы (поли-5-винил- и поли-5-изопропенилтетразол), являясь N–H-кислотами, они проявляют свойства типичных полиэлектролитов. Определенные гидродинамические и конформационные характеристики (табл. 6) свидетельствуют о том, что поливинилтри- и тетразолы относятся к гибкоцепным полимерам. Причем термодинамическая гибкость полимерной цепи у поли-С-виниловых полимеров несколько выше, чем у поли-N-винилазолов. На это указывают значения длины статистического сегмента A , числа мономерных звеньев в нем s и параметра заторможенности внутреннего вращения σ , являющихся мерой термодинамической гибкости.

Таблица 6. Коэффициенты K и α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады (20°C) и конформационные характеристики поливинилтри- и поливинилтетразолов

Полимер	Растворитель	K	α	$A, \text{Å}$	s	σ	Литература
Поли-1-винил-1,2,4-триазол	ДМФА	2.27×10^{-3}	0.50	27.0	13.3	3.0	[121]
	Вода	5.44×10^{-4}	0.64	–	–	–	[121]
Поли-1-винилтетразол	ДМФА	2.28×10^{-3}	0.48	31.8	12.7	2.9	[135]
	7.5 М раствор роданида аммония в воде	1.34×10^{-3}	0.50	24.6	9.8	2.5	[135]
Поли-5-винилтетразол	0.2 М NaBr в ДМФА	1.47×10^{-3}	0.51	27.0	11.0	2.7	[135]
	5 М раствор роданида аммония в воде	1.54×10^{-5}	0.80	18.0	7.2	2.1	[135]
Поли-2-метил-5-винилтетразол	Хлороформ	0.99×10^{-5}	0.74	20.0	–	2.3	[136]
	ДМФА	1.05×10^{-5}	0.71	20.0	8.0	2.1	[136]
	ДМФА	7.86×10^{-5}	0.68	18.0	7.2	2.2	[135]
	2 М раствор роданида аммония в воде	1.83×10^{-4}	0.64	18.6	7.4	2.2	[135]
	Серная кислота	2.40×10^{-4}	0.64	–	–	–	[137]
Поли-N-метил-5-винилтетразол*	Хлороформ	1.10×10^{-3}	0.50	22.0	9.6	2.6	[138]
	ДМФА	1.20×10^{-3}	0.70	–	–	–	[138]

* Получен метилированием поли-5-винилтетразола.

На примере поли-1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола была выявлена взаимосвязь между термодинамическими параметрами процесса формирования (энтальпия растворения) и гидродинамическими характеристиками (характеристическая вязкость) раствора полимера. С увеличением экзотермичности взаимодействия полимера с растворителем, характеризуемого величиной $\Delta H_{\text{раств}}$, возрастают значения $[\eta]$ (рис. 3), что указывает на улучшение качества растворителя по отношению к полимеру. Еще одна интересная взаимосвязь вязкостных характеристик растворов и свойств полимеров была обнаружена у разветвленных привитых сополимеров на основе незамещенных поли-С-винилтетразолов. Введение в их структуру боковых олигомерных полиметилтетразольных цепочек приводит к существенной компактизации макромолекулярных клубков разветвленных полимеров вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий боковых цепей [103]. Это в свою очередь является причиной их более плотной упаковке в конденсированном состоянии и росту плотности полимерного продукта. Отмечено, что чем ниже характеристическая вязкость разветвленного полимера, тем выше значение его плотности.

Взаимодействие поливинилазолов с водой и свойства их водных растворов

Среди бинарных систем с участием полимеров водные растворы занимают особое место. Поэтому целесообразно провести анализ влияния структурных факторов на способность карбоцепных полимеров с оксади-, три- и тетразольными

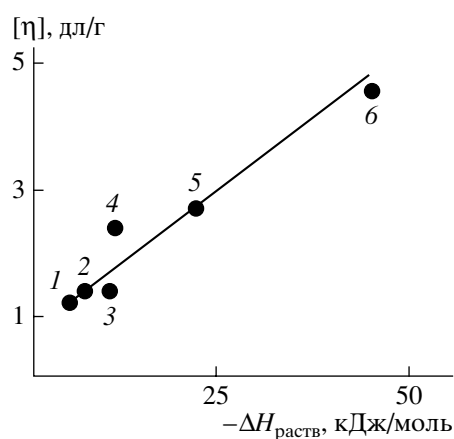
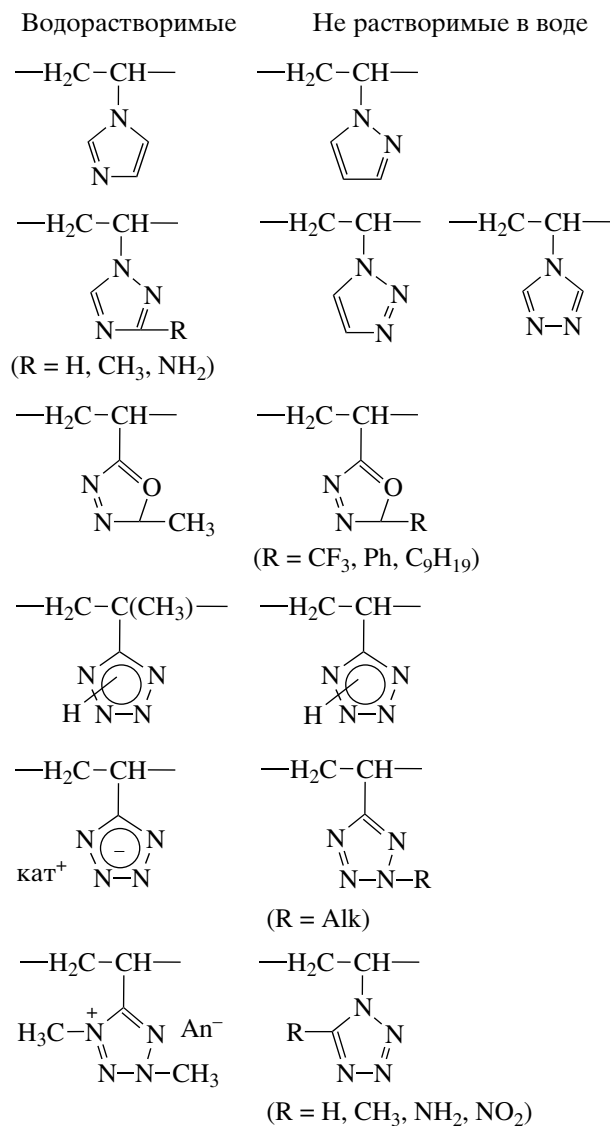


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости при 25°C растворов поли-1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола от энтальпии растворения полимера в дихлорэтане (1), ацетонитриле (2), ДМСО (3), ДМФА (4), воде (5) и муравьиной кислоте (6) [133].

циклами совмещаться с водой. Ниже показано разделение структурных вариаций поливинилазолов (включая поливинилдиазолы) по их отношению к воде:

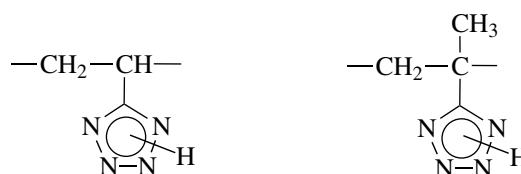


Водорастворимость неионогенных поливинилазолов обусловлена наличием в гетероцикле основных атомов азота пиридинового типа, склонных к образованию водородных связей с молекулами воды. Однако обращает на себя внимание факт, что поливинилазолы, содержащие в цикле последовательность из двух и более атомов азота, не растворимы в воде (например, поли-1-винилпирозол, поли-1-винил-1,2,3-триазол, поли-1-винил-1,3,4-триазол, поли-1-винилтетразол). Поливинилазолы, содержащие изолированный “пиридиновый” атом азота в гетероцикле, растворимы в воде (поли-1-винилимидазол, поли-1-винил-

1,2,4-триазол). В эту группу попадает и поли-2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазол; в его цикле есть два вицинальных “пиридиновых” атома азота, которые (по аналогии с поли-1-винил-1,3,4-триазолом) не должны способствовать появлению у полимера сродства к воде, и есть изолированный атом кислорода фуранового типа. Вероятно, последнее обстоятельство и является причиной водорастворимости поливинилоксадиазола [49]. Количественная оценка термодинамических параметров взаимодействия с водой поливинилазолов, осуществленная с использованием сорбционного и калориметрического методов, выявила следующее: увеличение числа гетероатомов в цикле сопровождается уменьшением термодинамического сродства полимера к воде [131], замена атома азота в гетероцикле на кислород также способствует понижению гидрофильности полимера [49], введение в гетероцикл донорных заместителей (CH₃- и NH₂-), наоборот, повышает гидрофильные свойства полимеров [25, 133].

Эти выводы подтверждают результаты измерения термодинамических параметров взаимодействия поливинилазолов с водой, приведенные на рис. 4. Более гидрофильным полимерам соответствуют большие отрицательные значения энергии Гиббса смешения Δg_m , энтальпий смешения Δh_m и энтропий смешения $T\Delta s$ полимеров с водой.

Особого внимания заслуживает факт различного отношения к воде незамещенных полимерных тетразолсодержащих N-H кислот:



поли-5-винилтетразол поли-5-изопропенилтетразол

Для этих полимеров отмечено различие в конформационном состоянии макромолекул (рис. 5) [139, 140]. Существование регулярных двутяжных участков макромолекул поли-5-винилтетразола с экранированными ионогенными тетразольными фрагментами является причиной отсутствия у полимера способности растворяться в воде. В случае с поли-5-изопропенилтетразолом наличие гидрофобных взаимодействий, которые появляются с введением в полимерную цепь ме-

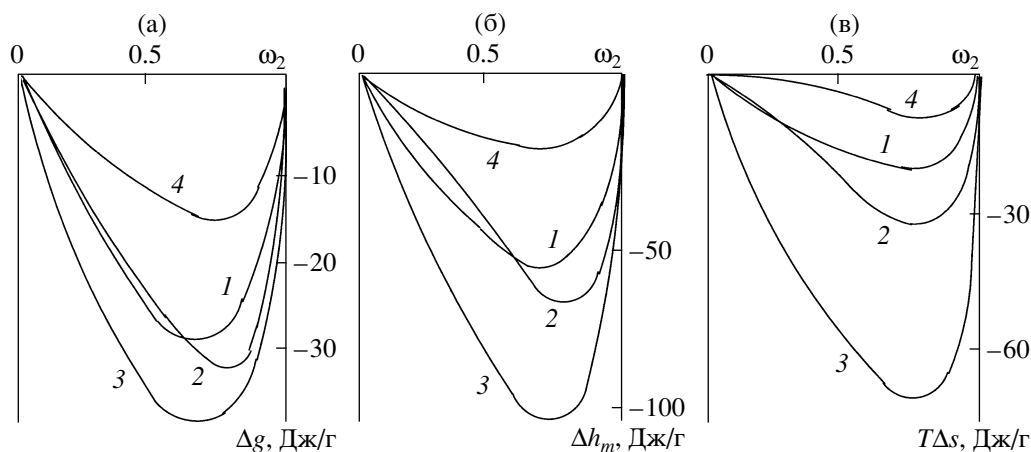


Рис. 4. Средние удельные энергии Гиббса (а), средние удельные энтальпии смешения (б) и средние удельные энтропии смешения (в) с водой при 25°C поли-1-винил-1,2,4-триазола (1), поли-1-винил-3-амино-1,2,4-триазола (2), поли-1-винил-3,5-диметил-1,2,4-триазола (3), поли-2-винил-5-метил-1,3,4-оксадиазола (4) [49, 133].

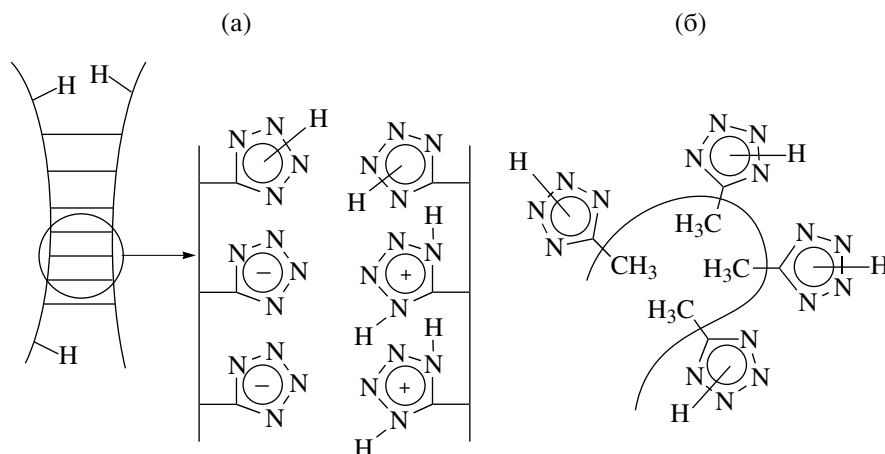


Рис. 5. Конформационное состояние макромолекул поли-5-винил- (а) и поли-5-изопропенилтетразола (б).

тильного радикала, приводит к “втягиванию” гидрофобной углеводородной части макромолекулы во внутреннюю область полимерного клубка и дезэкранированию тетразольных фрагментов, тем самым обеспечивая растворимость полимера в воде.

Особенностями строения поли-5-винилтетразола можно объяснить его способность растворяться в водно-органических смесях, в которых органическая жидкость не служит растворителем для полимера. Органический компонент смеси сольватирует гидрофобную часть полимерной цепи, облегчая воде доступ к тетразольным циклам, что приводит к разрушению двутяжных участков и, как следствие, к растворению поли-

мера. Растворяющие соотношения водно-органических смесей зависят от природы органической жидкости. Так, для смесей вода–ацетонитрил (ацетон) наилучшей растворяющей способностью (максимальная вязкость раствора) по отношению к поли-5-винилтетразолу обладает состав с преобладанием воды (рис. 6), для водно-этанольных смесей, наоборот, с преобладанием органической компоненты.

Поли-5-винил- и поли-5-изопропенилтетразол – типичные полимерные кислоты (pK_0 4.65 и 4.3 соответственно) [139]. Подобно полимерным карбоновым кислотам (полиакриловой и полиметакриловой) тетразолсодержащие кислоты при ионизации претерпевают конформационные пе-

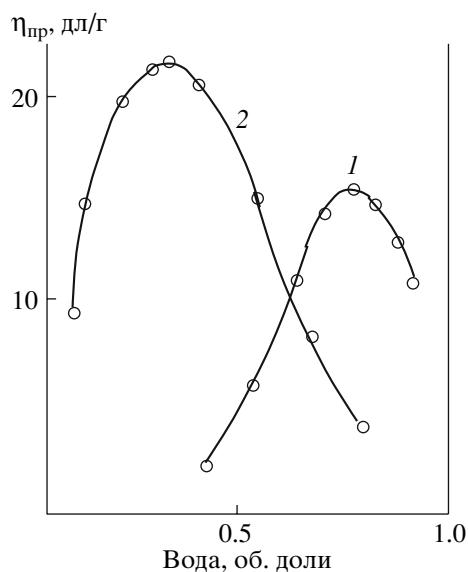


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости 0.1%-ных растворов поли-5-винилтетразола от объемной доли воды в смеси вода–ацетонитрил (1) и вода–этанол (2) при 25°C [140].

реходы. Для поли-5-изопропенилтетразола существование конформационного перехода наблюдается в водных растворах, где в стабилизации компактной конформации наряду с водородными связями принимают участие и гидрофобные взаимодействия. Для поли-5-винилтетразола конформационный переход при ионизации проявляется в водно-органических средах (при избытке органической компоненты), в которых не происходит полного разрушения двутяжных участков макромолекулярных цепей. Следует отметить, что

близкий по строению N–H-незамещенный триазолсодержащий полимер поли-3-винил-5-метил-1,2,4-триазол полиэлектролитных кислотных свойств не проявляет [49].

Ионизация поли-С-винилтетразолов способствует повышению гидрофильности полимеров [141, 142], о чем свидетельствует резкое увеличение значений термодинамических параметров (Δg_m , Δh_m и $T\Delta s$) смешения полимеров с водой (рис. 7). Причем в большей степени такой эффект проявляется у поли-5-винилтетразола. Особо следует отметить необычайно резкое уменьшение энтропии при растворении в воде натриевой соли данного полимера. Это свидетельствует об образовании в растворе прочных упорядоченных совместных структур полимер–вода, что наряду с эффектом полиэлектролитного набухания может быть причиной больших вязкостей, присущих водным растворам полимерной соли.

Особенности взаимодействия поливинилазолов с водными растворами низкомолекулярных полиэлектролитов

Растворимость азолсодержащих высокомолекулярных соединений в водных системах можно повысить путем создания в их макромолекулярных цепях центров, несущих заряды. Выше уже отмечено, что перевод в солевую форму повышает сродство к воде полимерных тетразолсодержащих кислот, а не растворимые в воде поли-2-метил-5-винил- и поли-1-винил-5-аминотетразолы при переводе их в четвертичные соли приобрета-

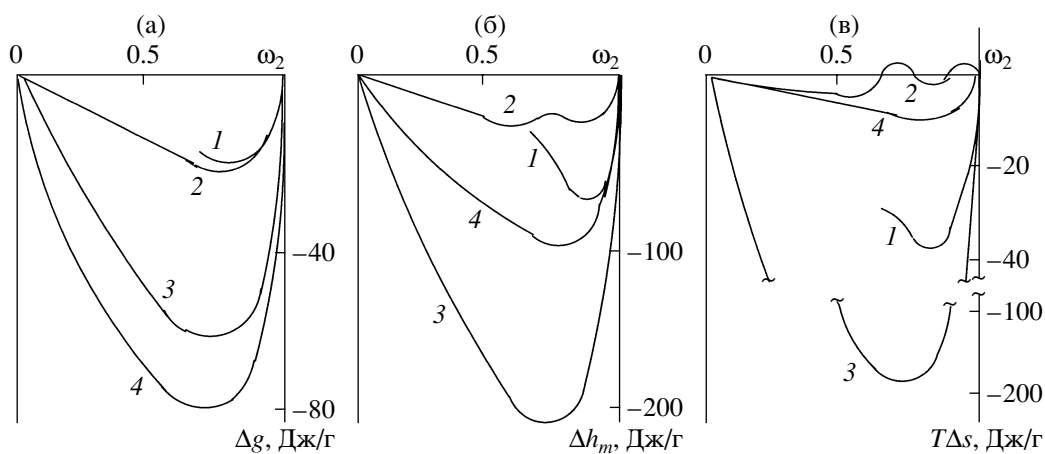


Рис. 7. Средние удельные энергии Гиббса (а), средние удельные энтальпии смешения (б) и средние удельные энтропии смешения (в) с водой при 25°C поли-5-винилтетразола (1) и его натриевой соли (3), поли-5-изопропенилтетразола (2) и его натриевой соли (4) [141].

Таблица 7. Растворимость и значения минимальных концентраций низкомолекулярных электролитов в воде, необходимые для растворения поливинилтри- и поливинилтетразолов [135, 137, 143]

Полимер	$pK_{\text{BH}^+}^*$	Значение c , %				
		уксусная кислота	муравьиная кислота	H ₂ SO ₄	HClO ₄	роданид аммония**
Поли-1-винил-1,2,3-триазол	1.17	17.3	12.9	5.6	–	0.1
Поли-1-винил-1,3,4-триазол	3.4	11.5	10.2	3.4	–	2.7
Поли-1-винилтетразол	–2.9	н	н	33.9	3.9	2.9
Поли-1-винил-5-метилтетразол	–1.68	н	55.6	23.5	–	1.5
Поли-1-винил-5-аминотетразол	1.82	н	62.5	16.5	15.1	н
Поли-5-винилтетразол	–1.83	н	н	35.9	11.2	0.8
Поли-2-метил-5-винилтетразол	–1.80	28.6	23.8	20.0	7.2	0.64

* Указаны значения констант основности низкомолекулярных аналогов мономерных звеньев.

** Концентрация роданида аммония приведена в моль/л.

ют водорастворимость [106]. Для поливинилтри- и тетразолов, содержащих в гетероциклах атомы азота с неподеленными электронными парами, возможно создание заряженных фрагментов протонизацией азольного цикла. Поэтому большинство не растворимых в воде поливинилазолов (за исключением полимеров, несущих гидрофобные заместители: CF₃, Ph, C₄H₉ и более крупные алкильные) растворимы (без деструкции) в кислотных средах (табл. 5). Определяющим фактором совместимости с кислотами является константа основности полимера. Так, более основные поливинилтриазолы растворимы как в органических (например, в уксусной и муравьиной), так и в минеральных кислотах. Поливинилтетразолы растворимы только в сильных минеральных кислотах, и только наиболее основные поли-1-винил-5-метил-, поли-2-метил-5-винил- и поли-1-винил-5-аминотетразол растворимы еще и в муравьиной кислоте [137]. Для растворения в водных растворах кислот более основных поливинилазолов требуются и меньшие концентрации кислоты (табл. 7); для них наблюдается более широкая область однофазного существования тройной системы полимер–вода–кислота (рис. 8). Для поли-2-метил-5-винилтетразола, согласно параметру α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады (табл. 6), серная кислота является термодинамически хорошим растворителем.

Не совсем обычными растворяющими системами по отношению к не растворимым в воде поливинилазолам проявляют себя водные растворы некоторых низкомолекулярных солей (родани-

дов, перхлоратов, иодидов) [135, 144]. Способность растворяться в водно-солевых средах находится в корреляции с полярностью мономерного звена полимера (т.е. со склонностью к самоассоциации). Так, растворимость более полярного поли-1-винил-1,3,4-триазола наступает в более концентрированном (в 27 раз) водном растворе роданида аммония, чем менее полярного поли-1-винил-1,2,3-триазола (табл. 7). Наиболее полярный из тетразолсодержащих полимеров поли-1-винил-5-аминотетразол ($\mu = 7.0$ Д) вообще не растворим в водных растворах роданида аммония, а растворяется только в растворах перхлората ли-

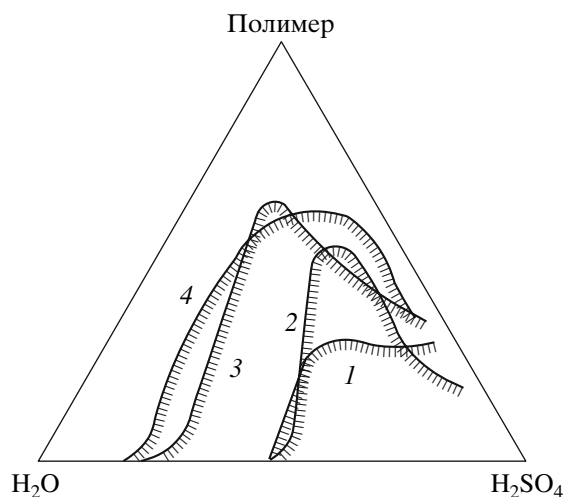


Рис. 8. Тройные фазовые диаграммы систем поливинилтетразол–вода–серная кислота при 25°C: 1 – поли-1-винилтетразол, 2 – поли-5-винилтетразол, 3 – поли-2-метил-5-винилтетразол, 4 – поли-1-винил-5-аминотетразол [137].

Таблица 8. Минимальная концентрация водных растворов солей, растворяющих поли-2-метил-5-винилтетразол [145]

Катион	Концентрация водных растворов солей (моль/л) с анионами				
	Br^-	Γ	SCN^-	NO_3^-	ClO_4^-
Li^+	3.72	1.20	0.98	2.73	0.91
Na^+	н	1.64	0.94	н	0.76
K^+	н	1.97	0.91	н	–
NH_4^+	н	1.60	0.76	н	н
Ca^{2+}	2.85	–	–	1.85	0.46
Mg^{2+}	2.80	–	–	2.17	0.71

Примечание. н – не растворяет.

тия ($c^* = 1.4$ моль/л). Для наименее полярного поли-2-метил-5-винилтетразола ($\mu = 2.34$ Д) существует наибольший набор растворяющих водно-солевых сред. Анализ приведенных в табл. 8 результатов показал, что наилучшая растворяющая способность по отношению к указанному полимеру наблюдается у водных растворов солей лития (за исключением хлорида и сульфата) и у водных растворов иодидов, роданидов и перхлоратов с различными катионами (за исключением перхлоратов калия и аммония, которые сами малорастворимы в воде). Сопоставление полученных данных [145] по растворимости поли-2-метил-5-винилтетразола выявило интересную закономерность: растворяющей способностью по отношению к полимеру обладают те соли, у которых в водных средах сильно сольватирован катион и слабо сольватирован анион. Таким образом, вследствие экранирования положительного и дезэкранирования отрицательного зарядов водный раствор соли можно представить как систему с избыточной электронной плотностью, т.е. как электронодонорный растворитель. Чем сильнее выражена соответствующая разность в сольватации катиона и аниона (иодиды, роданиды и перхлораты), тем лучшей растворяющей способностью обладает водно-солевая система. Аналогичная закономерность проявляется и для других поливинилтетразолов. На основании полученных результатов была выдвинута гипотеза, что причина растворимости поливинилазолов в водно-солевых средах обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием компонент системы, где полимер проявляет свойства электроноакцептора, а вода благодаря вводимой соответствующей низкомолекулярной соли приобретает свойства

электронодонорного растворителя. Сопоставление термодинамических, гидродинамических и конформационных характеристик поливинилтетразолов (табл. 6) выявило близость термодинамического качества водных растворов роданида аммония и ДМФА. Однако в отличие от органической жидкости растворяющая способность водных растворов солей находится в зависимости от гидрофильно-гидрофобного баланса в макромолекуле полимера: полимеры с гидрофобными заместителями в цикле не растворимы в водно-солевых средах.

Выше было отмечено явление гелеобразования водных растворов натриевой соли поли-5-винилтетразола при добавлении к ним ионов Cr^{3+} . Обязательным условием процесса формирования геля является присутствие в системе низкомолекулярного электролита (например, нитрата или роданида аммония), роль которого заключается в понижении концентрационной границы кроссовера для раствора полиэлектролита [112]. Образование флуктуационной сетки зацеплений в исходном растворе является обязательным для формирования геля в присутствии ионов Cr^{3+} . Достижение границы кроссовера в растворах натриевой соли поли-5-винилтетразола зависит от природы низкомолекулярного электролита. Так, минимальная концентрация нитрата аммония, при которой добавление сульфата хрома к водно-солевому раствору полимера вызывает образование геля, равна ~20 мас. %, роданида аммония ~5 мас. %, а в присутствии KBr , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в аналогичных условиях формирования геля не происходит. Полученные на основе системы натриевой соли поли-5-винилтетразола–нитрат аммония–вода–сульфат хрома водонаполненные

(гелеобразные) взрывчатые композиции при полигонных испытаниях показали высокую эффективность в условиях как сухих, так и обводненных скважин [113].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал демонстрирует многообразие подходов к синтезу и молекулярному “дизайну” карбоцепных полимеров с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами. Это может быть полимеризационный путь получения поливинилазолов, в котором структура, а следовательно, и свойства будущего полимера закладываются на стадии синтеза винилового мономера. Разнообразие синтетических методов совмещения в одной молекуле винильного и гетероциклического фрагментов, большое количество вариантов модификации азольных циклов позволяет целенаправленно синтезировать соединения заданной структуры и обуславливает существование обширной мономерной базы. Высокая полимеризационная способность винилазолов позволяет без труда получать на их основе полимерные продукты с высоким выходом. Причем винилазолы относятся к тем мономерам, для которых варьированием условий проведения реакции можно в значительной степени управлять как процессом полимеризации, так и свойствами конечных продуктов. Полимераналогичные превращения, включающие формирование, введение, замену или модификацию гетероциклического фрагмента в полимерном прекурсор, также служат удобным способом синтеза карбоцепных полимеров с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами. Нередко модификационный путь является единственно возможным для синтеза поливинилазолов (например, поливинилнитроазолы), которые не удастся получить полимеризацией соответствующих мономеров. Многообразие структурных вариаций обуславливает широкий спектр свойств у рассматриваемых полимеров: биологическую и каталитическую активности, комплексобразующую и сорбционную способность, энергоемкость и газогенерирующие свойства, что позволяет надеяться на их реальное применение в различных областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 3.
2. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
3. Островский В.А., Колдобский Г.И. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 84.
4. Михантьев Б.И., Шаталов Г.В., Галкин В.Д. // Мономеры и высокомолекулярные соединения. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1973. С. 87.
5. Воищева О.В., Галкин В.Д., Михантьев Б.И., Шаталов Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 12. С. 1913.
6. Махно Л.П., Ермакова Т.Г., Домнина Е.С., Татарова Л.А., Скворцова Г.Г., Лопырев В.А. А.с. 464584 СССР // Б.И. 1975. № 11.
7. Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Татарова Л.А. Пат. 2030406 Россия // Б.И. 1995. № 7.
8. Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кузнецова Н.П. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 5. С. 859.
9. Скворцова Г.Г., Домнина Е.С., Махно Л.П. // Химия гетероцикл. соед. 1973. № 11. С. 1566.
10. Махно Л.П. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1974.
11. Шостаковский М.Ф., Скворцова Г.Г., Домнина Е.С., Махно Л.П. // Химия гетероцикл. соед. 1970. № 9. С. 1289.
12. Лапенко В.Л., Павлов Л.П., Шаталов Г.В. Практикум по синтезу полимеризационных мономеров и высокомолекулярных соединений. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1983. С. 78.
13. Шаталов Г.В., Галкин В.Д., Воищева О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 10. С. 1507.
14. Позина Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 1985.
15. Афонин А.В., Ващенко А.В., Данович Д.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 7. С. 1676.
16. Тржцинская Б.В., Апанова А.В., Афонин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 928.
17. Лебедева Н.П., Клаус И.В. // Химия гетероцикл. соед. 1989. № 6. С. 856.
18. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Цыпина Н.А., Ратовский Г.В., Верещагин Л.И., Смирнов А.И. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 7. С. 1099.

19. Бузилова С.Р., Шульгина В.Н., Сакович Г.В., Верещагин Л.И. // Химия гетероцикл. соед. 1981. № 9. С. 1279.
20. Чуйгук В.А. А.с. 504772 СССР // Б.И. 1976. № 8.
21. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Дегтярик М.М. А.с. 1028669 СССР // Б.И. 1983. № 26.
22. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Дегтярик М.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 11. С. 43.
23. Верещагин Л.И., Бузилова С.Р., Митюкова Т.К., Пройдаков А.Г., Кижняев В.Н., Ильина В.В., Суханов Г.Т., Гареев Г.А. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 9. С. 1979.
24. Ротарь О.В., Сулягин В.М., Куртукова В.Н. Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л.: Изд-во Ленинградского технол. ин-та, 1987. С. 55.
25. Покатилов Ф.А. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2006.
26. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 159.
27. Большедворская Р.Л., Гареев Г.А., Павлова Г.А., Верещагин Л.И., Чернышова Г.В. // Органический синтез. 1983. № 1. С. 96.
28. Верещагин Л.И., Тихонова Л.Г., Максикова А.В., Гаврилов Л.Д., Гареев Г.А. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. № 3. С. 612.
29. Аттарян О.С., Астаян Г.В., Элиазян Г.Ф. // Арм. хим. журн. 1986. Т. 39. № 10. С. 630.
30. Torres J., Lavandera J.L., Cabailo P., Claramunt R.M., Elguero J. // J. Heterocycl. Chem. 1988. V. 25. № 5. P. 771.
31. Колдобский Г.И., Солдатенко Д.С., Герасимова Е.С., Хохрякова Н.Р., Щербинин М.Б., Лебедев В.П., Островский В.А. // Журн. орган. химии. 1997. Т. 33. № 12. С. 1854.
32. Moody C.J., Rees C.W., Young R.G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans I. 1991. № 2. P. 329.
33. Overberger C.G., Yuen P.S. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 6. P. 1667.
34. Островский В.А., Колдобский Г.И., Поплавский В.С. Перспективные направления химии и химической технологии. Л.: Химия, 1991. С. 103.
35. Macor J.E., Ordway T., Smith R.L., Verhoest P.R., Mack R.A. // J. Org. Chem. 1996. V. 61. № 10. P. 3228.
36. Voitekhovich S.V., Gaponik P.N., Koren A.O. // Mendeleev Commun. 1997. № 1. P. 41.
37. Dabak K., Akar A. // Heterocycl. Commun. 2002. V. 8. № 1. P. 61.
38. Баженов Д.Н., Певзнер М.С., Островский В.А., Гендин В.А., Кижняев В.Н., Щербинин М.Б. // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. № 5. С. 791.
39. Toppet S., Wouters G., Smets G. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 7. P. 389.
40. L'Abbe G., Hessher A. // J. Heterocyclic Chem. 1970. V. 7. № 2. P. 361.
41. Ykman P., Mathys G., L'Abbe G., Smets G. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 21. P. 3213.
42. Kirmse W., Horner L. // Ann. 1958. V. 614. P. 1.
43. Акимова Г.С., Чистоклетов В.Н., Петров А.А. // Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. № 6. С. 968.
44. Акимова Г.С., Чистоклетов В.Н., Петров А.А. // Журн. орган. химии. 1965. Т. 1. № 11. С. 2077.
45. Lee L.A., Evans R., Wheeler J.W. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. № 3. P. 343.
46. Zimmerman P.M., Olofson R.A. // Tetrahedron Lett. 1969. № 58. P. 5081.
47. Arnold C., Thatcher D.N. // J. Org. Chem. 1969. V. 34. № 4. P. 1141.
48. Matsuda R., Morin L.T. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 10. P. 3783.
49. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И., Адамова Л.В., Сафронов А.П., Смирнов А.И. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1177.
50. Каравай В.П., Гапоник П.Н. // Химия гетероцикл. соед. 1991. № 1. С. 66.
51. Григорьев Ю.В., Гапоник П.Н. // Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук. 1992. № 1. С. 73.
52. Махно Л.П., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г., Фролов Ю.Л., Гаврилова Г.А. // Химия гетероцикл. соед. 1972. № 11. С. 1571.
53. Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Грица А.И., Кузнецова Н.П., Чипанина Н.Н., Лопырев В.А. // Химия гетероцикл. соед. 1984. № 10. С. 1412.
54. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Noumenko V.N., Kovalyova T.V., Andreeva T.N., Koren A.O. // Spectrochim. Acta. 1993. V. 49. № 1. P. 135.
55. Koren A.O., Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Kovalyova T.V. // Mendeleev Commun. 1995. № 1. P. 10.
56. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. С. 69.

57. Домнина Е.С., Ивлев Ю.И., Шаргина Н.И., Чипанина Н.Н., Белоусова Л.В., Фролов Ю.Л., Скворцова Г.Г. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 5. С. 1102.
58. Воропаев В.Н., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. // Координац. химия. 1984. Т. 10. № 11. С. 1543.
59. Кижняев В.Н., Круглова В.А. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 8. С. 1879.
60. Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Грачев В.Г., Роцупкин В.П. // Координац. химия. 1991. Т. 16. № 8. С. 1101.
61. Лавренева Л.Г., Богатиков А.Н., Икорский В.Н., Шелудякова Л.А., Богуславский Е.Г., Гапоник П.Н., Ларионов С.В. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 423.
62. Озерковский Б.В., Комратов Г.Н., Фролов Ю.Л. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 1. С. 143.
63. Говорков А.Т., Мурышкина Е.В., Хохлова Г.П., Баннова Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1234.
64. Лопырев В.А., Кашик Т.М., Протасова Л.Е., Ермакова Т.Г., Воронков М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 594.
65. Лопырев В.А., Кашик Т.М., Ермакова Т.Г., Бродская Э.И., Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 149.
66. Саргисян С.А., Смбалян А.Г., Маргарян К.С., Степанян А.С., Мацолян С.Г. // Арм. хим. журн. 1997. Т. 50. № 1–2. С. 163.
67. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 7. С. 819.
68. Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. // Арм. хим. журн. 1998. Т. 51. № 2. С. 75.
69. Шаталов Г.В. Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1984.
70. Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. Винилтетразолы. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 2003.
71. Кижняев В.Н., Баженов Д.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 722.
72. Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1253.
73. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.
74. Лопырев В.А., Татарова Л.А., Вакульская Т.И., Ермакова Т.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 221.
75. Матвеева О.Н., Гальбрайх Л.С., Фрончек Э.В., Морозов В.А. // Химия древесины. 1982. № 1. С. 43.
76. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Бузилова С.Р., Гареев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 36. № 12. С. 2490.
77. Кижняев В.Н., Ратовский Г.В., Баженов Д.Н., Покатилов Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1802.
78. Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 2. С. 358.
79. Woutves G., Smets G. // Makromol. Chem. 1982. В. 183. № 8. S. 1861.
80. Кижняев В.Н., Ратовский Г.В., Баженов Д.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1750.
81. Асатрян Г.Г., Карапетян З.А., Асратян Г.В., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 537.
82. Кригер А.Г., Грачев В.П., Смирнов Б.Р., Фрончек Э.В., Морозов В.А., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
83. Соловьева Э.Д., Даниловцева Е.Н., Скушников А.И., Домнина Е.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 232.
84. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Берлин Ал.Ал., Разводовский Е.Ф., Лопырев В.А., Кедрин Н.Ф., Ениколопов Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
85. Шаталов Г.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 1991.
86. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Котиков П.В., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1054.
87. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Андреева Т.Н., Ковалева Т.Б. // Вестн. Белорусского гос. ун-та. 1991. Т. 2. № 2. С. 24.
88. Даниловцева Е.Н., Скушников А.И., Домнина Е.С., Афонин А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 777.
89. Скушников А.И., Даниловцева Е.Н., Домнина Е.С., Вакульская Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2331.
90. Трофимов Б.А., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Волкова Л.И., Мячина Г.Ф., Могнонов Д.М. // Тез. докл. Всерос. конф. "Полимеры в XXI веке". Улан-Удэ, 2005. С. 75.

91. Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Волкова Л.И., Шулунова А.М., Мячина Г.Ф., Трофимов Б.А. // Тез. докл. IX Междунар. конф по химии и физико-химии олигомеров. Одесса, 2005. С. 45.
92. Kizhnyev V.N., Vereshchagin L.I., Verhozina O.N., Pokatilov F.A., Tsiyuna N.A., Smirnov A.I. // Rew. J. 34 Int. Conf. of ICT. Karlsruhe, 2003. P. 1.
93. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Петрова Т.Л., Верецагин Л.И., Смирнов А.И. // Тез. докл. Всерос. конф. "Полимеры в XXI веке". Улан-Удэ, 2005. С. 34.
94. Петрова Т.Л., Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Верецагин Л.И., Смирнов А.И. Пат. 2261873 Россия // Б.И. 2005. № 10.
95. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Karavai V.P., Lesnikovich A.I., Chernavina N.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A. // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 219. S. 77.
96. Huang M.R., Li X.G., Li S.X., Zhang W. // Reactive Funct. Polym. 2004. V. 59. № 1. P. 53.
97. Pu H., Ye S. // Reactive Funct. Polym. 2006. V. 66. № 8. P. 856.
98. Vega I., Morris W., D'Accorso N. // Reactive Funct. Polym. 2006. V. 66. № 12. P. 1609.
99. Fetscher Ch., Lipowski S. Pat. 3350374 USA. 1968.
100. Ивашкевич О.А., Гапоник П.Н., Чернавина Н.И., Лесникович А.И., Суханов Г.Т., Шумская Т.Н., Гареев Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 275.
101. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Chernavina N.I., Lesnikovich A.I., Sukhanov G.T., Gareev G.A. // Angew. Makromol. Chem. 1994. B. 219. S. 89.
102. Гапоник П.Н., Чернавина Н.И., Ивашкевич О.А., Лесникович А.И. // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35. № 10. С. 932.
103. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верецагин Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 36.
104. Круглова В.А., Кижняев В.Н., Шафеев М.А., Бузилова С.Р., Гареев Г.А. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1987. С. 22.
105. Пек-Ман-Су, Починок В.Я., Федорова И.П., Чуйгук В.А. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 11. С. 1223.
106. Баженов Д.Н., Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Науч. Тр. Иркутского университета по программе "Университеты России". Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 1995. Т. 1. С. 216.
107. Смирнов А.И., Антонович А.А., Кижняев В.Н., Афанасьева Г.В., Чернова О.В., Ефимов В.С. // Хим.-фармацевт. журн. 1990. Т. 24. № 4. С. 28.
108. Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 72.
109. Полинский А.С., Ребров А.В., Стародубцев Т.Г., Пшежецкий В.С., Овчинников Ю.К., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 283.
110. Круглова В.А., Анненков В.В., Сараев В.В., Давыдов Р.В., Крайкивский П.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 7. С. 1257.
111. Анненков В.В., Круглова В.А., Алсарсур И.А., Швецова Ж.В., Апрелькова Н.Ф., Сараев В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2053.
112. Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 883.
113. Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Гуцин В.П., Смирнов А.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 507.
114. Кижняев В.Н., Петрова Т.Л., Горковенко О.П., Смирнов А.И., Гуцин В.П., Зарубин С.В. Пат. 2146236 Россия // Б.И. 1997. № 15. С. 112.
115. Нефедов Н.К., Касаикин В.А., Татарова Л.А., Ивлева Е.М., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1418.
116. Нефедов Н.К. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИОХ СО РАН, 1987.
117. Анненков В.В., Круглова В.А., Шевчук О.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 723.
118. Annenkov V.V., Kruglova V.A., Mazyar N.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. P. 597.
119. Annenkov V.V., Mazyar N.L., Kruglova V.A., Ananiev S.M. // J. Mol. Liq. 2001. V. 91. P. 109.
120. Анненков В.В., Мазяр Н.Л., Круглова В.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1308.
121. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Кедрина Н.Ф., Касаикин В.А., Новиков Д.Д., Лопырев В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 687.
122. Круглова В.А., Кижняев В.Н., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Верецагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 416.
123. Рошупкин В.П., Неделько В.В., Ларикова Т.С., Курмаз С.В., Афанасьев Н.А., Фрончек Э.В., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1726.

124. Неделько В.В., Рошупкин В.П., Асатрян Г.Г., Асратян Г.В., Афанасьев Н.А., Королев Г.В., Ларинова Г.С., Фрончек Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2088.
125. Levchik S.V., Bolvanovich E.E., Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N., Vyazovkin S.V. // *Thermochim. Acta*. 1990. V. 168. P. 211.
126. Levchik S.V., Ivashkevich O.A., Costa L., Gaponik P.N., Andreeva T.N. // *Polym. Degrad. Stab.* 1994. V. 46. P. 225.
127. Ивашкевич О.А., Левчик С.В., Гапоник П.Н., Крацитский В.А. // Докл. АН БССР. 1994. Т. 38. № 2. С. 59.
128. Lesnikovich A.I., Ivashkevich O.A., Levchik S.V., Balabanovich A.I., Gaponik P.N., Kulak A.A. // *Thermochim. Acta*. 2002. V. 388. № 1–2. P. 233.
129. Говорков А.Т., Фомина М.П., Баннова Е.А. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 6. С. 509.
130. Тагер А.А., Сафронов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 67.
131. Кижняев В.Н., Астахов М.Б., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 104.
132. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Баженов Д.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 856.
133. Цыпина Н.А., Кижняев В.Н., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1718.
134. Макитра Р.Г., Пириг Я.М., Кивелюк Р.Б. Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ. Львов: Изд-во АН УССР, 1986.
135. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1757.
136. Бычкова Т.И., Изюмников А.Л., Работнова Е.Н., Цайлингольд В.Л., Ермакова В.Д., Кригер А.Г., Фрончек Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 456.
137. Кижняев В.Н., Горковенко-Спирина О.П., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 6. С. 1079.
138. Кижняев В.Н., Суханов Г.Т., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 681.
139. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Анненков В.В., Верещагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
140. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1997.
141. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Сафронов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 527.
142. Кижняев В.Н., Цыпина Н.А., Адамова Л.В., Горковенко О.П. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 7. С. 1246.
143. Цыпина Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2003.
144. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Корень А.О., Андреева Т.Н. // Докл. АН БССР. 1989. Т. 33. № 11. С. 1014.
145. Горковенко-Спирина О.П. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2002.

Carbochain Polymers with Oxadiazole, Triazole, and Tetrazole Cycles

V. N. Kizhnyaev, F. A. Pokatilov, and L. I. Vereshchagin

*Irkutsk State University,
ul. Karla Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia
e-mail: kizhnyaev@chem.isu.ru*

Abstract—The synthesis and properties of carbochain polymers with side azole fragments containing three and four heteroatoms are considered. The data on the synthesis of vinyl derivatives of oxadi-, tri-, and tetrazoles and their polymerizability are systemized and generalized. The potentialities of polymer-analogous transformations for preparation and modification of polyvinylazoles are demonstrated. The structure–property relationships reported for the mentioned polymers are analyzed.

УДК 541.64:547.313

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АДДИТИВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА С ОЛЕФИНАМИ

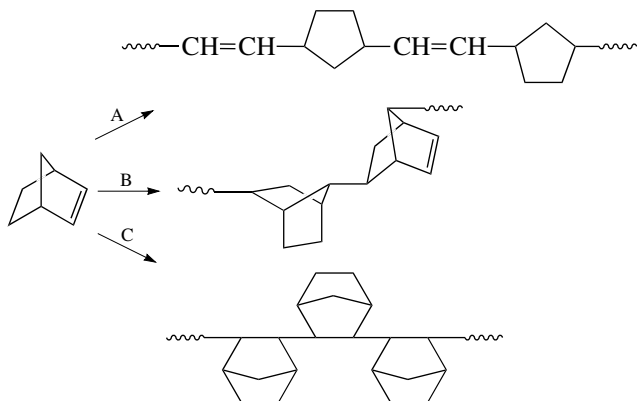
© 2008 г. К. Л. Маковецкий

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

Обзор посвящен исследованиям каталитической аддитивной полимеризации норборнена и его производных под влиянием разнообразных комплексов переходных металлов. Рассмотрены работы по сополимеризации норборнена с α -олефинами. Материал обзора содержит преимущественно данные, опубликованные в открытой печати в 2000–2006 гг.

Настоящий обзор посвящен аддитивной полимеризации бициклического олефина, бицикло[2.2.1]гептена-2 или норборнена (**НБ**) и его производных, а также сополимеризации НБ с олефинами. В нем рассмотрены результаты исследований, выполненных после 2000 г. Отдельно рассмотрена сополимеризация НБ с олефинами. Предыдущий обзор этого бурно развивающегося направления полимерной химии был напечатан в нашем журнале в 1999 г. [1]. За прошедшие годы появилось множество публикаций, в которых затронуты различные аспекты получения полимеров и сополимеров НБ, их свойств и применения. В зарубежной печати за указанное время опубликованы два обзора [2, 3], посвященные этой теме и также в значительной степени устаревшие.

Известно, что полимеризация НБ может реализоваться по трем направлениям, приводящим к образованию полимеров с резко отличающимся строением звеньев и соответственно с разными свойствами.



Полимеризация под влиянием катализаторов метатезиса (направление А), протекающая с раскрытием цикла, дает ненасыщенный полимер с чередующимися виниленовыми и 1,3-циклопентениленовыми группами. Метатезисная полимеризация НБ и, преимущественно, его производных с разнообразными заместителями явилась предметом подробного изучения в последние десятилетия.

Направление С, реализующееся за счет раскрытия двойной связи $C=C$ НБ, – аддитивная (винильная) полимеризация. Получаемый полимер является полностью насыщенным и содержит бициклические звенья в основной цепи. Наконец, полимеризация НБ по направлению В протекает с переносом реакционного центра и приводит также к насыщенному полимеру с бициклическими звеньями другой структуры. Это направление до самого последнего времени не привлекало серьезного внимания, поскольку применяемые для его реализации катионные и радикальные инициаторы вызывали образование только олигомерных продуктов.

ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА

Хотя в первых публикациях о синтезе аддитивного полинорборнена (**ПНБ**) в качестве катализаторов были предложены системы на основе соединений переходных металлов IV группы (титана и циркония), последующие исследования показали, что более перспективными являются системы на основе палладия и никеля. К исполь-

E-mail: kmak@ips.ac.ru (Маковецкий Кирилл Львович).

зованию титановых катализаторов определенный интерес сохраняется, тогда как катализаторы на основе циркония, впервые примененные Kaminsky в самом конце 80-х годов XX века, не получили развития. Это связано с нерастворимостью получаемых ПНБ в любых органических растворителях.

Палладиевые катализаторы

Именно катализаторы на основе соединений Pd впервые позволили получить хорошо охарактеризованные высокомолекулярные аддитивные полимеры НБ и некоторых его производных. Работы с использованием Pd-катализаторов, выполненные до 1999–2000 гг., были рассмотрены в обзорах [1, 2]. Ниже обсуждаются более поздние научные публикации, посвященные данной теме.

В работе [4] полимеризацию НБ проводили при комнатной температуре в смеси толуола с CH_2Cl_2 в присутствии простых соединений палладия – PdCl_2 , K_2PdCl_4 , $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$, а также ряда комплексов типа $[\text{K}(\text{18-краун-6})]_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{K}(\text{18-краун-6})]_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]$, [имидазолий] $_2[\text{PdCl}_4]$ и т.д. В качестве сокатализаторов применяли метилалюмоксан (MAO) или комбинацию $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с Et_3Al . Ряд использованных систем, в том числе система $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ –MAO, показали очень высокую активность ($>10^4$ кг ПНБ/моль Pd ч). Полученные полимеры в основном не растворимы в обычных органических растворителях.

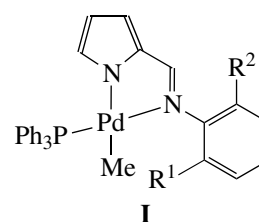
В работе [5] для полимеризации НБ и ряда его производных (дициклопентадиена, 5-бутилнорборнена и других) был использован катализатор, образующийся *in situ* при эквимольном взаимодействии комплекса $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}$, $\text{NaV}[\text{3,5-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4$ и PPh_3 . Полимеризацию проводили обычно при 25°C в среде CH_2Cl_2 . Полимеризация самого НБ при очень низкой концентрации катализатора (мольное отношение мономер : Pd = 3.5×10^5) протекала с чрезвычайно большой скоростью – менее чем за 2 мин достигался количественный выход ПНБ. Это соответствовало фантастической производительности катализатора – около 1000 тонн ПНБ/моль Pd ч. Полимер не растворим в обычных растворителях. Менее эффективно протекала полимеризация НБ с функциональными группами, например –COOR. Полагают, что активным центром полимеризации является

очень реакционный катионный комплекс $[\text{Pd}(\text{L})\text{Me}]^+\text{V}[\text{3,5-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$, нестойкий в отсутствие мономера.

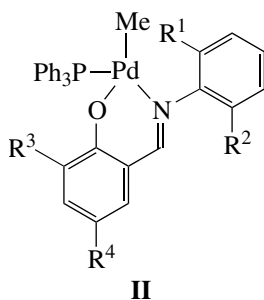
Более стабильный, хотя и менее активный катализатор образуется при взаимодействии $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdX}(\text{PR}_3)]$ с $\text{Li}\{\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\} \cdot 2.5\text{OEt}_2$ [6]. Этот катализатор использован для инициирования полимеризации смеси 5-бутилнорборнена с 5-(триэтоксисилил)норборненом (95 : 5) при 65°C . В качестве ацидолиганда X при Pd применяли анионы Cl^- , OAc^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3^-$. Наиболее активны катализаторы, содержащие трифлатный или трифторацетатный лиганды. Природа фосфина также оказывала некоторое влияние на активность катализатора и ММ сополимера. Последнюю можно было регулировать введением в систему гексена-1. Интересно отметить, что добавка воды в количестве 1000 м.д. не влияла на выход сополимера.

Проведена аддитивная полимеризация НБ с комплексами $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2]\text{MtX}_2$ (Mt = Ni, Pd, Co; X = Cl, Br; $n = 2\text{--}5$), активированными MAO или $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{--Et}_3\text{Al}$ [7]. При комнатной температуре активность проявили только комплексы Ni и Pd, причем среди Pd-комплексов наиболее эффективен комплекс с $n = 2$. В комбинации с $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{--Et}_3\text{Al}$ он показал активность 1.9×10^4 кг ПНБ/моль Pd ч. Авторы полагают, что при взаимодействии компонентов катализатора образуется нестабильный катион $[\text{Pd}(\text{II})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)]^{2+}$. Он диспропорционирует на неактивный и выделяемый $[\text{Pd}(\text{II})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_2]^{2+}$ и высокоактивный “naked” катион Pd^{2+} в паре со слабо координующим анионом $[\text{ClAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$.

В работе [8] был осуществлен синтез серии нейтральных комплексов Pd(II) с несимметричными пиррол-иминатными

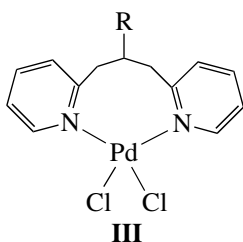


и салицил-альдиминатными лигандами

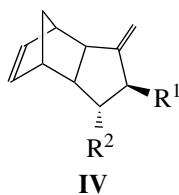


В сочетании с модифицированным MAO они были использованы как катализаторы полимеризации НБ при 30°C. Активность составляла $(1.5-8.5) \times 10^3$ кг ПНБ/моль Pd ч. Полученный аддитивный ПНБ не растворялся даже в *o*-дихлорбензоле и по данным широкоугольной рентгеновской дифракции аморфный.

1,3-Ди(2-пиридил)пропановые комплексы Pd(II) формулы



(R = H, Ph, пентил, толил и ферроценил), активированные MAO, использованы для иницирования полимеризации НБ в работе [9]. С комплексами, когда R = H, Ph, амил ([Pd] = 0.1 мол. %, Al : Pd = 2000), за 5 мин при ~20°C с практически количественным выходом были получены растворимые высокомолекулярные полимеры (M_w до 5.9×10^5), тогда как столь же активные системы с R = толил и ферроценил дали ПНБ, не растворимый в 1,3,5-трихлорбензоле при 150°C. С катализатором III (R = толил)–MAO проведена также сополимеризация НБ с его производными формулы

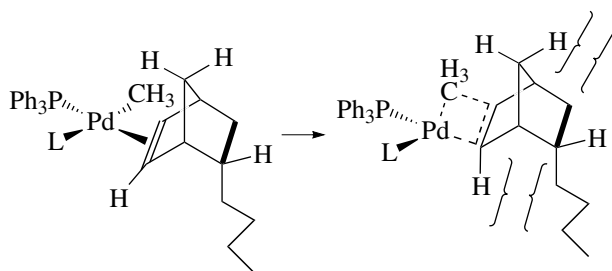


С хорошим выходом получены аморфные сополимеры с составом, близким к составу исходной

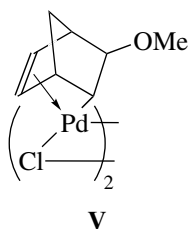
смеси мономеров. Сополимеры имели $M_w > 10^5$ и растворялись в ТГФ, CHCl_3 и CH_2Cl_2 .

Для полимеризации НБ использованы комплексы Pd(II) с α -глиоксимовыми лигандами (диметил- и дифенилглиоксимом и 1,2-циклогександиондиоксимом), активированные MAO, одним $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ или его комбинацией с Et_3Al [10]. Наибольшую активность показал комплекс с диметилглиоксимом. Во всех случаях полученные полимеры были не растворимы.

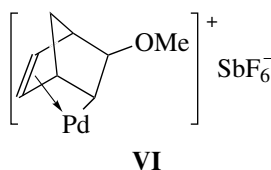
Каталитическая система $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}-\text{PPh}_3\text{-}[\text{PhNHMe}_2]\text{-}[\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ применена в работе [11] для выяснения влияния конформации мономера на эффективность аддитивной полимеризации ряда алкильных и функциональных производных НБ. Как и ожидалось, скорость полимеризации экзо-конформеров 5-карбоэтоксинорборнена и 5-метилацетоксинорборнена существенно превышала скорость превращения соответствующих эндо-конформеров из-за взаимодействия функциональных групп в последних с металлом активного центра. Однако неожиданно было установлено, что не содержащий координирующей функциональности 5-бутилнорборнен еще более склонен к расходу экзо-конформера. Следовательно, координация эндо-функциональности не может быть единственной причиной большей реакционной экзо-конформеров. Очевидно, что в случае эндо-конформера реализуется неблагоприятное взаимодействие между заместителем и винильным водородом, который перегибридуется из sp^2 в sp^3 после координации и последующего внедрения по связи Pd–алкил. Это поднимает энергетический барьер для внедрения эндо-конформера, что приводит к понижению скорости полимеризации. Размер заместителя также имеет значение, поскольку в ряду 5-алкилнорборненов скорость полимеризации падает с удлинением цепи алкильного заместителя от бутила к децилу:



Ранее предложенный для полимеризации НБ достаточно активный однокомпонентный катализатор – σ,π -комплекс Pd(II)



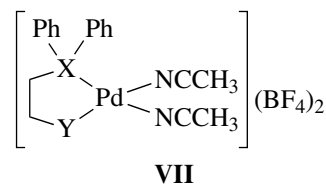
и близкий по строению моноядерный комплекс



были использованы в работе [12] сами по себе и в присутствии MAO. Скорость полимеризации НБ с комплексом VI в 60 раз выше, чем в присутствии комплекса V. Полученные ПНБ имели относительно невысокую ММ и растворялись при комнатной температуре в толуоле и хлорбензоле. При добавлении в систему MAO (Al : Pd = 200–6000) активность комплекса VI возрастала на несколько порядков, но образующиеся полимеры были не растворимы. Сополимеризация НБ с метиловым эфиром норборненкарбоновой кислоты под влиянием комплекса VI протекала существенно медленнее гомополимеризации НБ, особенно при высоком содержании эндо-конформера в функциональном НБ. Интересно отметить, что конформация мономера не влияла на степень вхождения последнего в сополимер.

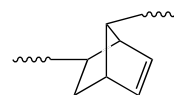
В работе [13] с катализатором VI были синтезированы аддитивные полимеры чистых экзо-изомеров диалкиловых эфиров норборнендикарбоновой кислоты (алкил C_{1–6}). Полимеры, полученные с выходом 69–95%, хорошо растворялись в ТГФ, СНСl₃ и СН₂Сl₂ и имели $M_w = (5–11) \times 10^4$ при $M_w/M_n = 1.2–1.5$. Они были стабильны при нагревании до 330°C. С удлинением алкильного заместителя T_c полимеров (определена по максимуму модуля потерь) понижались с 322 до 203°C (для полимера с метильными заместителями T_c определить не удалось).

Комплексы Pd с бидентатными лигандами общей формулы



(X = As, P; Y = SMe, PPh₂) использованы для иницирования полимеризации НБ [14]. Процесс проводили при ~20°C в смеси СН₂Сl₂, 1,2-С₆Н₄Сl₂ и PhNO₂. С хорошим выходом синтезированы растворимые ПНБ с $M_w = (5–11) \times 10^4$ и $M_w/M_n \sim 2$.

Интересный результат получен в работе [15] с использованием Pd-катализатора, не содержащего алкилирующего агента. Система Pd(AcAc)₂–BF₃ · OEt₂ при мольном соотношении В : Pd ≈ 25 проявила высокую активность при полимеризации НБ (до 20 тонн ПНБ/моль Pd ч). Был синтезирован высокомолекулярный ПНБ с узким ММР ($M_w/M_n \sim 1.6$), значениями $[\eta]$ до 2.64 дл/г (1,2,4-трихлорбензол, 25°C) и $T_c = 345–365^\circ\text{C}$. Данные ЯМР ¹³C полученного полимера неожиданно показали, что его цепь состоит исключительно из звеньев 2,7-структуры:



Такую структуру ранее наблюдали только у олигомерных продуктов, образующихся при катионной или радикальной полимеризации НБ [16]. Авторы предположили, что и в их случае полимеризация имеет карбокатионный характер. Позднее те же авторы установили [17], что добавка к системе Pd(AcAc)₂–25 BF₃ · OEt₂ уже 1–2 молей PPh₃ приводила к некоторому понижению активности и превращению системы в катализатор координационной полимеризации, вызывающий образование полимеров НБ и его алкилзамещенных производных со звеньями 2,3-структуры. Добавка к такой системе 5 эквивалентов катионного ингибитора (2,6-ди-*трет*-бутилпиридина) не влияла на процесс полимеризации. Активность системы при полимеризации алкилнорборненов (алкил – пропил, бутил, гексил, децил), как и следовало ожидать, понижалась при удлинении цепи алкила. Хотя природа активных центров в этой системе остается пока неясной, полагают, что ответствен-

ными за каталитическую активность являются возникающие в системе центры Pd–H. В последующей работе [18] при полимеризации 5-алкилнорборненов и их сополимеризации с НБ в составе каталитической системы вместо монофосфинов были применены дифосфины. Активность наиболее эффективного катализатора, содержащего $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$, оказалась сравнимой с проявляемой наиболее активными системами на основе “поздних” переходных металлов. Следует отметить, что возможность получения ПНБ с 2,7-структурой звеньев в работе [15] ставят под сомнение последние результаты тех же авторов [19]. По этим данным простая замена $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$ на карбоксилат Pd(II) приводила к образованию ПНБ 2,3-структуры. Поскольку ЯМР ^{13}C -спектры ПНБ, представленные в работах [15, 19], практически идентичны, можно полагать, что в обоих случаях полимеры имели одинаковую структуру звеньев.

Никелевые катализаторы

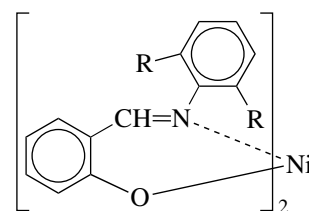
Первые работы по использованию соединений и комплексов Ni в качестве компонентов катализаторов аддитивной полимеризации НБ появились еще в прошлом десятилетии [1, 2]. В последние годы количество публикаций в этой области резко возросло. Наиболее простые системы состоят из карбоксилатов или ацетилацетоната Ni(II) и MAO. В ряде исследований было показано, что один MAO способен инициировать полимеризацию НБ, но с очень низкой активностью. Еще в работе [20] было установлено, что октанат или ацетилацетонат Ni в сочетании с MAO ($\text{Al} : \text{Ni} = 10^4$) при полимеризации НБ в толуоле при комнатной температуре проявляют очень высокую начальную активность (более 10^4 кг ПНБ/моль Ni ч), на несколько порядков превышающую активность цирконоценовых систем. Полученные полимеры, что удивительно, были растворимы в толуоле и имели $M_w > 10^6$ при $M_w/M_n \sim 1.5\text{--}1.7$.

Недавно с помощью катализаторов на основе нафтената Ni или π -пентенилникельхлорида и MAO синтезированы аморфные аддитивные полимеры 5-триметилсиллилнорборнена с $M \sim 3 \times 10^5$ и $T_c > 340^\circ\text{C}$. 5,6-Бис(триметилсиллил)норборнен, имеющий эндо, экзо-конформацию заместителей, в присутствии этих катализаторов гомополи-

меров не образовывал, но вступал в сополимеризацию с незамещенным НБ и гексилнорборненом [21, 22]. Исследование газотранспортных свойств пленок из поли(5-триметилсиллилнорборнена) показало, что он относится к классу стеклообразных полимеров, характеризующихся высокой проницаемостью и высоким свободным объемом, и является перспективным для изготовления газоразделительных мембран [23].

Система $\text{Ni}(\text{AcAc})_2\text{--MAO}$ была применена для получения высокомолекулярного аморфного ПНБ также в работах [24–26]. Полимеризация 5-винилнорборнена с тем же катализатором протекала менее эффективно, но винильные группы сохранялись в полимере неизменными [27].

В последние годы было опубликовано большое число исследований, где в качестве катализаторов аддитивной полимеризации НБ применены нейтральные комплексы Ni с бидентатными $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ или $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лигандами типа оснований Шиффа. Еще в работе [28] для инициирования этой реакции успешно использованы бис-хелатные салицилальдиминатные $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -комплексы Ni ($\text{R} = \text{H}, i\text{-Pr}$)

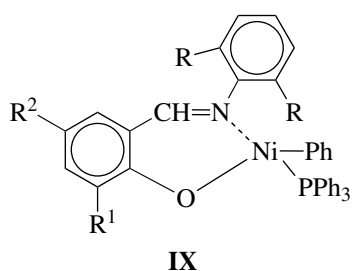


VIII

в комбинации с $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$. В большинстве последних работ сокатализатором являлся MAO или его модификации. В работе [29] высокомолекулярный растворимый ПНБ был получен также с бис-(салицилальдиминатными) системами при ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$), активированными модифицированным MAO. При 30°C и очень низкой концентрации катализатора (мольное соотношение НБ : Ni = 47800) активность достигала 1.3×10^4 кг ПНБ/моль Ni ч. Синтезированные полимеры имели M_n до 8×10^5 и T_c до 403°C . Еще большую активность проявила система из бис-N-дифенилметилсалицилальдимината Ni и MAO, вызывающая образование растворимого аморфного ПНБ с $M > 3 \times 10^6$ [30]. В недавней работе [31] для эффективного инициирования полимеризации НБ был использован ряд биядерных комплексов Ni и Pd с лигандами салицилальдиминового типа об-

щих формул $[(XC_6H_2CH=N(i-Pr)_2C_6H_3)MtRL]_2$ и $[(XC_{10}H_7CH=N(i-Pr)_2C_6H_3)MtRL]_2$ ($X = H$ или NO_2 ; $R = Ph$ или Me ; $L = PPh_3$ или Pu), активированных модифицированным MAO. Активность таких катализаторов зависела от структуры комплексов и в отдельных случаях достигала 2.3×10^5 кг ПНБ/моль Mt ч. Комплексы Pd с $L = PPh_3$ были значительно более активны, чем комплексы с $L = Pu$, но во всех случаях ПНБ, получаемые с Pd, были нерастворимы.

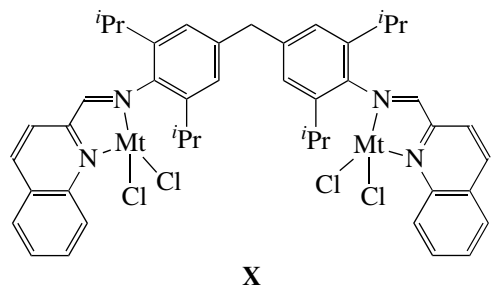
Мономерные комплексы Ni с салицилальдиминатными лигандами формулы



($R = Me, i-Pr$; $R^1 = H, t-Bu$; $R^2 = H, t-Bu, Ph$) в присутствии модифицированного MAO тоже были эффективны при синтезе ПНБ [32]. Полимеризацию проводили при мольном соотношении НБ : Al : Ni = $10^5 : (2 \times 10^3) : 1$, при этом комплексы с разными заместителями проявили близкую активность (до 7×10^4 кг ПНБ/моль Ni ч). Полимеры с M_n до 1.5×10^6 растворимы в хлорбензоле при $20^\circ C$. Еще более высокую активность в полимеризации НБ (до 2.86×10^5 кг ПНБ/моль Ni ч) показали комплексы типа IX с $R^1 = R^2 = Cl$ или I и со связью Ni- α -нафтил, активированные MAO [33]. Полученные ПНБ имели $M_w = (5-20) \times 10^5$ и стабильны до $450^\circ C$. Близкие по строению к IX N-нафтилсалицилальдиминатные комплексы, активированные MAO, также дали высокий выход ПНБ [34].

Для синтеза ПНБ использованы (также в присутствии MAO или модифицированного MAO) и комплексы N[^]O, полученные из $NiCl_2$ и 1-арил-иминометил-2-нафтола (арильная группа – замещенные фенил или α -пиридил) [35], несимметричные β -кетоиминатные комплексы $[2,6-Me_2C_6H_3N=CHC(=O)R]_2Ni$ ($R = Ph, CF_3$) [36], β -кето- и β -дикетоиминатные комплексы [37], анилидо-иминовые комплексы общей формулы $[(Ar^1N=CHC_6H_4NAr^2)NiBr]_2$, мономерные в рас-

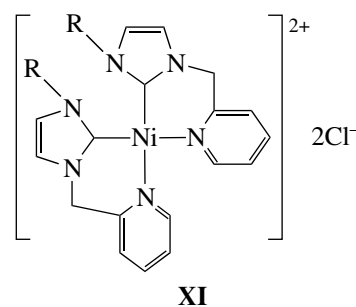
творе [38]. Описано также применение для этой цели биядерных пиридин-иминовых комплексов Ni и Pd типа [39, 40]



нейтральных пиррол-иминовых комплексов $[2-(ArN=CH)C_4H_3N]Ni(PPh_3)Ph$ [41], бис-(бензимидазольных) комплексов Ni(II) [42], бензимидазинатных комплексов, например $PhC(NSiMe_3)_2Ni(AcAc)$ (ТМЭДА) [43].

Нейтральные комплексы Ni(II) и Pd(II) с β -кетоиминатными лигандами, активированные MAO, эффективно использовались в полимеризации НБ. Наиболее активным оказался комплекс Pd (до 8×10^4 кг ПНБ/моль Pd ч). С умеренным выходом получены также сравнительно высокомолекулярные сополимеры НБ с норборнилметилацетатом [44].

Высокую активность в аддитивной полимеризации НБ проявили и пиколил-функционализированные N-гетероциклические карбеновые комплексы Ni формулы



($R = Me, CH_2Ph$) в присутствии MAO [45]. α -Дииминовые и бис-(имино)пиридиновые комплексы Ni в сочетании с MAO были успешно применены в полимеризации НБ в работе [46]. Интересно отметить, что ЯМР-анализ ПНБ, растворимых в CH_2Cl_2 , показал присутствие некоторого количества ненасыщенных звеньев, возникающих по механизму метатезисной полимеризации. Не исключено, что их образование обусловлено каталитическим действием одного MAO.

Для получения ПНБ предложены и ацилгидразоновые комплексы Ni, синтезированные из $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 4,5-диазафлуоренон-9-бензоилгидразона или 2-(пиридинкарбоксальдегид)бензоилгидразона и активированные MAO ($\text{Al} : \text{Ni} < 200$) [47].

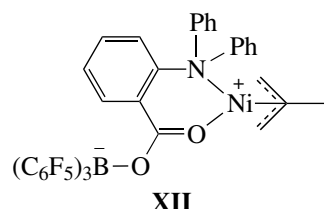
Дигалоген(дифосфан)никелевые комплексы $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)\text{NiX}_2$ ($n = 2-5$; $\text{X} = \text{Cl}$ или Br), активированные MAO или комбинацией $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$ с Et_3Al , проявили довольно высокую активность при полимеризации НБ [4, 7]. Активность существенно зависела от длины метиленового спейсера и природы аниона X; наилучшие результаты получены при $n = 5$ и $\text{X} = \text{Br}$.

Следует отметить, что практически все описанные выше комплексы Ni активны в полимеризации НБ только в присутствии алкилирующих агентов, преимущественно MAO. Исключением является предложенная в работе [48] система, состоящая из $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ и эфирата VF_3 . Эта система при большом избытке VF_3 ($\text{V} : \text{Ni} = 200-400$) оказалась очень эффективной при получении высокомолекулярного ПНБ, имеющего 2,3-структуру звеньев. Активность достигала 4.2×10^3 кг ПНБ/моль Ni ч. Оба компонента системы сами по отдельности, а также выделенный индивидуальный комплекс $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}]\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ не вызывали полимеризацию НБ. Полагают, что активными центрами реакции являются возникающие в системе гидридные комплексы Ni. В присутствии этилена та же система вызывала образование олигомеров НБ (степень полимеризации равна девяти) с концевыми винильными группами, представляющих интерес в качестве макромономеров [49].

В работе [50] исследована возможность активации комплексов Ni(0) и Ni(II) для полимеризации НБ добавкой сильной кислоты Льюиса $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$. Комплексы Ni(0), например $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$ или $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, при этом приобретали высокую активность в полимеризации, тогда как комплексы Ni(II) оставались неактивными. В последующей работе тех же авторов [51] $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$ добавляли к системам, содержащим октаноаты Ni или Co, TiCl_4 или CrTiCl_3 и MAO. Такая добавка к соли Ni приводила к возрастанию активности катализатора полимеризации НБ с 20.8 до 133 кг ПНБ/моль Ni ч. Замена $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$ на VPh_3 , VEt_3 или

сильный электроноакцептор $\text{VF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ не давала подобного эффекта.

Эффективный катализатор полимеризации НБ получен [52] при добавке $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_6)_3$ к биядерному комплексу *бис*(η^3 -металлил)-*бис*-{ μ -[(2-дифениламино)бензоато-О:О']}]диникель. При этом получался комплекс



активность которого в диапазоне 20–70°C достигала 3.8×10^3 кг ПНБ/моль Ni ч. Полимер имел значения $M_w > 6 \times 10^5$ при $M_w/M_n \sim 2$.

Эффективный катализатор полимеризации НБ, состоящий из комплекса Ni(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат)₂ и $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, был использован в работе [53]. При полимеризации образовывался ПНБ, по данным ЯМР, содержащий в основном триады *гг* и *гг* в отличие от полимера, синтезированного в присутствии описанного ранее катионного комплекса $[(\eta^3\text{-кротил})\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})](\text{PF}_6)$ [54] с примерно равным количеством триад *гг* и *гг*. Оказалось, что высокой активностью обладает и однокомпонентный катализатор $(\eta^6\text{-толуол})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Для повышения растворимости полимеров авторы [54] проводили сополимеризацию НБ с 5-триэтоксисилилнорборненом (80 : 20). Такой сополимер ($T_c = 355^\circ\text{C}$) наряду с прозрачностью более 90% и низкой диэлектрической постоянной (2.67) характеризовался отличными механическими свойствами: модулем упругости 1.4 ГПа и относительным удлинением 15%. Интересно отметить, что аналогичный сополимер с близкой ММ, полученный с $[(\eta^3\text{-кротил})\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})](\text{PF}_6)$, имел такие же оптические и диэлектрические свойства, но являлся очень хрупким.

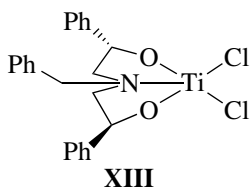
Недавно появилась статья [55], в которой описано применение моноциклопентадиенильных комплексов Pd и Ni для инициирования аддитивной полимеризации НБ. Наибольшее внимания заслуживает факт, что никелевый комплекс $\text{CrNi}(\text{Cl}) \cdot (\text{PPh}_3)$ в сочетании с Me_3Al и $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ способен вести эффективную сополимеризацию

НБ с метиловым эфиром норборненкарбоновой кислоты. В толуоле при комнатной температуре с высоким выходом были синтезированы сополимеры, содержащие 17–60 мол. % функционального мономера. При этом сополимеры характеризовались высокой ММ (M_n до 2.3×10^5) и узким ММР, а также хорошей растворимостью в обычных растворителях. Прозрачные гибкие пленки сополимеров имели $T_c = 316–352^\circ\text{C}$. С тем же катализатором успешно проведена сополимеризация НБ с бутилнорборненом и бутиловым эфиром норборненкарбоновой кислоты.

Титановые катализаторы

Первое сообщение о получении полностью насыщенного ПНБ относится к 1960 г. В работе [56] было показано, что при использовании каталитической системы $\text{TiCl}_4\text{--LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ направление полимеризации НБ определяется мольным отношением $\text{Al} : \text{Ti}$ – при избытке Al наблюдалось образование ненасыщенного (метатезисного) полимера, тогда как при $\text{Al} : \text{Ti} < 1$ получался насыщенный полимер с бициклическими звеньями в цепи. Позднее такой полимер синтезирован с катализатором $\text{TiCl}_4\text{--}i\text{-Bu}_3\text{Al}$ также при $\text{Al} : \text{Ti} < 1$ [57]. В обеих работах ПНБ подробно не характеризовали.

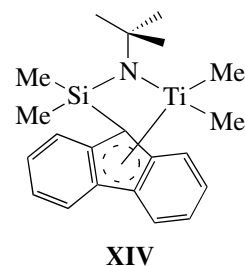
Значительно позднее была предпринята попытка применить для полимеризации НБ титановый комплекс с вынужденной геометрией (CGC) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N-}t\text{-Bu})\text{TiCl}_2$, который в сочетании с MAO эффективен в полимеризации этилена [58]. Однако удалось получить лишь следы ПНБ. Низкие выходы ПНБ с тем же катализатором, а также с системой комплекс XIII–MAO получены и в работе [59].



Интересно, что при добавке в системы после начала полимеризации фенилацетилена удалось переключить механизм полимеризации с аддитивного на метатезисный и получить полимер, состоящий из насыщенного и ненасыщенного блоков.

Значительно более эффективными катализаторами аддитивной полимеризации НБ оказались полусандвичевые Ti-катализаторы. Так, производительность наиболее активной системы $\text{CrTi}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3\text{--MAO}$ при 60°C достигала ~ 650 кг ПНБ/моль Ti ч [60, 61]. Полученные полимеры растворимы в циклогексане, характеризовались умеренной ММ ($M_w \sim 3 \times 10^4$) и низкой стереорегулярностью.

Высокоэффективная аддитивная полимеризация НБ описана в работе [62], где в качестве катализатора применена система комплекс XIV–высушенный MAO (отогнан Me_3Al):

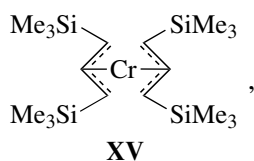


При $20\text{--}40^\circ\text{C}$ процесс протекал по механизму “живых” цепей – наблюдалась линейная зависимость M_n от конверсии НБ, и полученные полимеры имели $M_w/M_n = 1.13$. Позднее те же авторы [63] в качестве сокатализаторов для комплекса XIV использовали модифицированный MAO и $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{--}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$. В последнем случае при 20°C наблюдалась очень высокая активность – до 4.8×10^3 кг ПНБ/моль Ti ч.

Катализаторы на основе других переходных металлов

В ряде опубликованных статей описано применение в качестве катализаторов полимеризации НБ комплексов Cr, а также некоторых металлов VIII группы, помимо Ni и Pd. Так, в работе [64] показано, что полусандвичевые хромовые катализаторы типа $[\text{Cr}'\text{CrMeCl}]_2\text{--MAO}$ ($\text{Cr}' - \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5$, инденил, флуоренил) вызывали полимеризацию НБ. Полимеры не растворялись в обычных органических растворителях и были частично кристаллическими. Каталитическая активность возрастала с увеличением электродонорного характера лиганда Cr' , тогда как стерические особенности лиганда оказывали некоторое влияние на степень кристаллическости ПНБ. Полностью нерастворимый насыщенный ПНБ, который невозможно

было охарактеризовать, синтезирован при 20°C в присутствии π -аллильного комплекса Cr(II) формулы

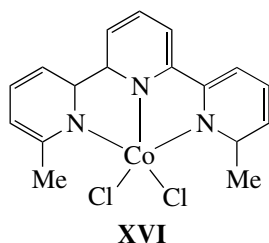


активированного MAO [65]. В отличие от XV комплекс Cr(IV)–Cr(CH₂SiMe₃)₄ в тех же условиях инициировал получение олигомеров НБ (преимущественно тримеров).

Ранние работы по использованию для аддитивной полимеризации НБ комплексов кобальта рассмотрены в обзоре [2]. В работе [46] для той же цели применяли α -дииминный комплекс Ni и пиридин-бис-(иминовые) комплексы Fe(II), Co(II) и Ni (в комбинации с MAO). Катализаторы на основе Fe и Co проявили значительно более низкую активность в полимеризации по сравнению с производными Ni. Однако комплексы Co(III) с тетраазалигандами умеренно активны в синтезе ПНБ. Авторы отметили, что во всех случаях в полимере наблюдалось присутствие звеньев, возникающих по механизму метатезиса. Это особенно характерно для полимеров, синтезированных с катализаторами на основе комплексов Co(III) и содержащих более 10% ненасыщенных звеньев.

Ряд комплексов Co(II) с пиридин-бис-(иминовыми) лигандами в сочетании с MAO, а также CoCl₂ + MAO были использованы для полимеризации НБ в работе [66].

Изучена также аддитивная полимеризация НБ с шестью комплексами Co(II), содержащими терпиридиновые лиганды и активированными MAO, из которого в вакууме отогнан Me₃Al [67]. Так, с наиболее активным комплексом



и MAO (Al : Co = 100) при 20°C за 3 ч выход ПНБ с $M_n = 3.2 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 1.61$ был практически количественным.

В литературе имеются также упоминания об использовании для получения ПНБ-комплексов Rh типа $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{SEt}]\text{RhI}_2$ [68], а также катионных комплексов редкоземельных элементов, образующихся при взаимодействии моноциклопентадиенилдиалкильных комплексов Y и Sc с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ [69]. В самое последнее время появилось два сообщения о применении в качестве катализаторов полимеризации НБ хелатных комплексов меди [70, 71].

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНЕНА С ЭТИЛЕНОМ

Хотя сополимеризация этилена с НБ и рядом его производных была предметом патентных сообщений еще в 60-х годах, важным толчком в развитии этого, как оказалось, очень перспективного в практическом отношении направления послужила работа Kaminsky [72]. Для получения сополимеров им использованы активированные MAO цирконоценовые комплексы. Впоследствии основательная разработка данного процесса в фирмах “Hoechst AG” и “Mitsui” привела к созданию промышленного производства сополимеров этилена с НБ (TOPAS® и APEL®).

В последующие годы исследования в указанной области успешно развивались в направлении уточнения структуры сополимеров и создания новых катализаторов для их синтеза, причем наряду с цирконоценовыми появились эффективные каталитические системы на основе комплексов других переходных металлов. Был опубликован также ряд работ по сополимеризации пропилена с НБ и этилена с производными НБ.

Циркониевые катализаторы

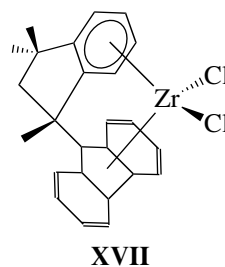
Публикаций по использованию катализаторов цирконоцен–MAO для сополимеризации НБ с этиленом за последние пять-шесть лет появилось сравнительно немного. Данные, опубликованные по 2000 год включительно, начиная от первых сообщений Kaminsky до сведений о свойствах промышленных сополимеров марки TOPAS®, достаточно подробно обсуждены в обзорах [1, 2]. Большая информация о микроструктуре сополимеров НБ с этиленом (и пропиленом), полученных с металлоценовыми комплексами разного строения и различной симметрии, а также о механизме сопо-

лимеризации приведена в недавней обзорной статье Tritto с соавторами [73].

Ряд работ был посвящен изучению кинетики процесса сополимеризации НБ с этиленом. Так, при сополимеризации под влиянием активированных MAO катализаторов $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (смесь *rac*- и *мезо*-форм 90 : 10) и $rac\text{-CH}_2(3\text{-}i\text{-}pr\text{et-BuInd})_2\text{ZrCl}_2$ [74] установлено образование сополимеров с очень низкими индексами полидисперсности в начальной стадии процесса ($M_w/M_n = 1.16\text{--}1.24$). Это указывало на “квазиживой” характер сополимеризации. По мере протекания процесса ММР постепенно расширялось, а ММ сополимера возрастала. Активность катализатора с незамещенными инденильными лигандами (1300 кг сополимера/моль Zr ч) существенно превышала активность других катализаторов. В ходе сополимеризации состав сополимера мало менялся, но введение объемных *прет*-бутильных групп в инденильные лиганды вызывало резкое падение доли НБ в сополимере (с 59 до 0.5 мол. %).

Кинетика сополимеризации НБ с этиленом при 70°C в присутствии катализатора $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ детально изучена в работе [75]. Показано, что этот катализатор не инициирует гомополимеризацию НБ, но его активность в отношении вхождения в цепь полимера резко возрастает в присутствии этилена. Определены константы сополимеризации: $r_{\text{НБ}} = 0.024$ и $r_{\text{Э}} = 1.47$. Процесс в широком диапазоне условий сополимеризации описывался кинетической моделью Маркова второго порядка (аналогичная модель выведена в работе [76] из данных анализа микроструктуры сополимеров на уровне тетрад). Кинетика сополимеризации НБ с этиленом под влиянием цирконоценового катализатора изучена экспериментальным и расчетным методами также в работе [77].

В работе Kaminsky [78] описана сополимеризация НБ с этиленом в присутствии термостабильных цирконоценовых комплексов с пенталеновыми мостиками типа



При добавке MAO такие комплексы проявляли достаточно высокую активность и позволяли синтезировать сополимеры, содержащие до 40 мол. % НБ. Необычно, что ММ сополимера, получаемого в присутствии комплекса XVII, не только не снижалась с увеличением исходного содержания НБ, но даже несколько возрастала. Микроструктура сополимеров в значительной степени зависела от структуры цирконоцена. В работе [79] показано, что сополимеры, образующиеся с каталитической системой $\text{Me}_2\text{C}[(3\text{-}i\text{-}PrCp)(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$, содержали максимум два звена НБ подряд. Даже при большом избытке НБ сополимер содержал ≤ 55 мол. % НБ ($T_c \leq 155^\circ\text{C}$), причем более длинные блоки НБ отсутствовали. В отличие от этого катализатор на основе $rac\text{-Me}_2\text{C}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ позволял повысить содержание НБ в сополимере до 63 мол. % ($T_c \leq 210^\circ\text{C}$). Он также вызывал появление в сополимере блоков из трех звеньев НБ, количество которых возрастало с повышением температуры процесса и исходной концентрации НБ. Отмечалось, что с ростом тенденции к формированию блоков НБ–НБ–НБ увеличивалось и количество стереоспецифичных *мезо-мезо*-последовательностей в этих блоках.

Как видно из результатов работы [80], серьезное влияние на активность оказывает природа углеводородной группы, связанной с Zr. Здесь были испытаны катализаторы на основе *анса*-цирконоценов $\text{H}_2\text{C}[2,5\text{-Me}_2\text{Cp}]_2\text{ZrR}_2$ ($R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$), из которых при действии $[\text{Me}_2\text{PhHN}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ или $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ образовывались цвиттер-ионы C_3 -симметрии. Наибольшую активность (2.6×10^4 кг сополимера/моль Zr ч) проявила система $\text{H}_2\text{C}[2,5\text{-Me}_2\text{Cp}]_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{-}[\text{Me}_2\text{PhHN}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Непосредственная сополимеризация этилена с производными НБ, содержащими полярные группы, под влиянием цирконоценовых катализато-

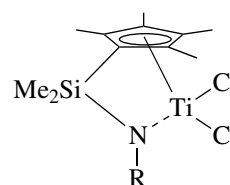
ров невозможна из-за дезактивирующего действия незащищенных полярных групп. В работе [81] описана тройная сополимеризация этилена, НБ и его функциональных производных – норборнилметанола и норборненкарбоновой кислоты, предварительно обработанных $i\text{-Bu}_3\text{Al}$. Процесс проводили с катализатором $\text{Me}_2\text{C}[(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$. По данным ЯМР ^{13}C , тройные сополимеры с защищенным норборнилметанолом содержали 10–37 мол. % звеньев НБ и 3.5–12 мол. % функциональных звеньев и имели $M_w = (1.0\text{--}3.6) \times 10^4$. Менее активная сополимеризация с участием защищенной норборненкарбоновой кислоты приводила к сополимерам с 3.7–5.4 мол. % функциональных звеньев и с более низкой ММ. Введение в Cp-группу катализатора объемных $i\text{-Pr}$ - или $t\text{-Bu}$ -групп приводило не только к повышению общей активности, но и к уменьшению доли функциональных звеньев в сополимерах [82]. В работе [81] в качестве защитных групп для сополимеризации этилена с норборнилметанолом и тройной сополимеризации были использованы также алкилкремниевые защитные группы. Показано, что мономер триметилсилоксиметилнорборнен вызывал быструю дезактивацию металлоценового катализатора. Применение более объемных защитных групп SiEt_3 и $\text{SiMe}_2\text{-}t\text{-Bu}$ позволило получить сополимеры, содержащие до 10 мол. % функциональных звеньев. Влияние природы заместителей при кремнии в триметилсилоксиметилнорборнене на активность катализатора и вхождение функционального мономера в цепь сополимера было детально изучено позднее [83]. Наиболее высокая активность и наибольшее вхождение производного НБ в сополимер (до ~13 мол. %) наблюдались в случае защитных групп $\text{Si}(\text{CMe}_2\text{CHMe}_2)_3$ и $\text{Si}(i\text{-Pr})_3$ при использовании металлоцена $\text{Me}_2\text{C}[(\text{Cp-}i\text{-Pr})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$.

Титановые катализаторы

Обычно считается, что впервые хорошо охарактеризованные сополимеры НБ с этиленом с большим содержанием звеньев бициклического олефина были получены с цирконоценовыми катализаторами Kaminsky (первая публикация [84] относится к 1989 г.). Однако значительно раньше появился патент [85], в котором описан синтез чередующихся сополимеров НБ с этиленом под

влиянием Ti-катализаторов циглеровского типа, например $\text{TiCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$. О свойствах таких сополимеров сообщалось в ряде статей [86, 87]. Как ни странно, в более поздних публикациях по этой теме о работах немецких авторов нигде не упоминалось.

Большинство исследований по синтезу сополимеров НБ с этиленом с титановыми катализаторами связано с применением так называемых комплексов с вынужденной геометрией (CGC). Впервые они были использованы в работах [88, 89]. Сополимеризацию в присутствии комплексов $[(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{NR})]\text{TiCl}_2$



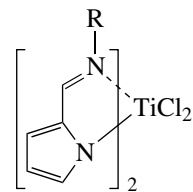
XVIII

($R = t\text{-Bu}$ или $\text{CH}(\text{Me})(1\text{-нафтил})$), активированных MAO, проводили при 70°C , концентрации НБ в толуоле ~7 моль/л и давлении этилена 4–60 атм. Сополимеры содержали менее 50 мол. % звеньев НБ, причем в их цепи практически отсутствовали блоки звеньев НБ [89]. О получении аморфных сополимеров этилен–НБ в присутствии CGC-комплекса $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{NR})]\text{TiMe}_2$ ($R = \text{циклододецил}$) упоминалось в том же году и в работе [90]. Активированный MAO комплекс XVIII практически не вызывал полимеризацию НБ, но показывал очень высокую активность в сополимеризации его с этиленом (до 2×10^4 кг сополимера/моль Ti ч) [58]. Несколько менее активны были комплексы, содержащие вместо Me_4Cp группы 2,4- Me_2Cp , 3- $t\text{-BuCp}$ или Ind. Однако во всех случаях наблюдалось образование чередующихся сополимеров этилена с НБ. Сравнение микроструктур сополимеров, полученных с различными цирконоценами и с XVIII, показало, что для последних характерна более высокая тенденция к чередованию звеньев [73]. По данным ДСК, значения T_c чередующихся сополимеров, образующихся в присутствии комплекса XVIII ($R = t\text{-Bu}$), возрастали с увеличением M_n до 6×10^4 , достигая 118°C (по данным динамического механического термического анализа значения T_c были выше на $\sim 25^\circ\text{C}$), и далее не менялись [91]. Тот же комплекс в сочетании с MAO был довольно подробно изучен как

катализатор сополимеризации НБ с этиленом в работе [92]. При температуре до 50°C процесс имел характер “квазиживой” полимеризации и давал сополимер с $M_n = 105$ и $M_w/M_n = 1.3$. По данным ГПХ и реологии, сополимер содержал равномерно распределенные в цепи длинноцепные разветвления, количество которых снижалось с повышением исходной концентрации НБ. Их присутствие заметно не влияло на T_c сополимера. В работе [93] изучена сополимеризация в присутствии близкого по составу катализатора на основе $[\text{Me}_2\text{Si}(3-t\text{-BuCp})(\text{N}-t\text{-Bu})]\text{TiCl}_2$. При 90°C катализатор показал очень высокую начальную активность (до 3×10^4 кг сополимера/моль Ti ч), но через 5 мин он дезактивировался. При 30–60°C дезактивации не наблюдалась. В отличие от других CGC-катализаторов, дающих атактические сополимеры этилена с НБ, этот катализатор вызывал образование чередующегося сополимера преимущественно изотактической структуры. Оценены константы сополимеризации этилена и НБ ($r_3 \sim 15$ и $r_{\text{НБ}} = 0$).

Ранее упоминалось, что катализатор на основе CGC-комплекса XIV [62] и высушенного MAO очень эффективен для “живой” гомополимеризации НБ. Неожиданно оказалось, что такая система способна вести и сополимеризацию этилена с НБ [94]. При 0°C и высокой концентрации НБ наблюдался линейный рост ММ сополимера с конверсией при сохранявшемся узком ММР. Был получен статистический сополимер, содержащий 53 мол. % НБ и имеющий $T_c > 150^\circ\text{C}$. В другой работе тех же авторов [95] проведено сравнение катализаторов сополимеризации на основе комплексов $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{N}-t\text{-Bu})]\text{TiMe}_2$ и $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}-t\text{-Bu})]\text{TiMe}_2$. Первый проявил значительно более высокую активность, причем она возрастала с увеличением исходного соотношения НБ : этилен, тогда как со вторым наблюдалась обратная картина. При одном и том же соотношении (НБ : этилен = 8) получены сополимеры, содержащие 50 и 38 мол. % звеньев НБ соответственно. Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров резко отличались – в спектре синтезированного с флуоренильным комплексом отмечено присутствие диад и триад звеньев НБ, тогда как в спектре другого сополимера видны только чередующиеся и изолированные звенья НБ.

Для сополимеризации этилена с НБ были предложены и титановые катализаторы другой природы. В работе [96] процесс проводили в присутствии бис-(пирролидиминовых) комплексов Ti формулы



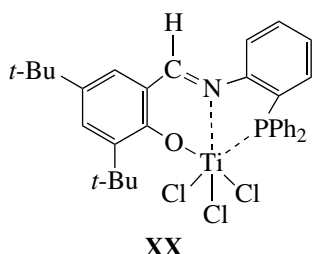
XIX

(R – фенил или циклогексил (Cy), также активированных MAO. При 25°C и атмосферном давлении они проявили высокую активность в сополимеризации, особенно комплекс с R = Cy (2730 кг сополимера/моль Ti ч). Полученные аморфные сополимеры содержали чередующиеся звенья сомономеров и имели высокие ММ и $T_c = 120\text{--}130^\circ\text{C}$. Линейная зависимость M_n сополимеров от времени полимеризации, как и величина индекса полидисперсности, указывали на “живой” характер сополимеризации. Очень существенно, что эти комплексы совсем не инициировали гомополимеризацию НБ, но в определенных условиях вели “живую” полимеризацию этилена.

Более подробно применение катализаторов на основе комплексов типа XIX, включая комплексы с R = 4-трет-бутилциклогексил и циклооктил, описано в работе [97]. Позднее появился краткий обзор исследований по применению таких катализаторов в полимеризации этилена и сополимеризации его с α -олефинами и НБ [98]. Отмечено, что бис-(пирролидиминовые) комплексы позволили вводить в сополимеры большее количество звеньев НБ (близкое к 50 мол. %), чем стандартный титановый CGC-комплекс XVIII. Сополимеры с НБ имели очень высокие ММ ($M_n > 5 \times 10^5$) при узком ММР ($M_w/M_n < 1.2$). Оказалось возможным синтезировать блок-сополимеры кристаллического ПЭ и аморфного сополимера этилена с НБ, а также полимерный материал, состоящий из двух блоков сополимеров этилен–НБ, отличающихся по содержанию звеньев НБ. В работе [98] рассмотрен механизм сополимеризации. Авторы полагают, что “живущий” характер процесса сополимеризации связан с большим сродством катализатора к НБ и большой способностью внедрять его молекулы. Важную роль иг-

рает также стабилизация растущей молекулы сополимера с последним этиленовым звеном по отношению к передаче цепи.

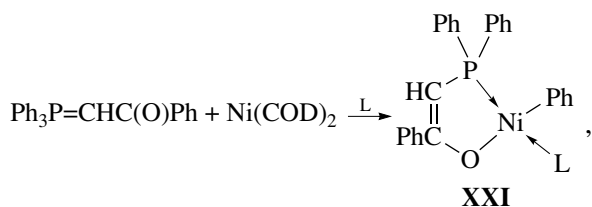
Довольно высокую активность при 50°C в сополимеризации этилена с НБ показали триденатный N^ΛO^ΛP комплекс TiCl₃ типа



или его аналог с гидрированной связью C=N, активированные модифицированным MAO [99]. Получены высокомолекулярные сополимеры (M_w до 2×10^6), содержащие до 35 мол. % звеньев НБ. Сообщается также об использовании для получения сополимеров комплексов TiCl₂ с двумя арилзамещенными β-енаминокетонатными лигандами [(Ar)NC(CF₃)CHC(R)O] [100]. Сополимеризацию этилена с НБ проводили в присутствии модифицированного MAO; процесс с использованием комплекса с Ar = *n*-MeC₆H₄ и R = Ph показал характеристики “квазиживой” полимеризации, приводящей к сополимерам с узким ММР.

Никелевые и палладиевые катализаторы

Получение сополимеров этилена с НБ под влиянием комплексов Ni впервые описано в патенте [101]. Сополимеризацию проводили в присутствии однокомпонентных катализаторов – комплексов Ni

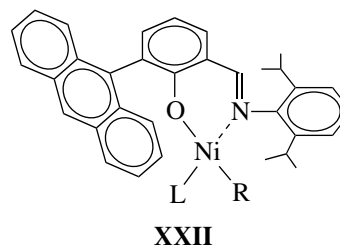


образующихся при взаимодействии ряда β-кетоилидов фосфора с комплексом (η^4 -C₈H₁₂)₂Ni(0), в присутствии вспомогательного, слабо связанного с Ni лиганда L (пиридин или НБ). Комплекс XXI, где L = Ру, не инициировал полимеризацию НБ, но в его присутствии (молярное отношение НБ : Ni = 300) и при давлении этилена 3–20 атм в среде то-

луола или хлорбензола протекала сополимеризация НБ и этилена [102, 103]. Процесс проводили при комнатной температуре в отсутствие сокатализаторов. Сополимеры, образующиеся при невысоком давлении этилена, содержали 40–50 мол. % звеньев НБ. Они аморфны и имели T_c в диапазоне 125–150°C. При высоком давлении этилена (20 атм) получены сополимеры, обогащенные звеньями этилена с $T_c = 75^\circ\text{C}$ [102]. Они растворимы в толуоле и хлороформе и характеризовались невысокими ММ (M_w обычно не более 2×10^4) с унимодальным ММР. Катализатор можно приготовить и без пиридина, проводя *in situ* взаимодействие иллада фосфора с комплексом Ni(0) в присутствии НБ. Вместо пиридина роль слабосвязанного лиганда в таком комплексе выполнял сам НБ. Катализатор инициировал, хотя и несколько более медленно, сополимеризацию НБ с этиленом и при высоких отношениях НБ : Ni (до 6000). Полученные сополимеры характеризовались более высокими ММ ($M_w \sim 10^5$).

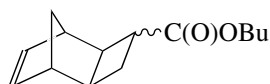
Недавно опубликованная работа [104] является развитием исследований, проведенных нами совместно с фирмой “BFGoodrich” в 1995–1998 гг. В ней приведены результаты изучения сополимеризации НБ с этиленом под влиянием фосфорилидных комплексов Ni нескольких типов, а также проведена сополимеризация этилена с 5-бутилнорборненом, карбоэтокси- и ацетоксинорборненами и получены сополимеры, содержащие до 20 мол. % звеньев сомономера. Показано, что при использовании НБ с функциональными группами снижаются общая активность системы, доля вошедшего сомономера и ММ сополимера.

В работах Grubbs с соавторами [105, 106] показана возможность сополимеризации этилена с рядом функциональных производных НБ под влиянием салицилальдиминатного комплекса Ni формулы



(R = Ph, Me; L – PPh₃, MeCN). Получены относительно высокомолекулярные сополимеры с содержанием звеньев 5-норборненола 22 мас. % и

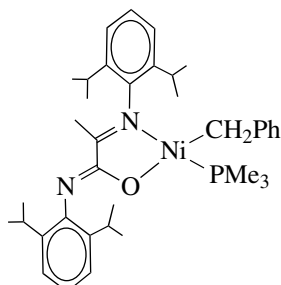
звеньев метилового эфира 5-норборненкарбоновой кислоты 12 мас. % [105]. Можно было ожидать, что удаление функциональной группы от двойной связи НБ позволит обеспечить лучшее вхождение производного НБ в цепь сополимера. В работе [106] осуществлена сополимеризация этилена с *трет*-бутиловым эфиром трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ен-3-карбоновой кислоты:



Это соединение синтезировано по реакции квадрициклана с *трет*-бутилакрилатом и имело экзотрициклобутановую структуру. При сополимеризации с катализатором XXII получен аморфный сополимер с $M_w = 3 \times 10^4$, содержащий 31 мол. % звеньев трициклической структуры.

В недавней работе [107] было установлено, что биядерные комплексы Ni с салицилальдиминатными группами, связанными между собой в *пара*-положении анильных колец через мостиковые группы CH_2 -, $o\text{-C}_6\text{H}_4$ и $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2$, обладают более высокой активностью в сополимеризации этилена с полярными производными норборнена метиловым эфиром норборненкарбоновой кислоты или норборненилметилацетатом и обеспечивают большее их вхождение в сополимер, чем соответствующие моноядерные комплексы. При сополимеризации этилена с норборненилметилацетатом удалось получить сополимеры, содержащие до 42 мол. % звеньев последнего.

Для введения функциональных групп в цепь ПЭ использовали сополимеризацию этилена с норборненилметилацетатом под влиянием комплекса Ni



XXIII

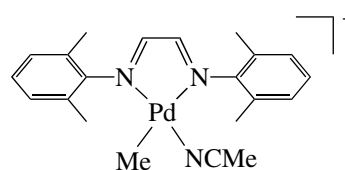
в присутствии скавенджера – $(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2\text{Ni}$, роль которого заключалась в связывании PMe_3 [108]. Синтезированные сополимеры характеризова-

лись узким ММР ($M_w/M_n = 1.2\text{--}1.4$). Были синтезированы также сополимеры этилена с 5-норборненолом.

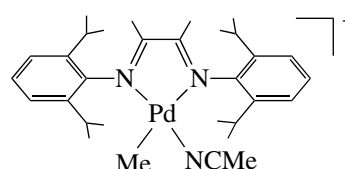
Тот же катализатор использован для подробного изучения сополимеризации этилена с норборненилметилацетатом [109]. Образующий блок-сополимер имел “tapered” строение; его цепь в первой половине обогащена звеньями этилена, в во второй – производного норборнена. Степень кристалличности сополимера и динамический модуль упругости зависели от длины цепи.

Интересно отметить, что нейтральные хелатные комплексы Ni общей формулы $(X^{\wedge}O)\text{NiR(L)}$, где X = P или N, оказалось возможным использовать для водной сополимеризации НБ с этиленом [110]. Получены высокомолекулярные аморфные сополимеры.

В литературе есть указания на возможность синтеза сополимеров этилена с НБ с катализаторами на основе Pd. В патенте [111] для этой цели использованы катионные системы, образующиеся при взаимодействии хелатных дифосфиновых или α -дииминовых комплексов Pd с AgSbF_6 или комбинацией $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с Et_3Al . В зависимости от природы катализатора сополимеры могли характеризоваться как статистическим, так и чередующимся распределением звеньев сомономеров. В работе [112] исследована сополимеризация этилена с НБ под влиянием 16 комплексов Pd с α -дииминовыми лигандами различного строения, активированных фторборанами. Более подробно изучено поведение двух катионных комплексов



XXIV

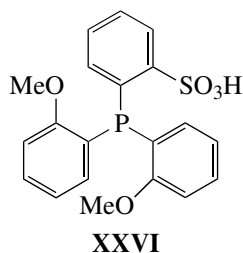


XXV

содержащих противоионы $\text{V}[\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ [113]. Комплекс XXIV позволил вводить в сравнительно невысокомолекулярный сополимер до

62 мол. % звеньев НБ, тогда как с комплексом XXV можно было получать сополимер с $M \leq 5 \times 10^5$ и содержанием НБ < 40 мол. %.

Недавно была опубликована интересная работа [114], где в качестве катализатора сополимеризации НБ с этиленом использован комплекс, образующийся при взаимодействии соединения нульвалентного палладия $Pd_2(dba)_3$ (dba – дибензилиденацетон) с фосфином формулы



Показано, что такой катализатор в принятых условиях не вызывает гомополимеризацию НБ. Сополимеризацию проводили при 100°C и давлении этилена 21 атм как в толуольном растворе, так и в водной эмульсии (вода, дихлорметан, додецилсульфат Na, энергичное перемешивание). Неожиданно оказалось, что процесс в растворе протекал существенно медленнее и с меньшей конверсией НБ, чем в эмульсии. Состав эмульсионных сополимеров не однороден – они содержали обогащенную НБ фракцию, растворимую в $CHCl_3$ при $\sim 20^\circ C$, и фракцию, обогащенную этиленом. С этим связан сложный характер термограмм ДСК сополимеров. По данным ЯМР ^{13}C сополимеры содержали как *рац*-, так и *мезо*-последовательности НБ–этилен–НБ (обычно $m : r \sim 2$).

Катализаторы на основе других переходных металлов

Описана также сополимеризация этилена с НБ в присутствии соединений других металлов. Впервые для этой цели в работе [88] был использован хромовый катализатор – полусандвичевый комплекс $C_2H_4[Me_4CpNMe_2]Cr(\eta^1, \eta^1-C_4H_8)$, активированный MAO. Сополимер содержал 29 мол. % НБ и имел ММ, равную 3.5×10^5 . Есть упоминания о получении как статистических, так и блочных сополимеров под влиянием систем $[RCrMeCl]_2$ –MAO (R– C_5Me_5 или флуоренил) [115]. Комплекс $(\eta^3-C_3H_5)_4Cr$ в сочетании с MAO

проявил неплохую активность при синтезе сополимеров, содержащих 8–60 мол. % НБ [65]. Удивительно, что активность существенно возрастала с увеличением начальной концентрации НБ и была на порядок выше, чем при гомополимеризации этилена. При высоком уровне вхождения НБ сополимеры имели широкое ММР.

Чередующиеся сополимеры этилена и НБ были получены при 0–70°C с катализатором $[\eta^5-C_5Me_4(SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(TfF)_2]$ – фторбораты [116]. В определенных условиях с сокатализатором $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ активность достигала 2.5×10^4 кг сополимера/моль Sc ч атм. При использовании недостаточного количества НБ образуются блок-сополимеры типа чередующийся сополимер–ПЭ.

В работе [117] сополимеризацию этилена с НБ проводили в присутствии комплексов четырехвалентного ванадия – $VCl_2(N-2,6-Me_2C_6H_3)(OAr)$ [Ar = 2,6- $R_2C_6H_3$; R = Me, *i*-Pr, Ph], активированных MAO или Et_2AlCl . При использовании V комплекса (R = Me) в комбинации с Et_2AlCl получены сополимеры с $M_n > 2 \times 10^6$ и $M_w/M_n = 1.3–1.5$, при этом значения M_n зависели не от содержания НБ, а от отношения Al : V. Обратная картина наблюдалась с системой с MAO, обеспечивающей лучшее вхождение НБ (до 45 мол. %) в цепь сополимера. Ряд амино-*бис*-(фенолятных) комплексов двух- и пятивалентного ванадия в комбинации с $EtAlCl_2$ был также использован для проведения сополимеризации этилена с НБ [118]. Сополимеры содержали до 29 мол. % звеньев НБ. Здесь интересно отметить, что комплекс $V(V)(2,6-Me_2C_6H_3N=V(=CHSiMe_3)(N=C-t-Bu_2)(PMe_3))$ инициировал только метатезисную полимеризацию НБ [119].

Сополимеризация норборнена с пропиленом и другими олефинами

Впервые о сополимеризации пропилена и НБ было сообщено в работе [120]. Сополимеризацию проводили при 60°C в толуоле под влиянием изоспецифической системы *рац*- $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ –MAO. С увеличением доли НБ в исходной смеси наблюдали резкое падение активности катализатора. Были получены аморфные сополимеры с невысокой ММ ($M_w = (5–13) \times 10^3$ при $M_w/M_n = 1.7–3.2$), содержащие от 10.9 до 98 мол. % звеньев НБ.

Определены константы сополимеризации пропилена и НБ: $r_{\text{П}} = 0.82$; $r_{\text{НБ}} = 1.1$; $r_{\text{П}} \times r_{\text{НБ}} = 0.9$, указывающие на статистический характер сополимеров. С повышением содержания НБ с 10.9 до 98 мол. % T_c сополимеров возрастала с 22.4 до 255.4°C.

Позднее в серии работ Tritto с соавторами (см. обзор [73] и ссылки в нем) описаны сополимеры НБ с пропиленом, синтезированные при 30°C с анса-цирконоценами C_2 -симметрии – $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и C_5 -симметрии $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, активированными MAO. Эти катализаторы, проявляющие высокую активность в сополимеризации НБ с этиленом, малоактивны при сополимеризации с пропиленом и приводили к образованию сополимеров с более низкой ММ и соответственно с более низкой T_c . Однако при низких отношениях НБ : олефин можно было получать сополимеры НБ–пропилен, в большей степени обогащенные НБ, чем синтезированные в тех же условиях сополимеры с этиленом. В работах Tritto сделано довольно детальное отнесение сигналов, наблюдаемых в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров НБ–пропилен. Интерпретация спектров сополимеров сама по себе является весьма сложной задачей, но определение состава сополимеров осложняется еще несовпадением данных, получаемых по сигналам НБ и метильным сигналам пропилена. Это связано с появлением в сополимерах 1,3-звеньев пропилена. Отмечалось, что цирконоцен C_5 -симметрии допускает меньшее вхождение НБ в сополимер, чем катализаторы C_2 -симметрии.

Существенно более высокую активность в сополимеризации НБ с пропиленом, чем указанные выше катализаторы, проявил титановый CGC-комплекс XIV, который, как ранее было показано, ведет “живую” полимеризацию как пропилен, так и НБ. Для сополимеризации комплекс XIV использовали в сочетании с высушенным или модифицированным MAO или с $\text{CPh}_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]-(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$ [121]. В последнем случае активность катализатора при 20°C и атмосферном давлении достигала 3000 кг сополимера/моль Ti ч, но сополимер имел низкую ММ, широкое ММР и невысокое содержание звеньев НБ. Несколько менее активная система XVI–MAO с удаленным Me_3Al позволила получить сополимеры, содержащие до 71 мол. % звеньев НБ и имеющие M_n до 1.6×10^5 и

узкое ММР ($M_w/M_n = 1.1$ – 1.2). Авторы отмечали, что T_c сополимеров пропилен–НБ линейно зависят от их состава, возрастая от 53°C для 17 мол. % НБ до 249°C для 71 мол. % НБ. Судя по данным ЯМР ^{13}C , распределение звеньев в сополимере имеет случайный характер.

Близкий по структуре к комплексу XIV комплекс с двумя *трет*-бутильными группами в 3 и 6 положениях флуоренильного кольца после активирования высушенным MAO способен вести “живую” сополимеризацию НБ с пропиленом. Он был использован для приготовления блок-сополимеров, состоящих из блока кристаллического синдиотактического ПП ($T_{\text{пл}} = 135^\circ\text{C}$) и блока аморфного статистического сополимера НБ с пропиленом ($T_c = 93$ – 331°C) [122].

В работе [123] описано получение сополимеров НБ с рядом α -олефинов (этиленом, пропиленом, гексен-1, октен-1) при 70°C в толуоле в присутствии катализатора $[\text{H}_2\text{C}(\text{2,5-Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2]$ –MAO (Al : Zr = 2000). Активность катализатора снижалась при переходе от этилена как сомомера к октену-1, однако даже в последнем случае она достигала 1000 кг сополимера/моль Zr ч. Сополимеры с высшими олефинами содержали 65–90 мол.% звеньев НБ, имели невысокие ММ ($M_w = (5$ – $17) \times 10^3$) и T_c в пределах 58–220°C.

Следует также отметить работу [124], в которой изучена сополимеризация пропилен с фенилнорборненом (смесью конформеров) в толуоле при 40°C под влиянием нескольких C_2 - и C_5 -симметричных цирконоценов (*рац*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ и других), а также одного гафноцена, активированных MAO. Катализатор на основе *рац*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ показал наиболее высокую активность (более 4000 кг сополимера/моль Zr ч) и наибольшее вхождение фенилнорборнена в цепь (более 40 мол. %), но ММ сополимера были невелики ($M_w \sim 2 \times 10^4$). С катализатором на основе гафноцена *рац*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ образовывался частично кристаллический сополимер с ~15 мол. % фенилнорборнена, имеющий $M_w \sim 10^5$ и $T_{\text{пл}} = 105^\circ\text{C}$.

В ряде работ сообщалось о проведении сополимеризации НБ со стиролом. Катализатор $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ –MAO позволил получить относительно низкомолекулярные сополимеры, которые

при невысоком содержании стирола характеризовались присутствием изолированных звеньев или очень коротких блоков последнего [24]. При сополимеризации НБ оказался значительно более активным, чем стирол ($r_{\text{НБ}} = 17.8$ и $r_{\text{С}} = 0.16$).

Сополимеры НБ с 0.6–46.5 мол. % стирола были получены при 80°C под влиянием биядерных дииминных комплексов Ni, активированных MAO [40]. Как и в работе [24], добавление небольших количеств стирола к НБ приводило к резкому снижению активности катализатора. Одновременно с ростом концентрации стирола уменьшалась и ММ полимера, хотя отношение M_w/M_n оставалось близким к двум. Это указывало на протекание процесса сополимеризации на центрах одного типа и на образование “истинных” сополимеров. Определенные константы сополимеризации очень близки к найденным в работе [24]. Значения T_c сополимеров понижались с 391°C (ориентировочное значение для ПНБ) до ~150°C.

Большое различие в константах сополимеризации НБ и стирола установлено и при использовании катализатора $(\text{ArN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NAr})\text{NiBr}$ ($\text{Ar} = 2,6$ -диметилфенил)–MAO [125] и под влиянием комплексов Cu с β -кетоаминовыми лигандами на основе пиразолоновых производных [71]. Активность этих систем в статистической сополимеризации невелика.

Комплексы Ni с N- или O-донорными лигандами (например, Ni–трополоноид или Ni–гексафтор-2,4-пентандионат) в сочетании с модифицированным MAO использованы в работе [126] для иницирования статистической сополимеризации НБ со стиролом (попытки провести сополимеризацию НБ с MMA или ϵ -капролактоном не дали результата). Интересно отметить, что оба указанных катализатора вызывали также полимеризацию бутадиена и образование статистических и блок-сополимеров бутадиена с НБ [127].

В ряде работ осуществлены не слишком удачные попытки проведения сополимеризации НБ с акрилатами. Так, в работе [26] с использованием катализатора $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ –MAO с очень низким выходом (<4%) получены сополимеры НБ с *трет*-бутилметакрилатом (ТБМА), содержащие небольшое количество звеньев НБ. Определенные константы сополимеризации $r_{\text{ТБМА}} = 4.14$ и $r_{\text{НБ}} = 0.097$, по мнению авторов, указывают на ко-

ординационный характер процесса. В недавней работе [128] сополимеризацию НБ с метилакрилатом проводили под влиянием β -кетоиминатных комплексов

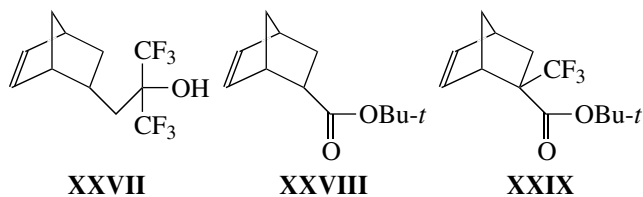
$$\text{Pd}[\text{MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{NAr})\text{Me}]\text{Pd}(\text{Me})(\text{PPh}_3) \quad (\text{Ar} = \text{нафтил, флуоренил}),$$

активированных MAO. Полученные продукты экстрагировали последовательно ацетоном и хлороформом. Растворимые продукты содержали сополимеры, сильно обогащенные (53–90 мол.%) звеньями акрилата, ММ которых резко понижалась в присутствии звеньев НБ.

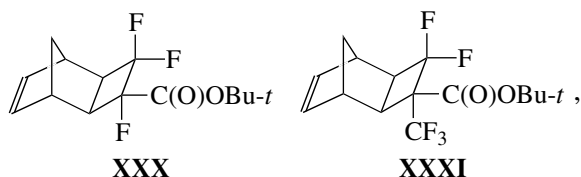
В патенте [129] сополимеризацию НБ с метилакрилатом проводили при 50°C под влиянием ряда Ni- и Pd-катализаторов, например $(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{PF}_6$ или $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PCu}_3)\text{Cl}$. Полученные с невысоким выходом сополимеры содержали от 15 до 85 мол. % звеньев НБ. Более эффективно протекала водно-суспензионная сополимеризация в присутствии $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl})_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3\text{-Li}[(\text{B}_6\text{F}_5)_3]_4$, приводящая к сополимеру с молярным содержанием звеньев НБ 54%.

В последние четыре-пять лет большое внимание проявлялось к полимерам и особенно к сополимерам НБ с фторсодержащими заместителями. Этот интерес обусловлен возможностью их использования в качестве полимерного матричного материала для фоторезистов, применяемых в микролитографии. Было показано, что такие материалы обладают достаточно высокой прозрачностью в области вакуумного ультрафиолета, что позволяет использовать лазеры с длиной волны 157 нм, обеспечивающие более высокое разрешение в микролитографии. Поскольку материал фоторезиста обязательно должен содержать карбоксильную группу, в большинстве работ проводилась сополимеризация фторсодержащего НБ с сомономером, имеющим сложноэфирный заместитель с легко снимаемой *трет*-бутильной группой. В настоящем обзоре мы рассмотрим только некоторые примеры получения сополимеров со звеньями фторсодержащих норборненов.

В работе [130] с использованием катализатора $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdSbF}_6$ были получены сополимеры XXVII и XXVIII

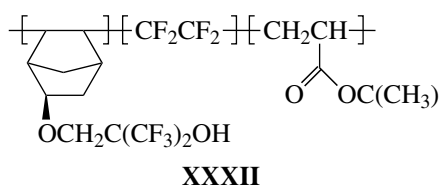


с $M_w = (3.5 \sim 40.0) \times 10^3$, регулируемой концентрацией катализатора. Попытка заменить XXVIII на более прозрачный аналог XXIX не удалась, так как последний не вступает в аддитивную полимеризацию из-за пониженной электронной плотности на связи C=C вследствие близкого соседства сильно электронооттягивающей группы CF_3 . Чтобы избежать такого соседства, были получены производные трициклононена, в которых фторзаместители удалены от связи C=C. Синтез осуществляли по реакции квадрициклана (тетрацикло[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]гептана) с соответствующим фторированным олефином (более подробно такие синтезы описаны в работе [131]). Мономеры



имеющие экзо-конфигурацию циклобутанового кольца, легко вступали в аддитивную полимеризацию, и полученные из них гомополимеры имели значительно более высокую прозрачность при 157 нм, чем сополимер с XXVIII. Достаточный детальный обзор, посвященный применению норборненовых и трициклононеновых производных в изготовлении фоторезистов, можно найти в работах [132, 133].

Другое направление использования производных НБ как материалов для фоторезистов заключается в проведении их сополимеризации с тетрафторэтиленом и *трет*-бутилакрилатом (последний используют как потенциальный источник карбоксильных групп). В работе [134] описано получение полимера формулы



Процесс осуществляли свободнорадикальной сополимеризацией в растворе с инициатором пероксидкарбонатом в среде фторированного растворителя. Звенья производного НБ и тетрафторэтилена имели тенденцию к чередованию. Молекулярная масса такого сополимера ~ 10000 , $T_c = 140\text{--}150^\circ\text{C}$, он характеризовался довольно низким поглощением при 157 нм. Замена НБ сомономера на производное трициклононена приводила к повышению прозрачности сополимера.

В заключение хотелось бы отметить, что исследование в области каталитической аддитивной полимеризации норборнена и его производных, а также сополимеризации этих мономеров с олефинами продолжают интенсивно развиваться. Можно ожидать, что в дальнейшем это приведет к созданию новых полимерных материалов, обладающих ценными в практическом отношении свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маковецкий К.Л.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1525.
2. *Janiak C., Lassahn P.G.* // J. Mol. Catal., Chem. 2001. V. 166. № 2. P. 193.
3. *Goodall B.L.* // Late Transition Metal Polymerization Catalysis / Ed. by Rieger B., Bough L.S., Kasker S., Striegler S. Weinheim: Wiley, 2003. P. 101.
4. *Lassahn P.G., Lozan V., Janiak C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2003. № 5. P. 927.
5. *Hennis A.D., Polley J.D., Long G.S., Sen A., Yandulov D., Lipian J., Benedict G.M., Rhodes L.F., Huffman J.* // Organometallics. 2001. V. 20. № 13. P. 2802.
6. *Lipian J., Mimna R.A., Fordran J.C., Yandulov D., Shick R.A., Goodall B.L., Rhodes L.F.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 8969.
7. *Lassahn P.G., Lozan V., Wu B., Weller A.S., Janiak C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2003. № 23. P. 4437.
8. *Liang H., Liu J., Li X., Li Y.* // Polyhedron. 2004. V. 23. № 9. P. 1619.
9. *Shin D.M., Son S.U., Hong B.K., Chung Y.K., Chun S.-H.* // J. Mol. Catal., Chem. 2004. V. 210. № 1. P. 35.
10. *Berchtold B., Lozan V., Lassahn P.-G., Janiak C.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 21. P. 3604.

11. *Funk J.K., Andes C.E., Sen A.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 8. P. 1680.
12. *Heinz B.S., Alt F.P., Heitz W.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1998. V. 19. № 5. P. 251.
13. *Shin B.-G., Jang M.-S., Yoon D.Y., Heitz W.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 2004. V. 25. № 6. P. 728.
14. *Abu-Surrah A.S., Lappalainen K., Kettunen M., Repo T., Leskelae M., Rieger B.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 5. P. 599.
15. *Myagmarsuren G., Lee K.-S., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // *Polymer*. 2004. V. 45. № 10. P. 3227.
16. *Gaylord N.G., Desphande A.B., Mandel B.M., Martan M.* // *J. Macromol. Sci. A*. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
17. *Myagmarsuren G., Lee K.-S., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 11. P. 3585.
18. *Myagmarsuren G., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // *Appl. Catal., General*. 2005. V. 296. № 1. P. 21.
19. *Myagmarsuren G., Park J.-I., Ihm S.-K.* // *Polymer*. 2006. V. 47. № 26. P. 8474.
20. *Arndt M., Gossmann M.* // *Polym. Bull.* 1998. V. 41. № 4. P. 433.
21. *Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Грингольц М.Л., Роган Ю.В., Голенко Т.Г., Ямпольский Ю.П., Старанникова Л.Э.* // *Докл. РАН*. 2006. Т. 407. № 4. С. 496.
22. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.I., Rogan Y.V., Golenko T.G., Lakhtin V.G., Filatova M.P.* // *J. Molec. Catal., Chem.* 2006. V. 257. № 1–2. P. 9.
23. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.I., Rogan Y.V., Golenko T.G., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T.* // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 20. P. 7022.
24. *Zhao C.-T., Ribeiro M.R., Portela M.F., Pereira S., Nunes T.* // *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. № 1. P. 45.
25. *Zhao C.-T., Ribeiro M.R., de Pinho M.N., Subrahmanyam V.S., Gil C.L., de Lima A.P.* // *Polymer*. 2001. V. 42. № 6. P. 2455.
26. *Huang C.-F., Wang S.-K., Kuo S.-W., Huang W.-J., Chang F.-C.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92. № 3. P. 1824.
27. *Zhao C.-T., Ribeiro M.R., Portela M.F.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2002. V. 185. № 1. P. 81.
28. *Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Бондаренко Г.Н., Островская И.Я.* // *Тез. докл. Рос. конф. “Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов”*. Черногловка, 1998. С. 33.
29. *Li Y.-R., Li Y.-S., Shi B.-C.* // *Chin. J. Appl. Chem.* 2002. V. 19. № 7. P. 617.
30. *Yang H., Sun W.H., Chang F., Li Y.* // *Appl. Catal., General*. 2003. V. 252. № 2. P. 261.
31. *Hu T., Li Y.-G., Li Y.-S., Hu N.-H.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2006. V. 253. № 1/2. P. 155.
32. *Li X.-F., Li Y.-S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 15. P. 2680.
33. *Sun W.-H., Yang H., Li Z., Li Y.* // *Organometallics*. 2003. V. 22. № 18. P. 3678.
34. *Wang W.-H., Jin G.-X.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2005. V. 8. № 1. P. 109.
35. *Chang F., Zhang D., Xu G., Yang H., Li J., Song H., Sun W.-H.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 5. P. 936.
36. *Zhu Y.-Z., Liu J.-Y., Li Y.-S., Tong Y.-J.* // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 7. P. 1295.
37. *Zhang D., Jin G.-X., Weng L.-H., Wang F.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 13. P. 3270.
38. *Gao H., Guo W., Bao F., Gui G., Zhang J., Zhu F., Wu Q.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 26. P. 6273.
39. *Mi X., Ma Z., Cui N., Wang L., Ke Y., Hu Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. № 14. P. 3273.
40. *Mi X., Ma Z., Wang L., Ke Y., Hu Y.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 5–6. P. 868.
41. *Li Y.-S., Li Y.-R., Li X.-F.* // *J. Organomet. Chem.* 2003. V. 667. № 1–2. P. 185.
42. *Patil A.O., Zushma S., Stibrany R.T., Rucker S.P., Wheeler L.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 13. P. 2095.
43. *Nelkenbaum E., Kapon M., Eisen M.S.* // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 11. P. 2645.
44. *Wang L.Y., Li Y.F., Zhu F.M., Wu Q.* // *Eur. Polym. J.* 2006. V. 42. № 2. P. 322.
45. *Wang W.-H., Liu S., Jin G.-X.* // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 25. P. 6002.
46. *Sacchi M.C., Sonzogni M., Losio S., Forlini F., Locatelli P., Tritto I., Licchelli M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 10. P. 2052.
47. *Hou J., Sun W.-H., Zhang D., Chen L., Li W., Zhao D., Song H.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2005. V. 231. № 1–2. P. 221.

48. *Myagmarsuren G., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // Appl. Catal., General. 2003. V. 255. № 2. P. 203.
49. *Myagmarsuren G., Jeong O.-Y., Ihm S.-K.* // Appl. Catal., General. 2004. V. 275. № 1–2. P. 271.
50. *Jang Y., Sung H.-K., Lee S., Bae C.* // Polymer. 2005. V. 46. № 25. P. 11301.
51. *Jang Y., Sung H.-K., Kwag H.* // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 6. P. 1250.
52. *Lee B.Y., Kim Y.H., Shin H.J., Lee C.H.* // Organometallics. 2002. V. 21. № 16. P. 3481.
53. *Barnes D.A., Benedict G.M., Goodall B.L., Huang Sh.S., Kalamarides H.A., Lenhard S., McIntosh L.H., Selvy K.T., Schick R.A., Rhodes L.F.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 8. P. 2623.
54. *Goodall B.L., Barnes D.A., Benedict G.M., McIntosh L.H., Rhodes L.F.* // Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 75. P. 56.
55. *Kaita Sh., Matsushita K., Tobita M., Maruyama Y., Wakatsuki Y.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 2006. V. 27. № 20. P. 1752.
56. *Truett W.L., Johnson D.R., Robinson J.M., Montague B.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 9. P. 2337.
57. *Sartori G., Ciampelli F., Gameli W.* // Chim. Ind. (Milano). 1963. V. 45. № 12. P. 1478.
58. *McKnight A.L., Waymouth R.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 9. P. 2816.
59. *Manivannan R., Sundararajan G., Kaminsky W.* // J. Mol. Catal., Chem. 2000. V. 160. № 1. P. 85.
60. *Lu Y.-Y., Wu Q., Lu Z.-J.* // Chem. J. Chin. Univ. 2001. V. 22. № 1. P. 160.
61. *Wu Q., Lu Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 10. P. 1421.
62. *Hasan T., Nishii K., Shiono T., Ikeda T.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8933.
63. *Hasan T., Ikeda T., Shiono T.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 20. P. 7432.
64. *Peucker U., Heitz W.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1289.
65. *Woodman T.J., Sarazin Y., Garrat S., Fink G., Bochmann M.* // J. Mol. Catal., Chem. 2005. V. 235. № 1. P. 88.
66. *Pelaskini F., Peruch F., Lutz P.J., Wesolek M., Kress J.* // Macromol. Symp. 2004. V. 213. № 1. P. 265.
67. *Sato Y., Nakayama Y., Yasuda H.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. № 4. P. 744.
68. *Hou X.-F., Cheng Y.-Q., Wang X., Jin G.-X.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 7. P. 1855.
69. *Hou Zh., Luo Y., Li X.* // J. Organomet. Chem. 2006. V. 691. № 14. P. 3114.
70. *Carlini C., Giaiacopi S., Marchetti F., Pinzino C., Raspolli Galletti A.M., Sbrana G.* // Organometallics. 2006. V. 25. № 15. P. 3692.
71. *Bao F., Ma R., Jiao Y.* // Appl. Organomet. Chem. 2006. V. 20. № 6. P. 368.
72. *Kaminsky W., Arndt M., Bark A.* // Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 467.
73. *Tritto I., Boggioni L., Ferro D.R.* // Coord. Chem. Revs. 2006. V. 250. № 1–2. P. 212.
74. *Jansen J.C., Mendichi R., Locatelli P., Tritto I.* // Macromol. Chem., Rapid Commun. 2001. V. 22. № 17. P. 1394.
75. *Park S.Y., Choi K.Y., Song K.H., Jeong B.G.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 11. P. 4216.
76. *Tritto I., Boggioni L., Jansen J.C., Thorshaug K., Sacchi M.C., Ferro D.R.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 3. P. 616.
77. *Young M.-J., Chang W.-S., Ma C.-C.* // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 1. P. 165.
78. *Kaminsky W., Sperber O., Werner R.* // Coord. Chem. Revs. 2006. V. 250. № 1–2. P. 110.
79. *Wendt R.A., Fink G.* // J. Mol. Catal., Chem. 2003. V. 203. № 1/2. P. 101.
80. *Lee H., Hong S.-D., Park Y.-W., Jeong B.-G., Nam D.-W., Jung H.Y., Jung M.W., Song K.H.* // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. № 21. P. 3402.
81. *Wendt R.A., Fink G.* // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 12. P. 1365.
82. *Wendt R.A., Fink G.* // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 8. P. 1071.
83. *Wendt R.A., Angermund K., Jensen V., Thiel W., Fink G.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 3. P. 308.
84. *Kaminsky W., Bark A., Daeke I.* // Proc. Int. Symp. Recent Dev. Olefin Polym., Catal. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 425.
85. *Koinzer J.P., Langbein U., Taeger E.* // Pat. 109224 Germany. 1973.
86. *Brauer E., Wiegleb H., Helmstedt M.* // Polym. Bull. 1986. V. 15. № 6. P. 551.
87. *Brauer E., Wild C., Wiegleb H.* // Polym. Bull. 1987. V. 18. № 1. P. 73.

88. Ruchatz D., Fink G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 15. P. 4674.
89. Ruchatz D., Fink G. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 15. P. 4681.
90. Harrington B.A., Crowther D.J. // *J. Mol. Catal., Chem.* 1998. V. 128. № 1. P. 79.
91. Ekizoglou N., Thorshaug K., Cerrada M., Benavente R., Perez E., Perena J.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. № 12. P. 3358.
92. Thorshaug K., Mendichi R., Boggioni L., Tritto I., Trinkle S., Friedrich C., Muelhaupt R. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 8. P. 2903.
93. Tran F.-D., Kaminsky W. // *J. Zhejiang Univ. Sci.* 2003. V. 4. № 2. P. 121.
94. Hasan T., Shiono T., Ikeda T. // *Macromol. Symp.* 2004. V. 213. № 1. P. 122.
95. Hasan T., Ikeda T., Shiono T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 23. P. 8503.
96. Yoshida Y., Saito J., Mitani M., Takagi Y., Matsui S., Ishii S., Nakano T., Kashiwa N., Fujita T. // *Chem. Commun.* 2002. № 12. P. 1298.
97. Yoshida Y., Mori J., Ishii S., Mitani M., Saito J., Matsui S., Makio H., Nakano T., Tanaka H., Onda M., Yamamoto Y., Mizuno A., Fujita T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 38. P. 12023.
98. Yoshida Y., Matsui S., Fujita T. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. № 20. P. 4382.
99. Hu W.-Q., Sun X.-L., Wang C., Gao Y., Tang Y., Shi L.-P., Xia W., Sun J., Dai H.-L., Li X.-Q., Yao X.-L., Wang X.-R. // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 13. P. 1684.
100. Tang L.-M., Hu T., Bo Y.-J., Li Y., Hu N.-H. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. № 13. P. 3125.
101. Makovetsky K.L., Finkelshtein E.Sh., Bykov V.I., Bagdasaryan A.Kh., Goodall B.L., Rhodes L.F. // *Pat. WO 98563837 A1*. 1998; *pat. 5929181 USA*. 1999.
102. Маковецкий К.Л., Быков В.И., Багдасарьян А.Х., Финкельштейн Е.Ш., Бондаренко Г.Н., Бутенко Т.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 2. С. 197.
103. Маковецкий К.Л., Быков В.И., Финкельштейн Е.Ш. // *Кинетика и катализ*. 2006. Т. 47. № 2. С. 243.
104. Benedikt G., Elce E., Goodall B.L., Kalamarides H.A., McIntosh L.H., Rhodes L.F., Selvy K.T., Andes C., Oyler K., Sen A. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 24. P. 8978.
105. Younkin T.R., Connor E.F., Henderson J.I., Friedrich S.K., Grubbs R.H., Bansleben D.A. // *Science*. 2000. V. 287. № 5452. P. 460.
106. Connor E.F., Younkin T.R., Henderson J.I., Hwang S., Grubbs R.H., Roberts W.P., Litzau J.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 16. P. 2842.
107. Sujith S., Joe D.J., Na S.J., Park Y.-W., Choi C.H., Lee B.Y. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 24. P. 10027.
108. Diamanti S.J., Ghosh P., Shimizu F., Bazan G.C. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 26. P. 9731.
109. Diamanti S.J., Khanna V., Hotta A., Coffin R.C., Yamakawa D., Kramer E.J., Fredrickson G.H., Bazan G.C. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 3270.
110. Bauers F.M., Mecking S. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 5. P. 1165.
111. Goodall B.L., McIntosh III L.H. // *Pat. 6265506 B1 USA*, 2001.
112. Kiesewetter J., Kaminsky W. // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. № 8. P. 1750.
113. Kiesewetter J., Arikan B., Kaminsky W. // *Polymer*. 2006. V. 47. № 10. P. 3302.
114. Skupov K.M., Marella P.R., Hobbs J.L., McIntosh L.H., Goodall B.L., Claverie J.P. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 13. P. 4279.
115. Peucker U., Heitz W. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 8. P. 1289.
116. Li X., Baldamus J., Hou Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 6. P. 962.
117. Wang W., Nomura K. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 14. P. 5905.
118. Lorber C., Wolff F., Choukroun R., Vendier L. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. № 14. P. 2850.
119. Yamada J., Fujiki M., Nomura K. // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 10. P. 2248.
120. Henschke O., Koeller F., Arnold M. // *Macromol. Chem., Rapid. Commun.* 1997. V. 18. № 8. P. 617.
121. Hasan T., Ikeda T., Shiono T. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 4. P. 2031.
122. Cai Z., Nakayama Y., Shiono T. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 6. P. 1071.
123. Jung H.Y., Hong S.-D., Jung M.W., Lee H., Park Y.-W. // *Polyhedron*. 2005. V. 24. № 11. P. 1269.
124. Aitola E., Repo T., Bergstroem C., Leskelae // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. № 14. P. 2743.

125. Gao H., Chen Y., Zhu F., Wu Q. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. № 18. P. 5237.
126. Suzuki H., Matsumura Sh., Satoh Y., Sogoh K., Yasuda H. // *React. Funct. Polym.* 2004. V. 58. № 2. P. 77.
127. Suzuki H., Matsumura Sh., Satoh Y., Sogoh K., Yasuda H. // *React. Funct. Polym.* 2004. V. 59. № 3. P. 253.
128. Wang L., Li Y., Zhu F., Wu Q. // *Polym. Bull.* 2006. V. 57. № 1. P. 73.
129. Goodall B.L., McIntosh III L.H. Pat. 6303724 B1 USA, 2001.
130. Tran H.V., Hung R.J., Chiba T., Yamada Sh., Mrozek T., Hsieh Y.-T., Chambers C.R., Osborn B.P., Trinquie B.C., Pinnow M.J., McDonald S.A., Wilson C.G., Sanders D.P., Connor E.F., Grubbs R.H., Conley W. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 17. P. 6539.
131. Sanders D.P., Connor E.F., Grubbs R.H., Hung R.J., Osborn B.P., Chiba T., McDonald S.A., Wilson C.G., Conley W. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 5. P. 1534.
132. Trinquie B.C., Chambers C.R., Osborn B.P., Callahan R.P., Lee G.S., Kusumoto Sh., Sanders D.P., Grubbs R.H., Conley W.E., Wilson C.G. // *J. Fluorine Chem.* 2003. V. 122. № 1. P. 17.
133. Feiring A.E., Crawford M.K., Farnham W.B., Feldman J., French R.H., Junk C.P., Leffew K.W., Petrov V.A., Qui W., Schadt III F.L., Tran H.V., Zumsteg F.C. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 9. P. 3252.
134. Feiring A.E., Crawford M.K., Farnham W.B., Feldman J., French R.H., Leffew K.W., Petrov V.A., Schadt III F.L., Wheland R.C., Zumsteg F.C. // *J. Fluorine Chem.* 2003. V. 122. № 1. P. 11.

Catalytic Addition Polymerization of Norbornene and Its Derivatives and Copolymerization of Norbornene with Olefins

K. L. Makovetskii

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: kmak@ips.ac.ru*

Abstract—This review summarizes the data on the catalytic addition polymerization of norbornene and its derivatives catalyzed by various transition-metal complexes. Studies concerning the copolymerization of norbornene with α -olefins are considered. The survey mostly covers the papers published in the 2000–2006.

УДК 541.64:542.954

ВЫСОКОФЕНИЛИРОВАННЫЕ ПОЛИАРИЛЕНЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

© 2008 г. А. Л. Русанов*, Д. Ю. Лихачев**, П. В. Костоглодов***, Н. М. Беломоина*

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт исследования материалов Национального автономного университета Мексика
04510 Мехико, Внешнее кольцо, Университетский городок, Мексика

***Общество с ограниченной ответственностью
“Объединенный центр исследований и разработок”
119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2

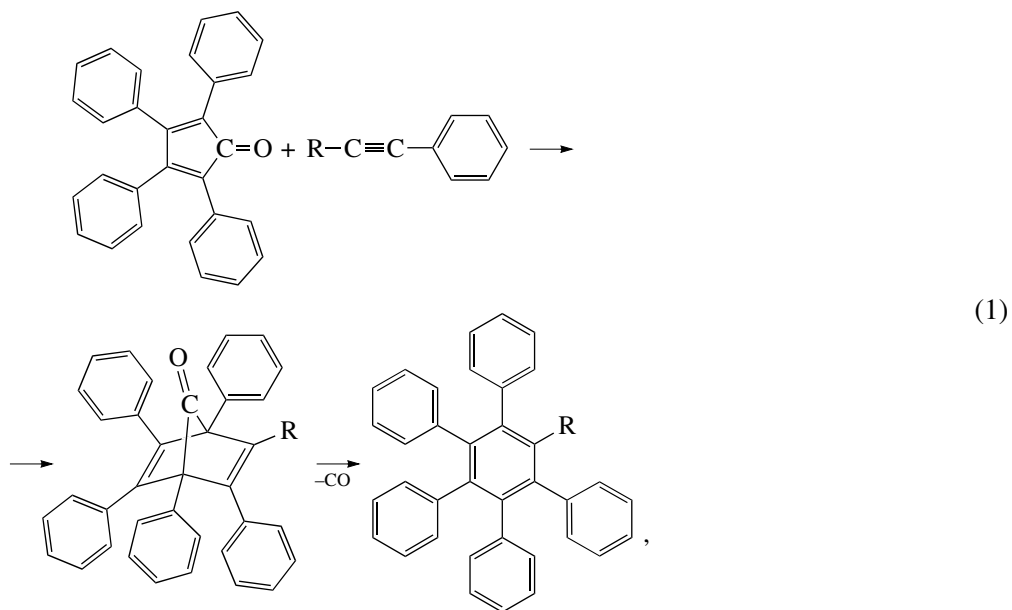
Рассмотрены реакции синтеза высокофенилированных полиариленов (полифениленов, полиалкиленфениленов, полифениленоксидов, полифениленсульфидов, полифениленкетон, полифениленэтиленов и т.д.), базирующиеся на взаимодействии гексафенилзамещенных бис-циклопентадиенов соответствующего строения с диэтинилариленами по реакции Дильса–Альдера. Полимеры, содержащие не менее шести фенильных заместителей на элементарное звено и характеризующиеся изомерией основных цепей макромолекул, сочетают уникальную растворимость в обычных органических растворителях с высокими термическими характеристиками. Высокофенилированные полиарилены представляют интерес в качестве материалов для электроники, микроэлектроники, мембранной техники, топливных элементов.

ВВЕДЕНИЕ

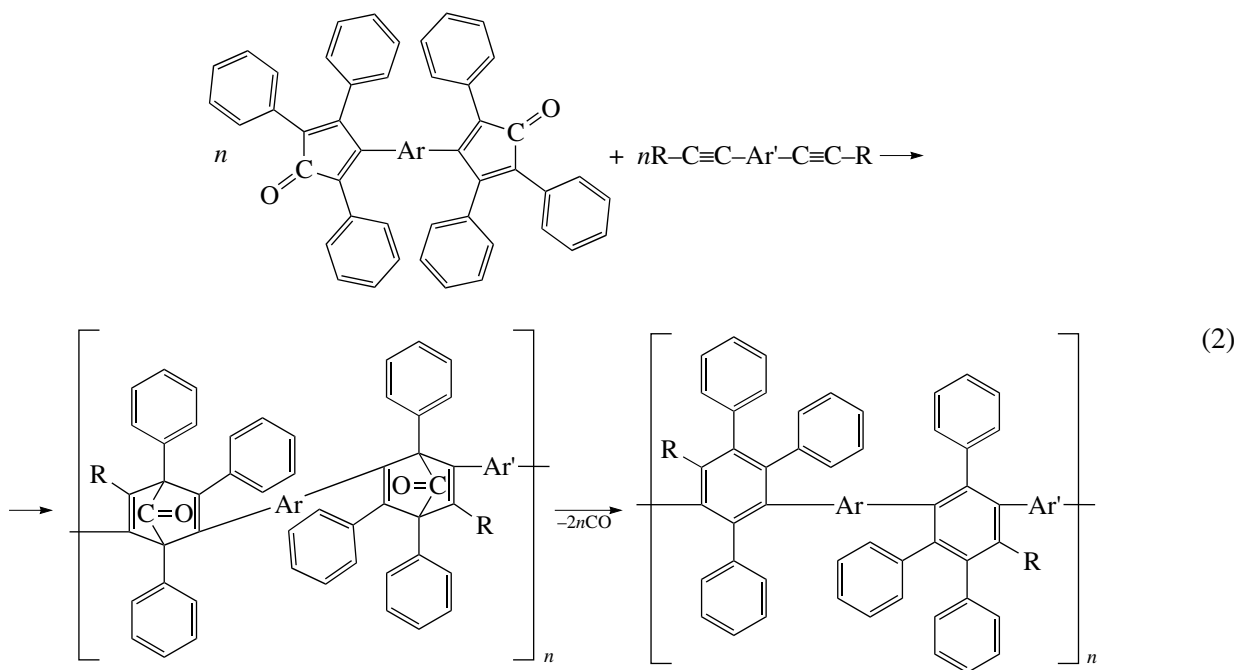
Полиарилены – большой класс полимеров, содержащих в основных цепях макромолекул ароматические циклы или различные сочетания ароматических циклов с другими фрагментами [1, 2]. Эти полимеры обычно обладают высокими термо-, тепло- и хемостойкостью, зачастую сочетаясь с другими привлекательными свойствами, однако переработка их в изделия бывает сопряжена со значительными трудностями, обусловленными нерастворимостью данных полимеров в органических растворителях, а также близостью их температур размягчения и деструкции [1, 2]. Разработан целый ряд подходов, направленных на улучшение растворимости полиариленов [3], но наиболее эффективным путем достижения этой цели является введение в полиарилены фенильных заместителей [4]. Было по-

казано, что введение фенильных заместителей в количестве не более двух на элементарное звено полимера благотворно отражается на растворимости таких полиариленов, как полиимиды [5], полихиноксалины [6], полибензимидазолы [7] и т.д. Однако введение небольшого количества фенильных заместителей сообщает полиариленам растворимость лишь в фенольных и хлорированных растворителях, что накладывает существенные ограничения на их переработку. Логичным выходом из сложившейся ситуации представляется увеличение количества фенильных заместителей на элементарное звено полимера; на сегодняшний день наиболее перспективным представляется распространение на синтез полимеров взаимодействия 2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиенона с фенилацетиленом или толаном [8], осуществляемого по реакции Дильса–Альдера [9–11] в соответствии со схемой

E-mail: alrus@ineos.ac.ru (Русанов Александр Львович).



где $-R = -H, -C_6H_4-$. Синтез полиариленов по этой реакции представлен ниже общей схемой



Здесь $-R = -H, -C_6H_4-$.

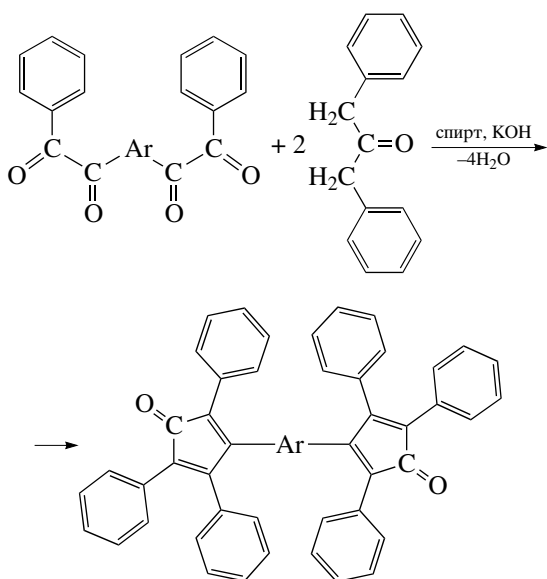
Таким путем удалось получить целый ряд высокофенилированных полиариленов (**ВФПА**), относящихся в зависимости от структуры $-Ar-$ и

$-Ar'-$ к различным классам полимеров. Анализу основных достижений в этой области и посвящен настоящий обзор.

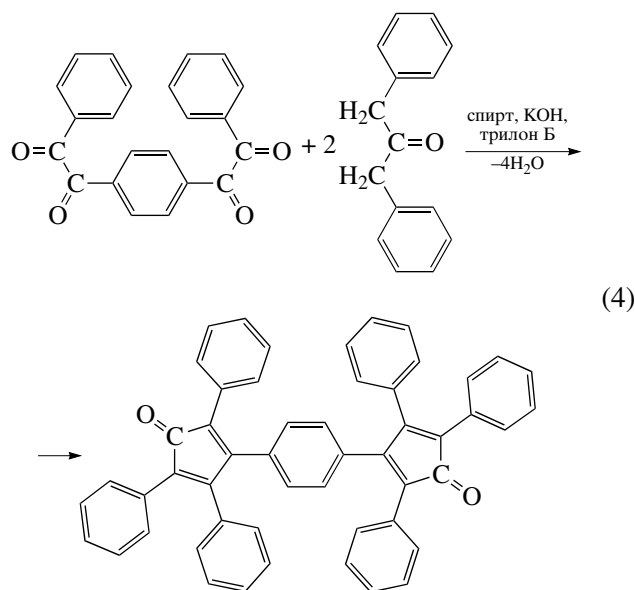
МОНОМЕРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОФЕНИЛИРОВАННЫХ
ПОЛИАРИЛЕНОВ

Как следует из схемы (2), для синтеза ВФПА используют гексафенилзамещенные бис-циклопентадиеноны (ГФЦД), а в качестве их сомономеров – диэтиларилены и бис-(фенилэтинилен)арилены.

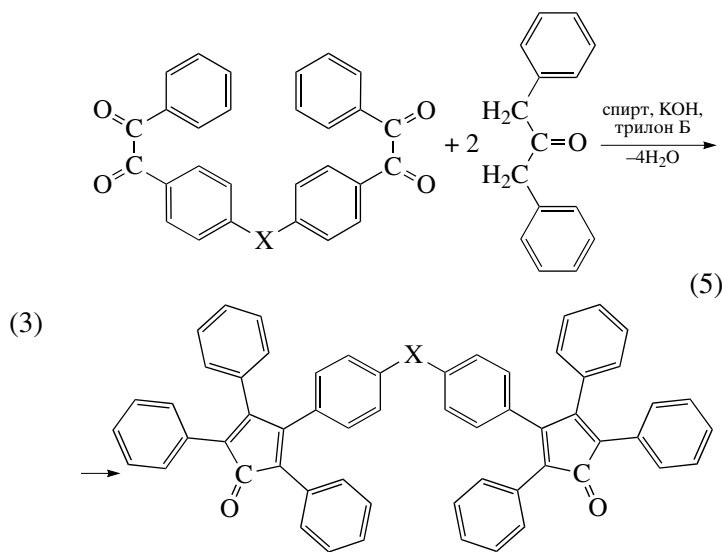
Общим методом синтеза ГФЦД является катализируемая основаниями конденсация бис-(фенилглиоксалил)ариленов [бис-(α -дикетон), бис-бензолов] [12] с двукратными мольными количествами 1,3-дифенилацетона (бензилкетона), осуществляемая следующим образом [13, 14]:



Простейший представитель ГФЦД – 1,4-бис-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)бензол был синтезирован [14, 15] взаимодействием 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола с двукратным мольным количеством 1,3-дифенилацетона:



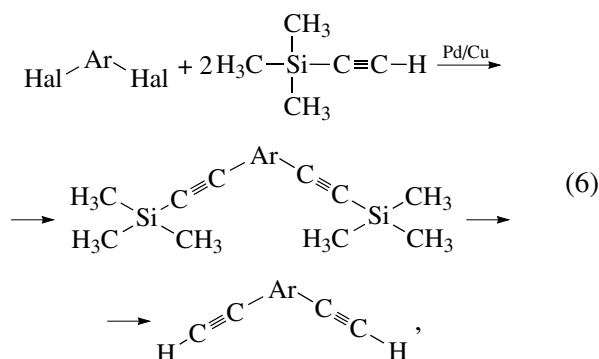
Взаимодействие ди- и триядерных бис-(фенилглиоксалил)ариленов с 1,3-дифенилацетоном приводит к образованию ряда ГФЦД более сложного строения:



где $-X-$ = $-$, $-S-$, $-O-$, $-\text{C}(\text{H}_2)-$ [13], $\left(\text{C}(\text{H}_2)\right)_n$ ($n = 3, 4, 6, 10, 14$) [14, 17], $-\text{C}(=\text{O})-$ [17], $-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-$ [16], $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(\text{CF}_3)-$ [18], $-\text{C}\equiv\text{C}-$ [19], $\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}$ [20].

Сомомеры ГФЦД – диэтиниларилены (арил-*бис*-ацетилены) – могут быть получены различными методами. Так, изомерные диэтинилбензолы синтезированы классическими методами из соответствующих *бис*-метилкетонов [21].

Новые реакции синтеза ароматических диацетиленов [22–26], основанные на Pd/Cu-катализированном купелировании дигалоидариленов с триметилсилилацетиленом, протекающие в соответствии со схемой

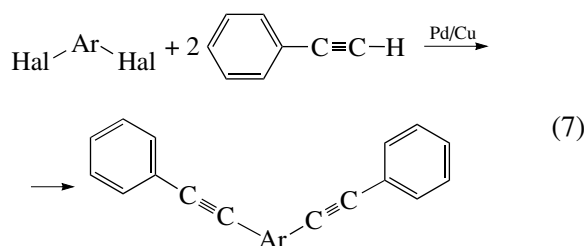


были использованы для получения *m*-диэтинилбензола [27], 1-триметилсилил-3,5-диэтинилбензола [28], 1,3-диэтинил-2,4,5,6-тетрафторбензола [29], 4,4'-диэтинилбензофенона [30], 2,5-диэтинилтиофена [28], 4,4'-диэтинилтолана [19] и 4,4'-диэтинилазобензола [31].

Ряд гетероциклических диэтинилариленов – 2-(3-этинилфенил)-5-этинилбензотиазол [32], 2-(3-этинилфенил)-6-этинилбензотиазол [32], *N*-3-этинил-4-(3-этинилфеноксид)-*N*-(3-этинилфенил)фтальимид [32], 2,2-*бис*-[4-(3-этинилфенил)-*N*-фтальимид]гексафторпропан [32], 1,3-*бис*-(этинил-*N*-фтальимидо)бензол [33], 3,3'-*бис*-(этинил-*N*-фтальимидо)дифенилсульфон [33], 3',3''-*бис*-(этинил-*N*-фтальимидо)дифениловый эфир резорцина [33] – синтезированы реакцией конденсации этинилсодержащих соединений.

Наряду с терминальными диацетиленами в синтезе высокофенилированных полиариленов были использованы *бис*-(фенилэтинилен)арилены, и в первую очередь 1,4-*бис*-(фенилэтинилен)бензол [15, 34] и 4,4'-*бис*-(фенилэтинилен)бензофенон [35]. Эти соединения с высоким выходом образуются в результате Pd/Cu-катализированного купелирования дигалоидароматиче-

ских соединений с двукратными мольными количествами фенилацетилена:



Следует, однако, отметить, что их активность в реакциях Дильса–Адлера ниже, чем в случае терминальных диэтинилариленов, что обусловлено стерическими факторами.

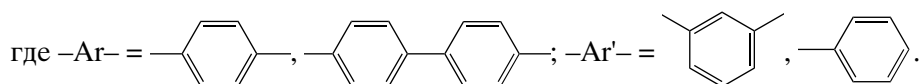
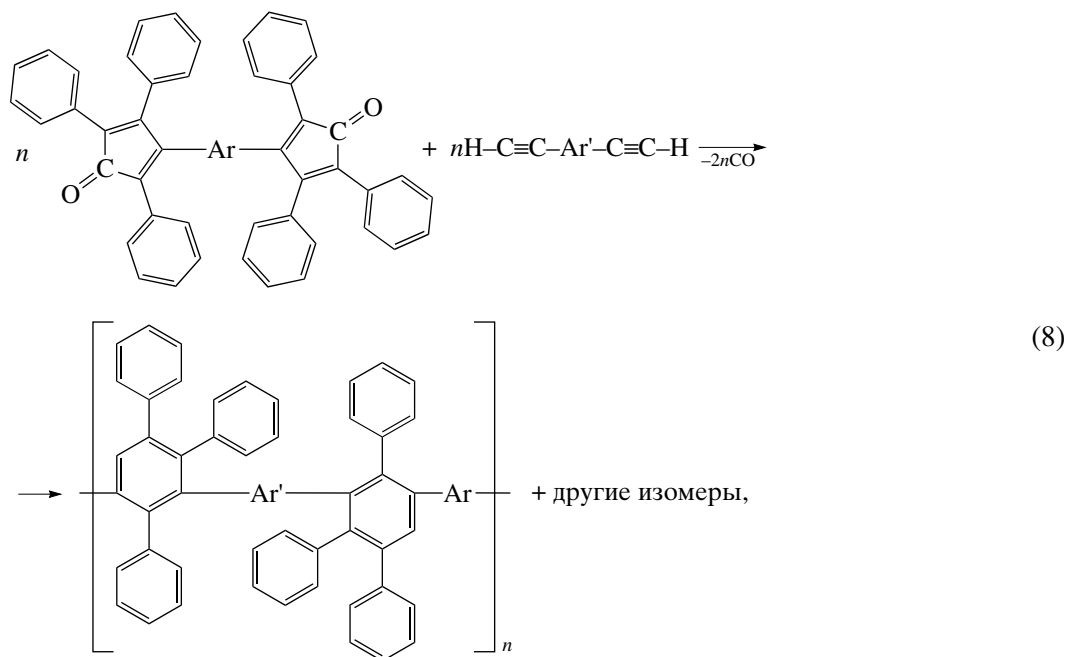
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОФЕНИЛИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНОВ

Несмотря на то, что полимерообразующей реакцией при синтезе ВФПА является образование замещенных бензольных циклов, в макромолекулах целевых полимеров могут в зависимости от используемых мономеров содержаться фрагменты, отличные от ароматических циклов. Поскольку эти фрагменты зачастую определяют характерные свойства тех или иных ВФПА, в рамках данного обзора ВФПА подразделены на группы от строения основных цепей их макромолекул.

Высокофенилированные полифенилены

Высокофенилированные полифенилены (**ВФПФ**) были впервые описаны в работе [34], авторы которой осуществили взаимодействие 4,4'-*бис*-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)дифенила с 1,4-диэтинилбензолом в β-декалоле; следует, однако, отметить, что детали синтеза, как и свойства целевых полимеров, в работе [34] освещены не были.

Практически одновременно с работой [34] Stille с сотрудниками [36–39] синтезировали ВФПФ путем взаимодействия различных ГФЦД с *m*- и *n*-диэтинилбензолами в соответствии со схемой



Синтез полимеров был проведен в запаянных ампулах при 200–300°C в течение 24–50 ч с использованием толуола в качестве растворителя. Изучение влияния условий синтеза полимеров на их вязкостные характеристики показало, что максимальные значения ММ достигаются при использовании 10%-ного избытка ГФЦД. Это указывает на протекание возможных побочных процессов, нарушающих стехиометрию. Возможной побочной реакцией является деструкция ГФЦД, что находится в согласии с работой [8]; в пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что проведение синтеза в жестких условиях (350°C, 48 ч) способствовало образованию низкомолекулярного продукта ($[\eta] = 0.1$ дл/г) и небольшого количества черного нерастворимого остатка – вероятного продукта деструкции.

Было отмечено, что при повышении концентрации мономеров в реакционной смеси улучшаются вязкостные характеристики полимеров. Синтез полимеров по схеме (8) приводит к соеди-

нениям, содержащим только высокофенилированные и дизамещенные фениленовые фрагменты. В отличие от большинства полиариленов ВФПФ практически бесцветны и хорошо растворимы в обычных органических растворителях типа бензола, толуола и т.д. Хорошая растворимость рассматриваемых полимеров обусловлена, с одной стороны, присутствием в них большого числа фенильных заместителей [4, 9], а с другой, – наличием в основных цепях макромолекул большого числа *m*-фениленовых звеньев, образующихся в ходе полициклизационного процесса [40–42]. Образование *m*-фениленовых фрагментов было показано на модельных реакциях [41, 42] и полимерах [42]; косвенным подтверждением наличия в макромолекулах большого числа *m*-фениленовых звеньев являются сравнительно низкие значения сегмента Куна (20–265 Å), найденные для этих полимеров [43–45]. Кроме того, согласно данным РСА, все синтезированные

полимеры аморфны. Основные характеристики ВФПФ приведены в табл. 1.

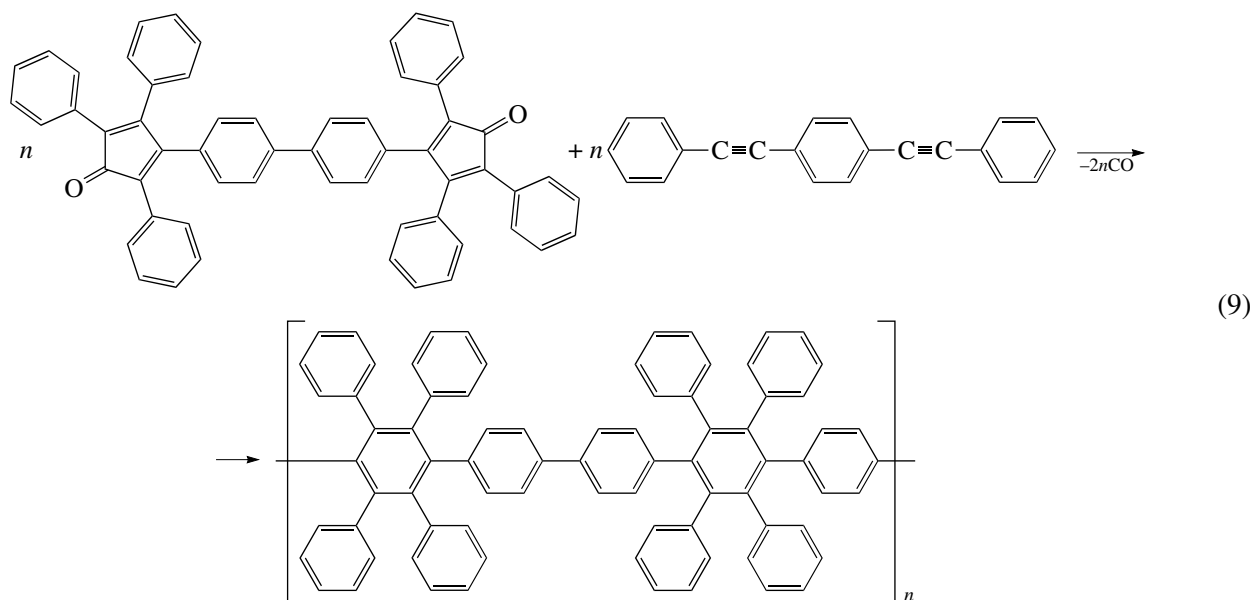
Изучение термических характеристик ВФПФ с применением ДТА и ДТГА показало, что все полимеры характеризуются высокими тепло- и термостойкостью. На кривых ДТА отмечены минимальные изменения, что не позволило судить о температуре стеклования полимеров.

При нагревании на воздухе все полимеры начинали быстро терять массу при 550°C; в атмосфере азота все они теряли ~30% массы при 575°C; при этом начиналась быстрая деструкция,

а выше 650°C деструктивный процесс замедлялся.

Сопоставимые температуры деструкции полимеров свидетельствуют о наличии идентичных “слабых мест”, а именно высокофенилированных фениленовых групп во всех полимерах.

Значительно меньшее внимание было уделено ВФПФ на основе *бис*-(фенилэтинилен)ариленов. Так, в работе [34] упоминается о синтезе полимеров на основе 4,4'-*бис*-(2,3,5-трифенилциклопентадиен-1-он-4-ил)дифенила и 1,4-*бис*-(фенилэтинилен)бензола:

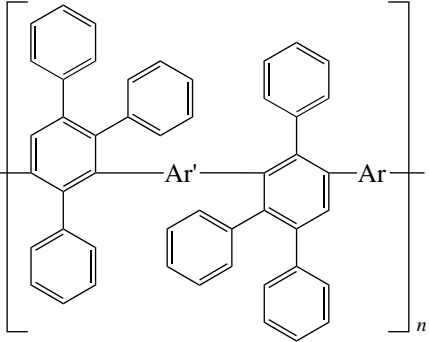


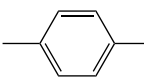
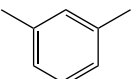
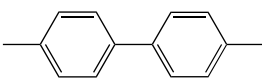
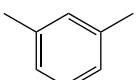
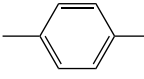
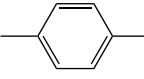
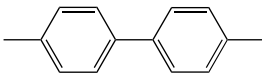
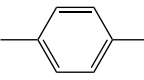
Упомянется о проведении синтеза в β-декалоле, однако детали синтеза и характеристики полимеров не приведены.

Более подробно такие процессы были исследованы в рамках работы [15], авторы которой синтезировали поли(октафенилтетрафенилен) путем взаимодействия 3,3'-(1,4-фенилен)-*бис*-(2,4,5-трифенилциклопентадиенона) с 1,4-*бис*-(фенилэтинилен)бензолом.

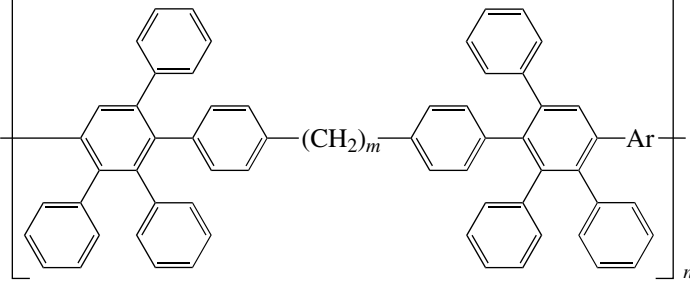
Изучение влияния условий синтеза на вязкостные характеристики полимеров выявило, что

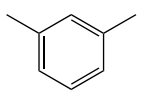
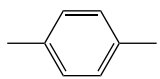
ВФПФ с наивысшей вязкостью ($[\eta] = 0.34$ дл/г) был получен постадийной реакцией, включающей нагревание исходных соединений в открытом реакторе в β-декалоле при 240°C в течение 2 ч с последующим нагреванием при 330°C в течение 4 ч, а затем при 400°C в течение 2 ч. Синтезированный таким образом полимер растворялся в толуоле, но не плавился. Динамический ТГА полимера в вакууме ($\Delta T = 5$ К/мин) показал, что начальная потеря массы начиналась при 550°C, а выход кокса при 800°C составлял 62%.

Таблица 1. Некоторые характеристики ВФПФ общей формулы [37]


-Ar-	-Ar'-	$\eta_{\text{пр}}$ (толуол, 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-4}$	$T_{\text{дестр}}^*$, °C (воздух)
		0.32	1.73	–
		0.26	–	550
		0.73	3.25	–
		0.46	–	550

* Здесь в табл. 2 и 3 $T_{\text{дестр}}$ определяли по точкам пересечения касательных на кривых динамического ТГА.

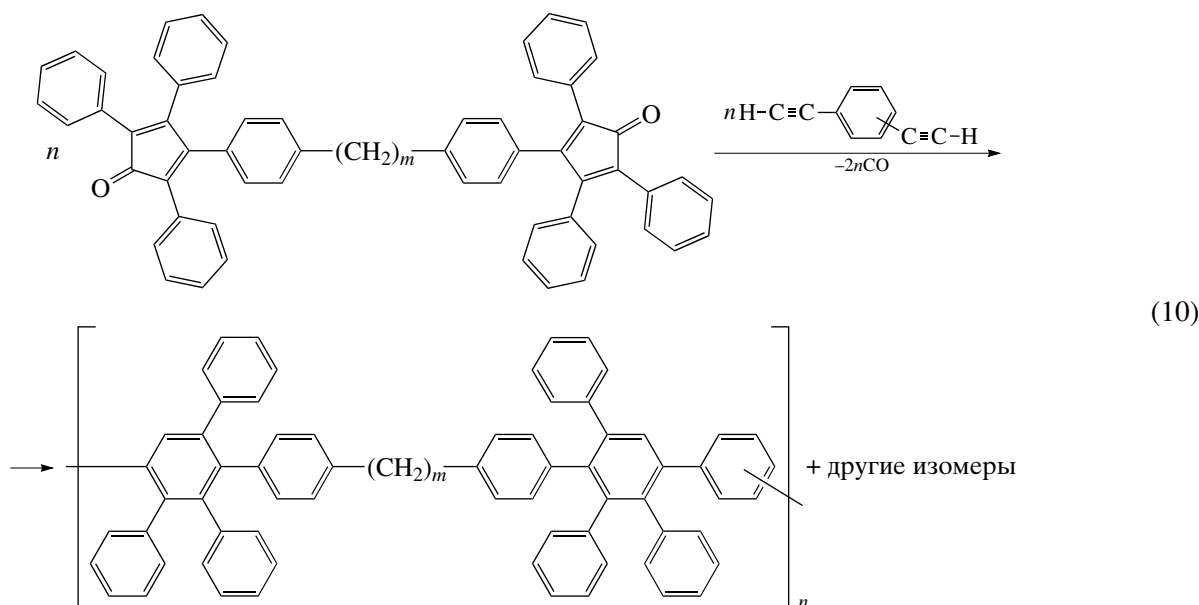
Таблица 2. Некоторые характеристики ВФПАФ общей формулы [17, 36]


-Ar-	m	$\eta_{\text{пр}}$ (толуол, 25°C), дл/г	Выход, %	$M_n \times 10^{-4}$	$T_{\text{дестр}}$, °C	
					азот	воздух
	3	0.36	79	46.5	470	520
	4	0.61	90	58.4	485	520
	6	0.71	98	45.1	485	470
	10	0.60	91	48.5	480	470
	14	0.48	83	31.3	465	430
	3	0.52	77	59.0	470	500
	4	0.59	91	42.6	485	515
	6	1.51	75	63.4	485	520
	10	1.30	96	50.5	480	475
	14	0.77	88	32.7	465	440

Высокофенилированные полиалкиленфенилены

Ряд полимеров с фрагментами ВФПФ, соединенных между собой алкиленовыми цепочками, был получен взаимодействием *m*- и *n*-ди-

этинилбензолов с ГФЦД, содержащими 3, 4, 6, 10 и 14 метиленовых групп [17, 35, 36]. Синтез полимеров был осуществлен следующим образом:



($m = 3, 4, 6, 10, 14$).

Все реакции синтеза высокофенилированных полиалкиленфениленов (**ВФПАФ**) проводили в запаянных ампулах при 225°C в течение 24 ч и при 250°C в течение 12 ч с использованием толуола в качестве растворителя.

В результате реакций были с высоким выходом (табл. 2) получены слегка окрашенные ВФПАФ, хорошо растворимые в органических растворителях; с увеличением метиленовых сегментов макромолекул растворимость полимеров улучшалась. Молекулярная масса ВФПАФ находилась в пределах 31 300–63 400 (табл. 2), а характеристическая вязкость – в интервале 0.36–1.51 дл/г.

Согласно данным РСА все полимеры аморфны. На кривых ДТА наблюдался ряд плохо разрешенных переходов. Температура переходов второго порядка уменьшалась с ростом длины метиленовых цепочек, а полимеры с *m*-фениленовыми циклами имели меньшую температуру перехода

по сравнению с полимерами, содержащими *n*-фениленовые группы.

Согласно данным динамического ТГА в азоте полимеры начинали разрушаться при 465–485°C. Некоторые полимеры были более термостойки на воздухе, чем в азоте (табл. 2), что, вероятно, связано с окислением метиленовых групп с образованием карбонильных групп.

Высокофенилированные полифениленоксиды и полифениленсульфиды

То обстоятельство, что введение электронодонорных групп в ГФЦД повышает их реакционную способность в реакции Дильса–Альдера, определило использование соответствующих *бис*-тетрациклонов в реакциях синтеза полимеров [35, 41]. Взаимодействие 3,3'-(окси-*n*-фенилен)-*бис*-(2,4,5-трифенилциклопентадиена) и 3,3'-(тиоокси-*n*-фенилен)-*бис*-(2,4,5-трифенилциклопентадиена) с 1,3- и 1,4-диэтинилбензолами было осуществлено в соответствии со схемой

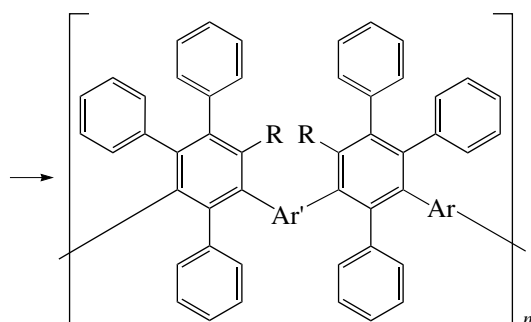
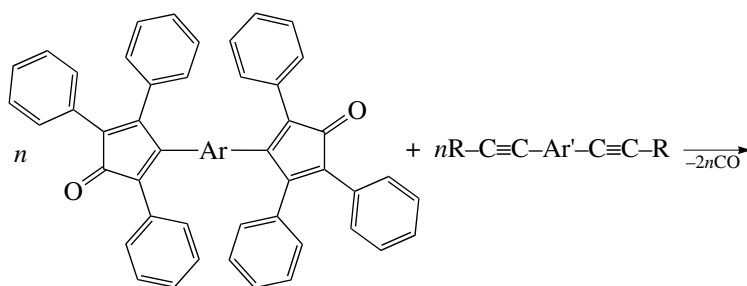
2.6×10^{-4} , 4.6×10^{-4} и 1.14×10^{-3} г/моль с соответственно. Параметры активации процессов, вычисленные из констант скоростей реакций, составляют $\Delta H = 52$ кДж/моль и $\Delta S = -48$ энтропийных единиц, что соответствует кинетическим характеристикам реакций Дильса–Альдера, которые имеют низкие значения ΔH и большие отрицательные значения ΔS [41].

Высокофенилированные полифениленоксиды и полифениленсульфиды, отдельные свойства которых приведены в табл. 3, мало отличаются от ВФПФ, – для них свойственны та же термостойкость и столь же хорошая растворимость в

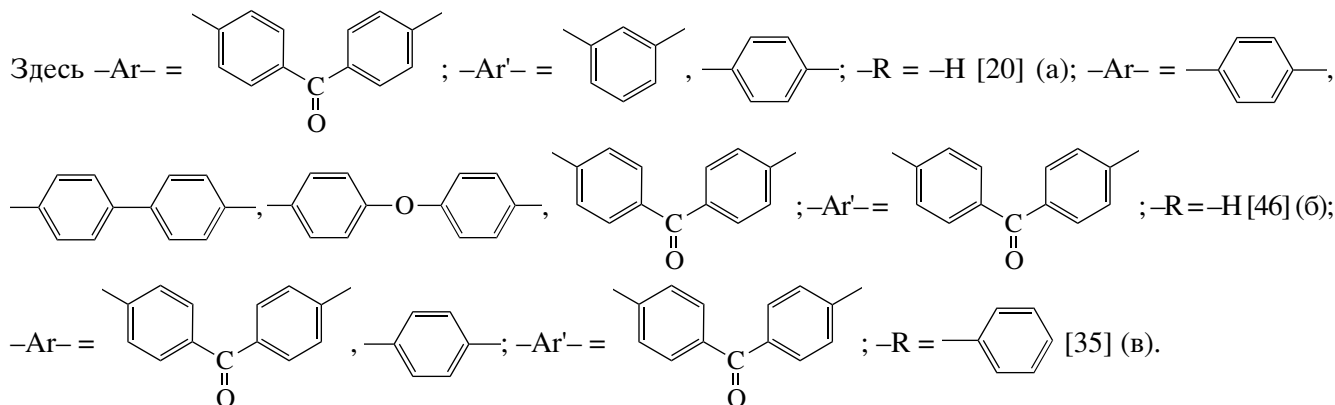
обычных органических растворителях. Кроме того, введение оксидных и сульфидных “мостиков” несомненно приводит к некоторому понижению теплостойкости полимеров.

Высокофенилированные полифениленкетоны

Высокофенилированные полифениленкетоны (**ВФПФК**) были получены на основе 3,3'-кетоди[*n*-фенилен-бис-(2,4,5-трифенилциклопентадиенона)] [20], 4,4'-диэтинилбензофенона [46] и 4,4'-ди(фенилэтинил)бензофенона [35] по схеме



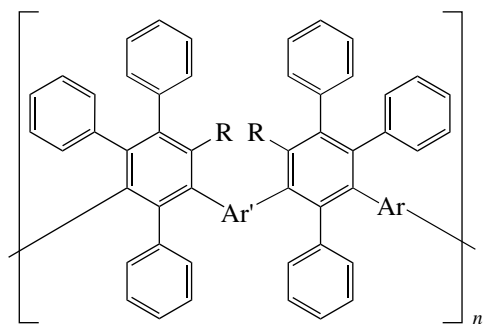
(12)



Синтез ВФПФК согласно схеме (12а) был осуществлен в открытом реакторе в кипящем 1,2,4-

трихлорбензоле в течение 40 ч в токе аргона [20]. Реакции протекали гомогенно и приводили к

Таблица 4. Некоторые характеристики ПФПФК общей формулы [20, 35, 46]



-Ar-	-Ar'-	R	$\eta_{\text{вр}}$ (м-крезол, 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-2}$ (ГПХ)	Температура, °C		Свойства пленок, 25°C	
					размягчения	10%-ной потери массы (воздух)	σ , МПа	ϵ , %
		H	0.82	592	306	635	80.4	8.3
		H	0.52	271	282	610	70.7	6.0
		H	0.88	692	340	600	79.8	16.5
		H	0.62	200	305	610	91.9	17.7
		H	0.73	309	258	598	76.7	7.5
		H	0.48	483	295	643	74.2	49.0
		C ₆ H ₅	0.44	243	365	565	-	-
		C ₆ H ₅	0.51	226	310	558	-	-

целевым полимерам, полностью растворимым в толуоле, хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМАА и N-метилпирролидоне (МП). Приведенная вязкость 0.5%-ных растворов полимеров равна 0.52 и 0.82 дл/г, а M_n полимеров (ГПХ) лежали в пределах $(271-692) \times 10^2$ (табл. 4).

Вязкостные характеристики полимеров на основе 1,4-диэтинилбензола значительно превышали соответствующие характеристики полимеров на основе 1,3-диэтинилбензола (табл. 4), что связано не только с большей ММ, но и с большей жесткостью их макромолекул.

Оба полимера показывают молекулярно-массовое распределение по Флори, т.е. некоторое увеличение полидисперсности по сравнению с наиболее вероятным, что может быть следствием образования в процессе синтеза макроциклов.

Растворимость и высокие молекулярные массы ВФПФК предопределили хорошие пленкообразующие свойства этих полимеров (табл. 4).

Температура стеклования полимеров составляла 306°C (полимер на основе 1,4-диэтинилбензола) и 282°C (полимер на основе 1,3-диэтинилбензола) (табл. 4). Согласно данным динамического ТГА, полимеры теряли 10% массы на воздухе при 610–635°C.

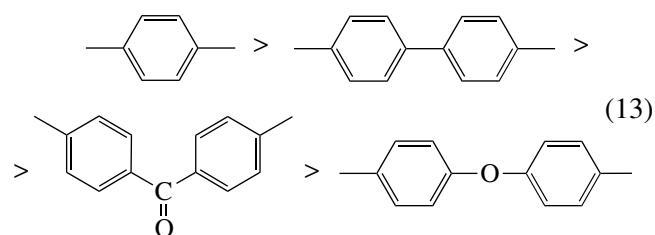
Синтез ВФПФК по схеме (12б) был проведен в 1,2,4-трихлорбензоле при 130–140°C в течение 7 ч [46], т.е. в значительно более мягких условиях, чем синтез на основе диэтинилариленов, свободных от электроноакцепторных групп [35–38]. Это согласуется с существующими представлениями об активации диенофилов, участвующих в реакции Дильса–Альдера, электроноакцепторными группами [9–11]. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с приведенной вязкостью 0.5%-ных растворов 0.48–0.88 дл/г (табл. 4), которой соответствовали $M_n = (200-692) \times 10^2$.

Подобно рассмотренным выше полимерам, ВФПФК на основе 4,4'-диэтинилбензофенона

растворимы в толуоле, ДМФА, ДМСО, МП и других растворителях.

Сочетание хорошей растворимости и высокой ММ полимеров предопределило возможность получения на их основе высококачественных пленок (табл. 4).

Температура стеклования ВФПФК, определенная термомеханическим методом, составляет 258–340°C; в зависимости от природы центральных фрагментов использованных ГФЦД они образуют ряд



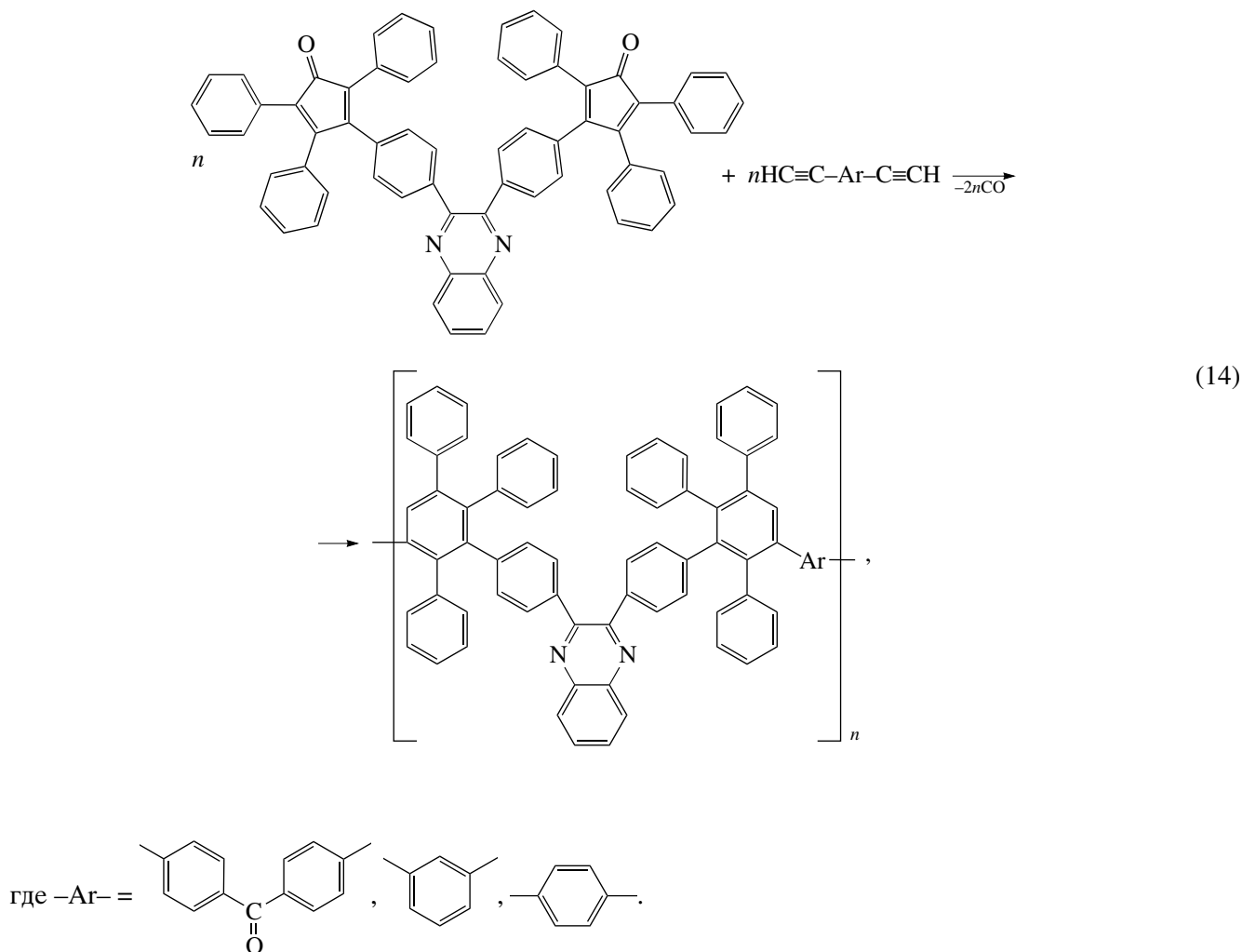
При нагревании на воздухе полимеры теряли 10% массы при 598–643°C, а в аргоне – при 630–658°C.

Синтез ВФПФК (схема 12в) был проведен в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле [35]; реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, растворимых в толуоле, ксилоле, хлороформе и других органических растворителях. Приведенная вязкость 0.5%-ных растворов полимеров составляла 0.44–0.51 дл/г, что соответствует $M_n = (226-243) \times 10^2$ (табл. 4).

Температура стеклования полимеров равна 310–365°C, а температура потери 10% массы при нагревании на воздухе – 558–565°C.

Высокофенилированные полифенилены, содержащие хиноксал-2,3-диильные фрагменты

Высокофенилированные полифенилены, содержащие хиноксал-2,3-диильные фрагменты, были получены взаимодействием хиноксал-2,3-ди[*n*-фенилен-бис-(2,4,5-трифенилциклопентадиенона)] с 1,3-диэтинилбензолом [20], 1,4-диэтинилбензолом [21] и 4,4'-диэтинилбензофеноном [46]:



По аналогии с описанным выше синтезом ВФПФК, получение этих полимеров было осуществлено в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле в течение 40 ч в токе аргона (при использовании 1,3- и 1,4-диэтинилбензолов) [21] и при 130–140°C в течение 7 ч (при использовании 4,4'-диэтинилбензофенона) [46]. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, отдельные характеристики которых представлены в табл. 5.

Сравнение свойств ВФПФ, содержащих хиноксал-2,3-диильные группы (табл. 5), со свойствами ВФПФК (табл. 4) свидетельствует о том, что первые обладают существенно меньшими вязкостными характеристиками и M_n , что может быть связано с меньшей реакционной способностью хиноксал-2,3-диилсодержащего ГФЦД. С

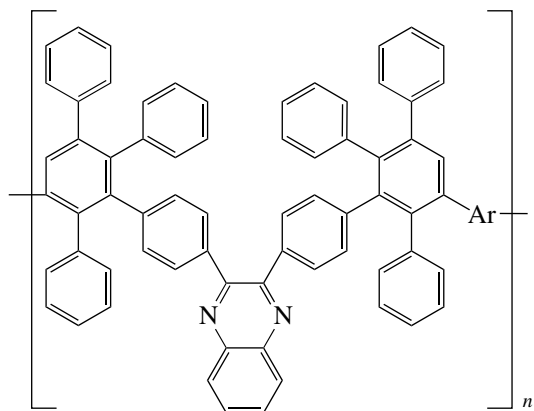
другой стороны, полимеры с хиноксал-2,3-диильными группами характеризуются более высокой температурой стеклования по сравнению с ВФПФК.

Подобно рассмотренным полимерам, содержащим высокофенилированные фениленовые группы, хиноксал-2,3-диилсодержащие полимеры легко растворимы в толуоле, хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМАА и МП. Несмотря на их растворимость, полимеры не являются хорошими пленкообразователями, что, вероятно, обусловлено их невысокой ММ.

*Высокофенилированные полифенилены,
содержащие имидные циклы*

Высокофенилированные полифенилены, содержащие имидные циклы и простые эфирные

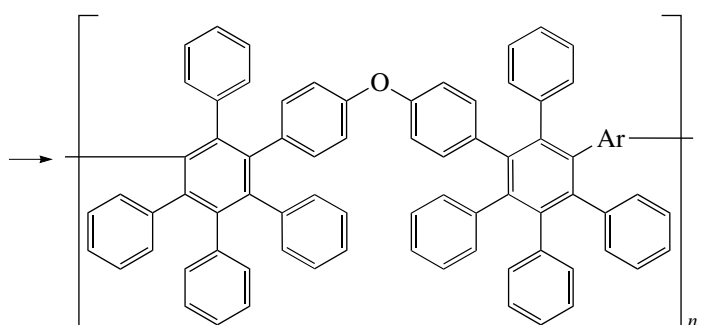
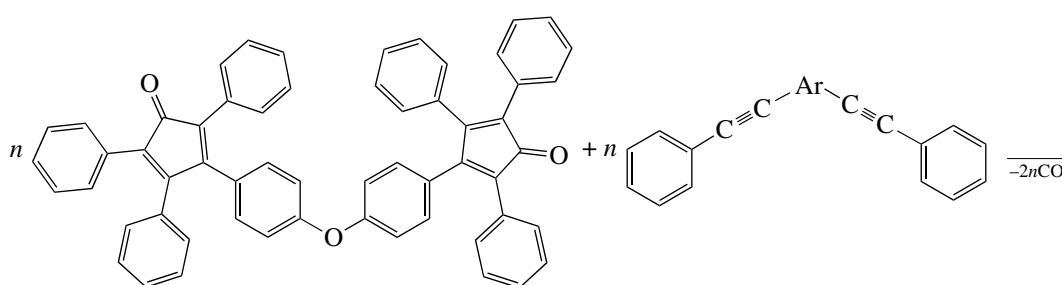
Таблица 5. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленов, содержащих хиноксал-2,3-ди-ильные группы и отвечающих общей формуле [20, 46]



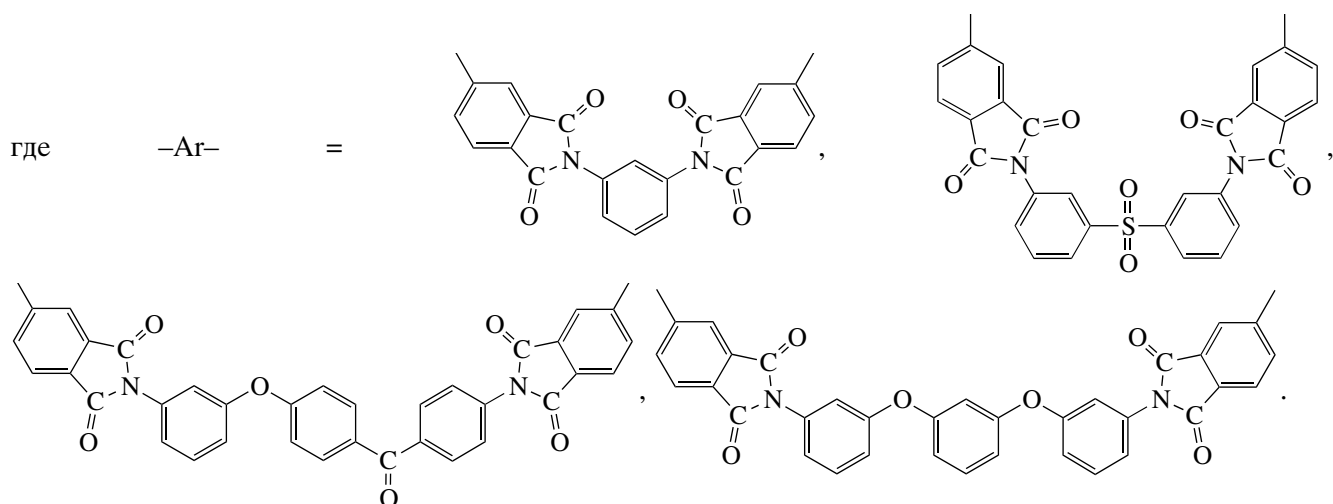
-Ar-	$\eta_{пр}$ (м-крезол, 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-2}$ (ГПХ)	Температура, °C	
			размягчения	10%-ной потери массы (воздух)
	0.19	73	315	625
	0.18	64	308	628
	0.29	80	301	630

связи, синтезированы взаимодействием 3,3'-окси-ди-(*n*-фенилен)-бис-(2,4,5-трифенилциклопента-

диенона) с рядом бис-(фенилэтинолен)ариленов с имидными циклами [33] следующим образом:



(15)

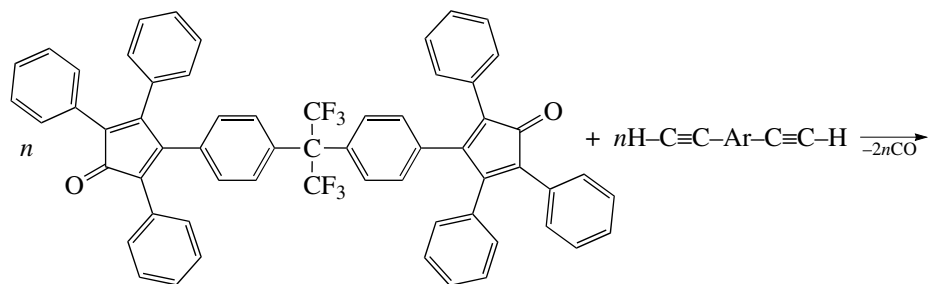


Синтез полимеров был осуществлен в кипящем α -хлорнафталине; реакции протекали гомогенно и приводили к полимерам, растворимым в хлороформе, ДМСО, МП и ДММА. Логарифмическая вязкость 0.5%-ных растворов полимеров в хлороформе составляла 0.43–1.08 дл/г (табл. 6), что позволило получить поливом из растворов в хлороформе прозрачные эластичные пленки. Температура стеклования полимеров составляет 260–334°C (табл. 6), причем между температурой стеклования и жесткостью макромолекул наблюдается четкая зависимость. В частности, температура стеклования наиболее жесткого полимера равна 334°C, а наименее жесткого 260°C. Температура 10%-ной потери массы для различных полимеров составляла 499–521°C на воздухе и 523–561°C в гелии (табл. 6).

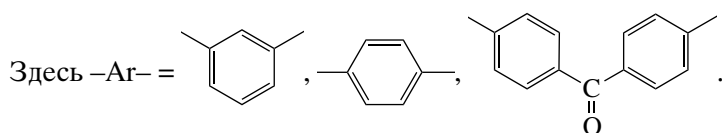
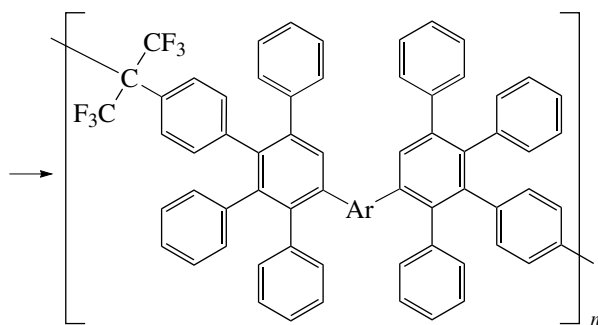
*Высокофенилированные полифенилены,
содержащие гексафторизопропилиденные
группы*

ВФПФ характеризуются большим свободным объемом, обусловленным наличием мно-

гочисленных фенильных заместителей и структурной изомерией. Эти факторы, как известно [47, 48], определяют пониженную диэлектрическую проницаемость полимерных систем. С целью достижения возможно меньшей диэлектрической проницаемости в ВФПФ были введены гексафторизопропилиденные группы [18, 46, 49], для чего было осуществлено взаимодействие 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-[2,4,5-трифенил-3-(*n*-фенилен)циклопентадиен-1-он]пропана [18] с 1,3-, 1,4-диэтилбензолом и 4,4'-диэтилнитробензофеноном [46]. Синтез ВФПФ, содержащих гексафторизопропилиденные группы, был проведен в



(16)



Реакции синтеза полимеров с применением *m*- и *n*-диэтинилбензолов осуществляли в кипящем 1,2,4-трихлорбензоле в течение 40 ч в токе аргона [18, 49], тогда как реакции с применением более реакционноспособного 4,4'-диэтинилбензофена проводили в том же растворителе, но при 130–140°C в течение 7 ч [46]. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию целевых продуктов, полностью растворимых в толуоле, хлороформе, ТГФ, ДМСО, ДМАА и МП.

Как видно из табл. 7, полимеры на основе 1,4-диэтинилбензола и 4,4'-диэтинилбензофена обладали M_n , достаточными для проявления пленкообразующих свойств. Температура стеклования

полимеров равна 280–290°C, а температуры, соответствующие 10%-ной потере массы, составляли 593–610°C в аргоне.

Изучение диэлектрических характеристик синтезированных полимеров показало, что введение гексафторизопропилиденовых групп способствует уменьшению диэлектрических постоянных на 0.2–0.3.

Высокофенилированные полифениленэтинилены

Высокофенилированные полифениленэтинилены (**ВФПФЭ**) были получены при ис-

Таблица 6. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленов, содержащих имидные циклы и отвечающих общей формуле [33]

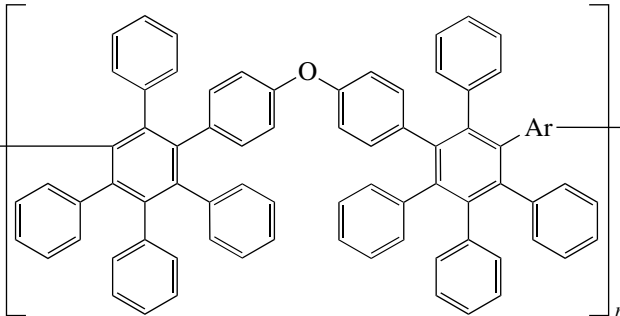
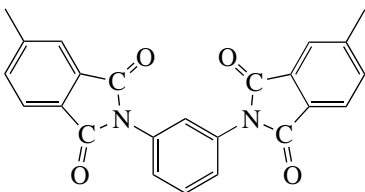
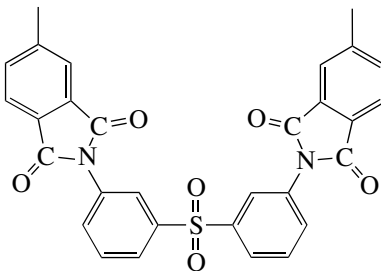
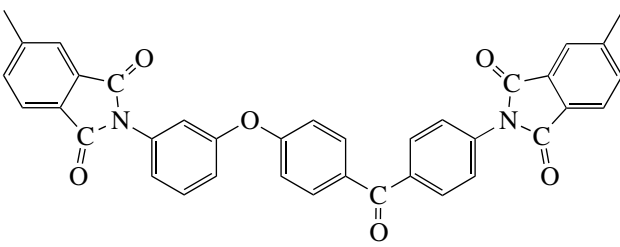
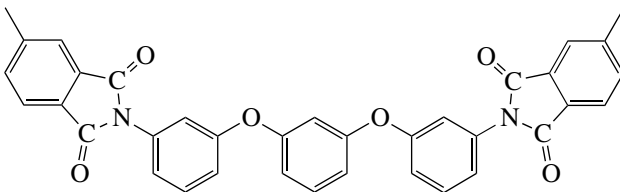
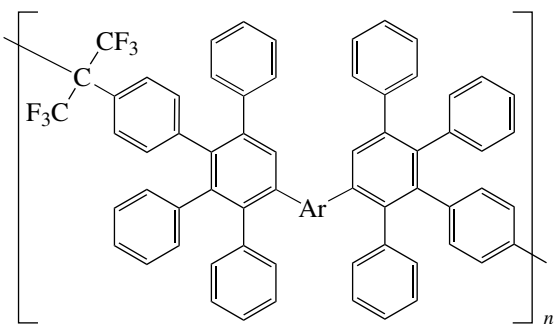
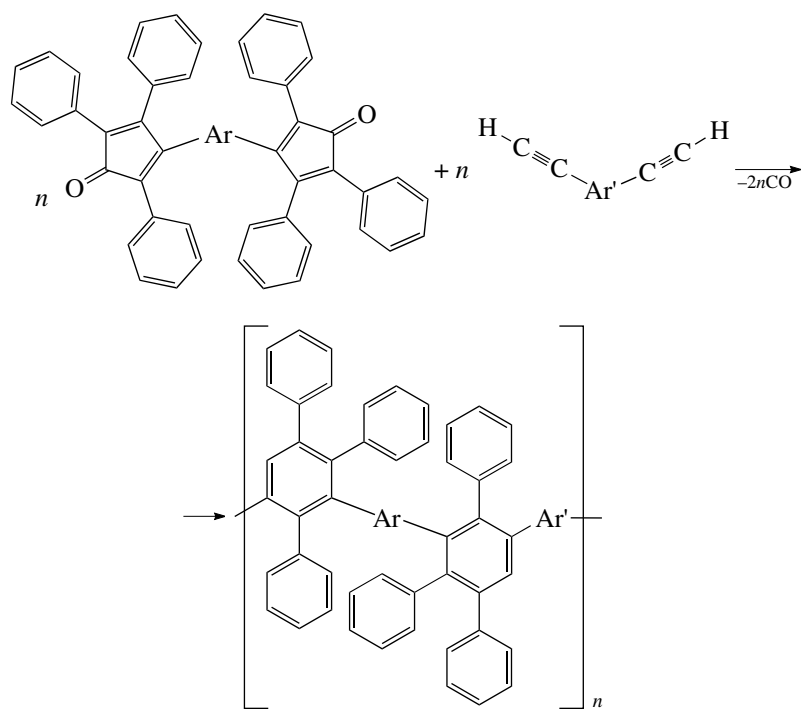
	$\eta_{\text{в.ог}}$ (CHCl ₃ , 25°C), дл/г	Температура, °C	
		стеклования	10%-ной потери массы (воздух)
	0.70	334	521
	0.43	297	520
	1.08	287	499
	0.57	260	513

Таблица 7. Некоторые характеристики ВФПФ, содержащих гексафторизопропилиденовые группы и отвечающих общей формуле [18, 46, 49]

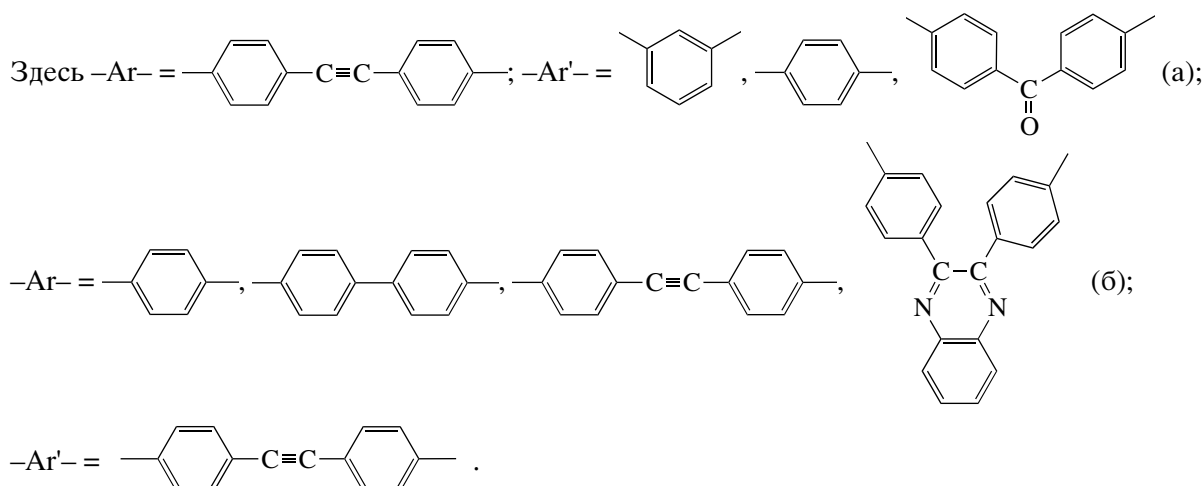


-Ar-	$\eta_{\text{пр}}$ (толуол, 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-2}$	Температура, °C		Свойства пленок при 25°C	
			размягчения	10%-ной потери массы (воздух)	σ , МПа	ϵ , %
	0.98	43.40	290	580	50.1	3.4
	0.57	10.80	280	578	-	-
	0.89	36.68	258	570	78.0	6.6

пользовании в качестве исходных соединений он-4-ил)толана [19, 50] или 4,4'-диэтинилтолана [19, 46]:



(17)



ВФПФЭ на основе 1,3- и 1,4-диэтинилбензола (схема (17)) синтезированы в 1,2,4-трихлорбензоле при повышении температуры от 120 до 220°C в течение 4 ч и последующем нагревании при 220°C в течение 40 ч. При быстром подъеме температуры наблюдалось образование геля, обусловленное, вероятно, реакциями “сшивания” по тройным связям $-\text{C}\equiv\text{C}-$ [51–54].

ВФПФЭ, синтезированные в оптимальных условиях, растворялись в апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, ДМАА, МП) и обладали умеренными вязкостными характеристиками (табл. 8). Полимеры с наибольшими вязкостными и молекулярно-массовыми характеристиками образуют пленки.

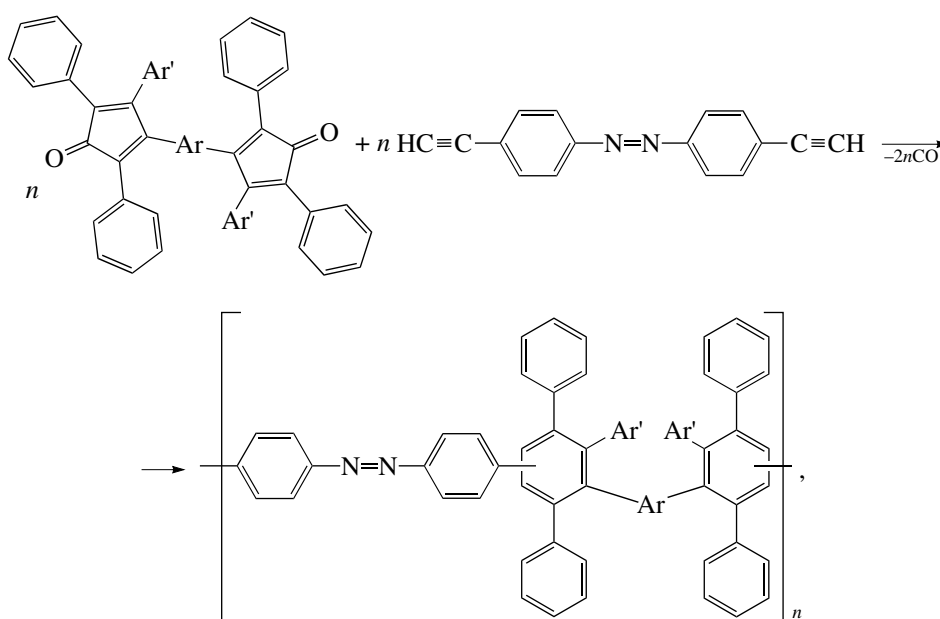
На кривых ДСК всех полимеров наблюдаются широкие экзотермы, достигающие максимума при 342–380°C, связанные, вероятно, с “сшиванием” полимеров за счет реакций тройных связей $-\text{C}\equiv\text{C}-$ [51–54].

Согласно данным термомеханического анализа и динамического ТГА, полимеры имеют температуру стеклования 318–345°C и теряют 10% массы на воздухе при 564–591°C (табл. 8).

Легко протекающие реакции синтеза ВФПФЭ можно рассматривать как новый метод синтеза полиарилэтинилэнов – полимеров с многообещающими электрооптическими свойствами [55–58].

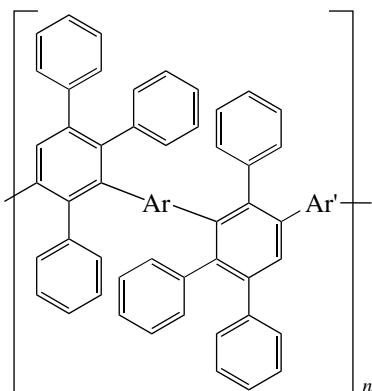
Высокофенилированные полифениленазобензолы

Высокофенилированные полифениленазобензолы получены взаимодействием 4,4'-диэтинилазобензола с различными бис-(триарилциклопентадиенонами) [31]:

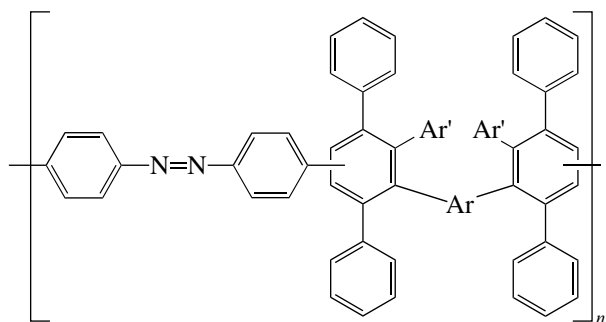


(18)

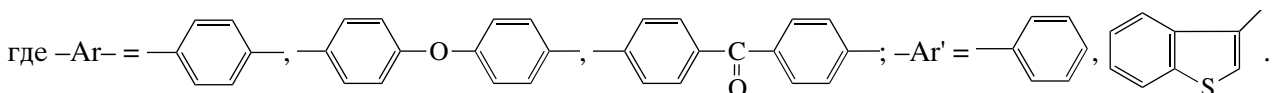
Таблица 8. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленэтиниленов общей формулы [19, 46, 50]



-Ar-	-Ar'-	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМФА, 25°C), дл/г	Температура, °C	
			размягчения	10%-ной потери массы (воздух)
		0.62	345	590
		0.41	328	570
		0.51	330	591
		0.91	340	564
		0.86	335	575
		0.41	318	569
		0.68	329	580

Таблица 9. Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленазобензолов общей формулы [31]

-Ar-	-Ar'-	$\eta_{\text{вп}}$ (м-крезол, 25°C), дл/г	Температура, °C		Механические свойства пленок при 25°C	
			размягчения	10%-ной потери массы (воздух)	σ , МПа	ϵ , %
		0.52	310	520	40	6
		0.71	275	500	50	5
		0.65	290	510	40	8
		0.60	300	490	45	8



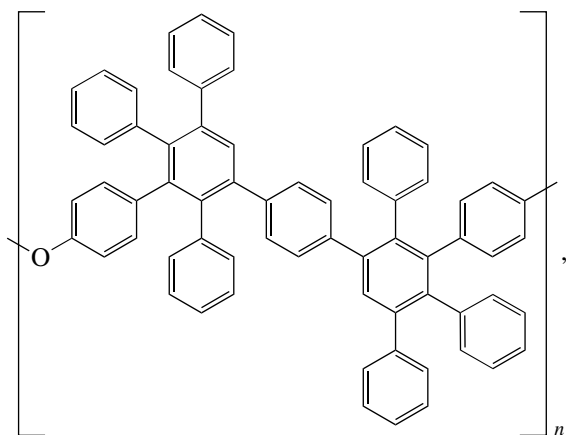
Полимеры синтезированы в 1,2,4-трихлорбензоле при 140°C в течение 10 ч. Все реакции протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров с выходом, близким к количественному.

Некоторые характеристики высокофенилированных полифениленазобензолов приведены в табл. 9. Подобно другим ВФПА, синтезированные полимеры хорошо растворяются при комнатной температуре в таких растворителях, как МП, ДМФА, ДМАА, ДМСО, м-крезол, хлороформ, метиленхлорид, толуол, n-ксилол.

Фотохромные свойства полученных полимеров зависят как от их структуры и вязкости, так и от межмолекулярного взаимодействия.

Применение высокофенилированных полиариленов

Наличие у высокофенилированных полиариленов таких свойств, как высокие термо- и теплоустойчивость, высокие ММ и растворимость в органических растворителях, определяют возможность их использования в качестве термостойких пленочных материалов; следует, однако, отметить, что пленки на основе высокофенилированного полифениленоксида

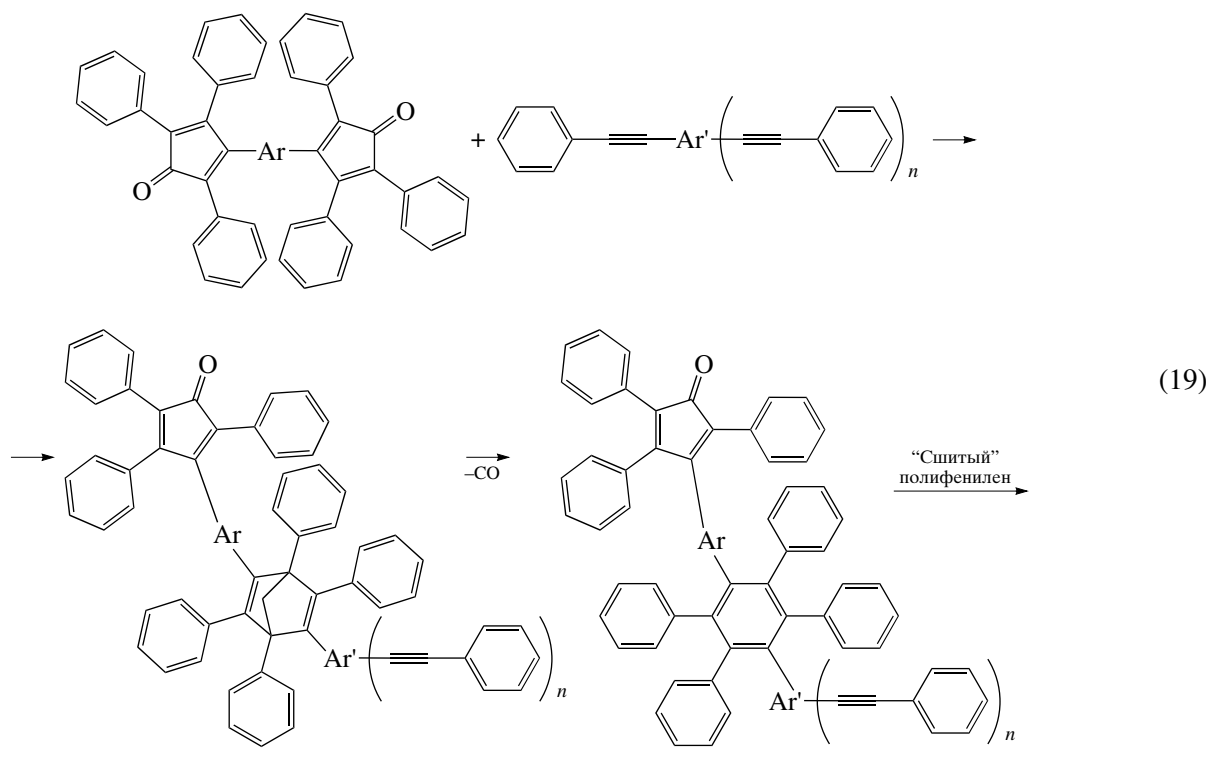


политые из бензола, были достаточно хрупкими [59].

Электрофизические свойства данного полимера в температурном интервале 23–280°C при частоте 100–100000 Гц представляются весьма интересными в силу сохранения фактора низких ди-

электрических потерь вплоть до очень высоких температур. Диэлектрические постоянные мало зависят от частоты при любой температуре и медленно изменяются с ростом температуры при постоянной частоте; высокофенилированный полифениленоксид является хорошим изолятором при комнатной температуре [59].

Высокофенилированные полиарилены имеют меньшие значения диэлектрических постоянных (2.65–3.00 при 0%-ной влажности) [46], чем типичные полиимиды [47, 48], что может быть обусловлено высоким свободным объемом, гидрофобностью высокофенилированных полиариленов и отсутствием или малым количеством в них полярных групп. Эти достоинства высокофенилированных полиариленов были использованы в рамках создания высококачественных диэлектрических материалов SILK, базирующихся на “сшитых” полифениленах [60, 61], синтезируемых согласно схеме



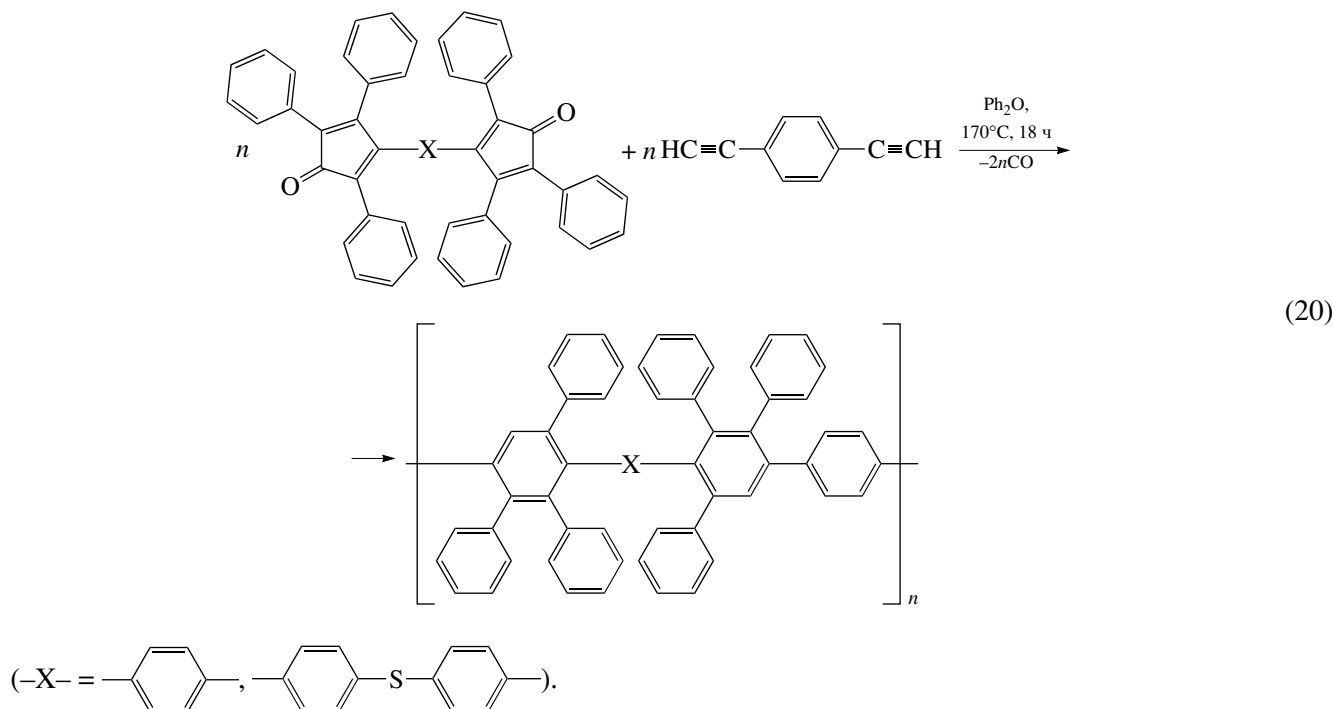
При получении высокофенилированных “сшитых” полиариленов из ГФЦД и ацетиленсодержащих мономеров, образующиеся вначале олигомеры растворимы в органических растворителях и могут быть переработаны; дальнейшие превращения их приводят к “сшитым” полимерам, обла-

дающим свойствами, необходимыми для межслойных диэлектриков [60, 61].

Высокофенилированные полиарилены являются перспективными для использования в качестве газоразделительных мембран [62]. В силу стерических факторов фенильные циклы прояв-

ляют тенденцию к ортогональной ориентации, что ведет к увеличению свободного объема полимера и повышению проницаемости мембран [63], а также к снижению сегментальной подвижности

и росту селективности. Высокофенилированные полиарилены, используемые для газоразделительных мембран, были получены следующим образом:



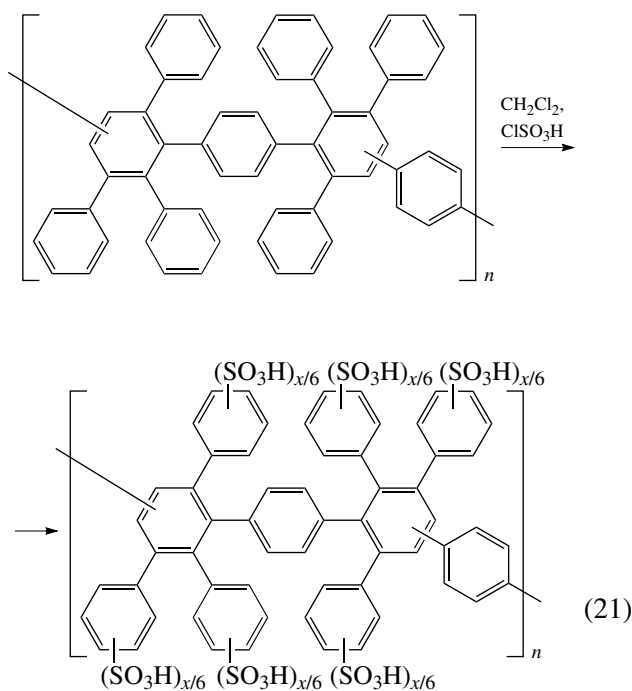
Исследования газоразделительных свойств мембран на таких объектах, как кислород, азот, метан, водород, двуокись углерода и гелий, показало, что простейший высокофенилированный полифенилен с $X = n\text{-C}_6\text{H}_4$ в схеме (20) характеризуется селективностью в паре $\text{O}_2 : \text{N}_2 = 4.1 : 1$ и проницаемостью $P_{\text{O}_2} = 1.9$ и $P_{\text{N}_2} = 0.47$ баррер.

Введение “мостиковых” (например, сульфидных) групп приводит к уменьшению плотности упаковки и увеличению свободного объема, что сопровождается уменьшением селективности ($\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1.1 : 1$) и увеличением проницаемости ($P_{\text{O}_2} = 2$ и $P_{\text{N}_2} = 7.2$ баррер).

Весьма многообещающим представляется применение функционализированных и в первую очередь сульфированных ВФПФ [64] в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов – материалов, привлечших в последние годы значительное внимание исследователей [65–70].

В рамках работы [64] сульфированный высокофенилированный полиарилен синтезирован

путем обработки соответствующего нефункционализированного полимера хлорсульфоновой кислотой в среде метиленхлорида:



В принципе сульфирование может привести к полимерам, содержащим шесть сульфокислотных групп, однако в реальности в зависимости от условий сульфирования образуются полимеры, содержащие 0.8–2.1 сульфокислотных групп на элементарное звено.

Высокомолекулярные ($M_n = (5.5–8.9) \times 10^4$; $M_w = (12.0–17.2) \times 10^4$) полимеры, растворимые в ДМАА и МП, были использованы для получения мембран с протонной проводимостью, равной 13–123 мС/см, обладающих высокими деформационно-прочностными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция Дильса–Альдера с использованием гексафенилзамещенных бисциклопентадиенов в качестве бисдиенов и диэтинильных ароматических соединений в качестве бисдиенофилов является эффективным методом синтеза высокофенилированных полиариленов, характеризующихся рядом привлекательных свойств. Реакция открывает возможность получения уникальных ароматических полимеров, обладающих высокими молекулярно-массовыми характеристиками, растворимостью в органических растворителях, выдающимися термическими характеристиками. Материалы на основе высокофенилированных полиариленов имеют низкую диэлектрическую проницаемость и представляют интерес для электроники и микроэлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cassidy P.E. // Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
2. Critchley J.P., Wright W.W. // Heat-Resistant Polymers. New York: Plenum Press, 1983.
3. Structure and Solubility Relationships in Polymers / Ed. by Harris F.W., Seymour R.R. New York: Academic, 1977.
4. Коршаков В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 459.
5. Harris F.W., Hsu S.L.C. // High Perform. Polym. 1989. V. 1. № 1. P. 3.
6. Hergenrother P.M. // J. Macromol. Sci. Revs. 1971. V. 6. № 1. P. 1.
7. Korshak V.V., Rusanov A.L., Tugushi D.S., Cherkasova G.M. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 6. P. 807.
8. Ogliaruso M.A., Romanelli M.G., Becker E.I. // Chem. Revs. 1965. V. 65. № 3. P. 261.
9. Fringuelli F., Taticchi A. // The Diels-Alder Reaction. Selected Practical Methods. New York: Wiley, 2002.
10. Kobayashi S., Jorgensen K.A. // Cycloaddition Reactions. Organic Synthesis. New York: Wiley, 2001.
11. Коновалов А.И., Киселев В.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 279.
12. Кронгауз Е.С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 59.
13. Ogliaruso M.A., Shadoff L.A., Becker E.I. // J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 2725.
14. Ogliaruso M.A., Becker E.I. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. P. 3354.
15. Wrasidlo W.J., Augl J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1969. V. 7. № 7. P. 519.
16. Русанов А.Л., Кеушов М.А., Кеушова С.В., Петровский П.В., Щеголихин А.Н., Кириллов А.А., Куреев В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. № 2. С. 318.
17. Stille J.K., Rakutis R.O., Mukamal H., Harris F.W. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 5. P. 431.
18. Русанов А.Л., Кеушов М.А., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Хохлов А.Р., Благодатских И.В., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 404.
19. Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. № 2. P. 153.
20. Русанов А.Л., Кеушов М.Л., Беломоина Н.М., Щеголихин А.Н., Петровский П.В., Кеушова С.В., Благодатских И.В., Микитаев А.К. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 902.
21. Hay A.S. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. P. 637.
22. Sonogashira K., Tohda Y., Hagiwara N. // Tetrahedron Lett. 1975. V. 16. № 50. P. 4467.
23. Takanashi S., Sonogashira K., Yagiwara N. // Synthesys. 1980. V. 8. P. 627.
24. Austin W.B., Bilow N., Kellagham W.J., Law K.S.Y. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 2280.
25. Royles B.J.L., Smith D.M. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1994. № 4. P. 355.

26. Heck R.F. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 2323.
27. Neenan T.X., Whitesides G.W. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 2489.
28. Pocard N.L., Alsmeyer D.C., McCreery R.L., Neenan T.X., Callstrom M.R. // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. P. 771.
29. Hutton H.D., Huang W., Alsmeyer D.C., Kometani J., McCreery R.L., Neenan T.X., Callstrom M.R. // J. Mater. Chem. 1993. V. 5. P. 1110.
30. Kwock E.W., Baird Jr.T., Miller T.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2935.
31. Кеитов М.Л., Вендиктова О.В., Барачевский В.А., Васнев В.А., Петровский П.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 288.
32. Reinhardt B.A., Arnold F.E., Tsai T.T. // New Monomers and Polymers / Ed. by Culbertson B.W., Pittman C.U. New York: Plenum Press, 1983. P. 41.
33. Mehta R.M., Bass R.G. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1995. V. 36. № 1. P. 505.
34. Ried W., Freitag D. // Naturwissenschaften. 1966. V. 53. P. 505.
35. Кеитов М.Л., Русанов А.Л., Кеитова С.В., Петровский П.В., Меньшов В.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 20.
36. Mukamal H., Stille J.K., Harris F.W., Rakutis R.O. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1967. V. 8. № 1. P. 496.
37. Mukamal H., Stille J.K., Harris F.W. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 11. P. 2721.
38. Stille J.K., Noren G.K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1969. V. 7. № 7. P. 525.
39. Stille J.K., Gilliams Y. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 4. P. 515.
40. Ried W., Freitag D. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1968. V. 7. № 11. P. 835.
41. Stille J.K., Noren G.K. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 1. P. 49.
42. Shifrina Z.B., Averina M.S., Rusanov A.L., Wagner M., Mullen K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3523.
43. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова Н.А., Аверина М.С., Кеитов М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 248.
44. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Аверина М.С., Кеитов М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 297.
45. Цветков Н.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Кузьмина О.А., Шифрина З.Б., Русанов А.Л., Аверина М.С., Булычева Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1695.
46. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Кеитова С.В., Петровский П.В., Кундина Ю.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 11. С. 1931.
47. Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 8. С. 760.
48. Maier G. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 3.
49. Rusanov A.L., Keshtov M.L., Belomoina N.M., Askadskii A.A., Shchegolikhin A.N. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 2. P. 794.
50. Русанов А.Л., Кеитов М.Л., Беломоина Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 399.
51. Gao Ch., Paventi M., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 3. P. 413.
52. Jayaraman S., Srinivasan R., McGrath J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 10. P. 1551.
53. Delfort B., Lucotte G., Cormier L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 9. P. 2451.
54. Lindley P.M., Reinhardt B.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 7. P. 1061.
55. Giesa R. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 36. № 4. P. 631.
56. Weder Ch., Wrighton M.S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 15. P. 5157.
57. Steiger D., Smith P., Weder Ch. // Macromol. Rapid Commun. 1997. V. 18. P. 643.
58. Weder Ch., Sarwa C., Montali A., Bastiaansen C., Smith P. // Science. 1998. V. 279. № 5349. P. 835.
59. Stille J.K. // Makromol. Chem. 1972. B. 154. S. 49.
60. Godschalx J.P., Romer D.R., So Y.H., Lysenko Z., Mills M.E., Buske G.R., Townsend III P.H., Smith Jr.D.W., Martin S.J., DeVries R.A. Pat. 5965679 USA. 1999.

61. *Martin S.J., Godschalk J.P., Mills M.E., Shaffer E.O., Townsend P.H.* // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. № 23. P. 1769.
62. *Fujimoto Cy.H., Loy D.A., Wheeler D.R., Jamison G.M., Cornelius C.J.* // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 2002. V. 43. № 2. P. 1376.
63. *Park J.Y., Paul D.R.* // *J. Membr. Sci.* 1997. V. 125. № 1. P. 23.
64. *Fujimoto Cy.H., Hickner M.A., Cornelius C.J., Loy D.A.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 12. P. 5010.
65. *Kerres J.A.* // *J. Membr. Sci.* 2001. V. 185. № 1. P. 3.
66. *Jannasch P.* // *Curr. Opin. Coll., Interface Sci.* 2003. V. 8. № 1. P. 96.
67. *Hickner A.M., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
68. *Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kostoglodov P.V., Mullen K., Klapper M.* // *Adv. Polym. Sci.* 2005. V. 179. P. 83.
69. *Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д.Ю., Русанов А.Л.* // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. 50. № 6. С. 95.
70. *Добровольский Ю.А., Jannasch P., Lafitte B., Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю.* // *Электрoхимия.* 2007. Т. 43. № 5. С. 515.

Highly Phenylated Polyarylenes: Synthesis, Properties, and Applications

A. L. Rusanov^a, D. Yu. Likhachev^b, N. V. Kostoglodov^c, and N. M. Belomoina^a

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^b *Materials Research Institute, National Autonomous University of Mexico,
University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico*

^c *United Research and Development Centre,
Leninskii pr. 55/1, str. 2, Moscow, 119333 Russia
e-mail: alrus@ineos.ac.ru*

Abstract—The syntheses of highly phenylated polyarylenes (polyphenylenes, polyalkylenephenylenes, poly(phenylene oxides), poly(phenylene sulfides), poly(phenylene ketones), and poly(phenylene ethynylenes)) based on the interaction of hexaphenyl-substituted bis(cyclopentadienes) of the appropriate structure with diethynylarylenes via the Diels–Alder reaction are considered. Alternating polymers containing no less than six phenyl substituents per repeating unit and characterized by the isomerism of backbone chains combine unique solubility in common organic solvents with excellent thermal characteristics. Highly phenylated polyarylenes are of interest as materials for electronics, microelectronics, membrane techniques, and fuel cells.

УДК 541.64:539.199

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ И ПСЕВДОМАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ ЗОЛЕЙ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ¹

© 2008 г. О. Е. Литманович

Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Проанализированы и обобщены результаты экспериментального и теоретического исследования механизма влияния макромолекул на формирование металлической фазы в процессе восстановления ионов металла в растворе полимера и на агрегативную устойчивость полученных золей с узким распределением по размерам наночастиц металла и малым средним размером. Показано, что в силу кооперативности, обратимости и избирательности нековалентных взаимодействий достаточно длинных макромолекул с наночастицами дисперсную фазу таких золей можно рассматривать как комплекс макромолекула–наночастица, который образуется при достижении определенного размера частицы и в котором ее рост прекращается, а сам процесс синтеза золя – как псевдоматричный. Теоретическая модель псевдоматричного процесса формирования металлической фазы в растворе полимера, адекватная экспериментальным данным, позволяет предложить пути направленного регулирования условий синтеза золей полимер-металлических наноконкомпозитов с заданными размерными характеристиками наночастиц и управления агрегативной устойчивостью золей.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что золи металлов можно получить в результате конденсации (кристаллизации) металлической фазы при восстановлении простых или комплексных соединений металлов в растворах в присутствии стабилизаторов (ПАВ, полимеров). Дисперсная фаза золей, полученных в растворе полимера, является по сути наноконкомпозитом полимер–металл, включающим наночастицы металла и макромолекулы, которые образуют защитные экраны вокруг частиц в процессе их роста [1]. Свойства таких золей (в частности, каталитическая активность и селективность [2–4]) сильно зависят от природы полимера и металла, от размера частиц, а длительная агрегативная устойчивость стабилизированного лиофобного золя зависит, как известно, от того, насколько узким является распределение частиц по размерам: чем уже распределение, тем меньше роль процессов молекулярного переноса ве-

щества дисперсной фазы от мелких частиц к более крупным через раствор и продолжительнее период агрегативной устойчивости золя [5].

Однако образование устойчивого золя с узким распределением металлических наночастиц по размерам и малым средним размером (не более 20 нм в диаметре при сферической форме частиц) возможно только при соблюдении ряда определенных условий [6–8]. До недавнего времени такие золи, стабилизированные полимерами, удавалось получить в основном в случае благородных металлов, металлов платиновой группы и меди при восстановлении в полимерных растворах (водных, водно-спиртовых, органических) [1–4, 9].

Очевидно, что поиск подходов, которые позволили бы контролировать размерные характеристики наноструктур в процессах их синтеза, является одной из основных проблем развития передовых нанотехнологий. Не менее важная проблема – сохранение устойчивости этих характеристик в процессах функционирования наноконкомпозитов или при их хранении. Между тем, задачи получения золя металла с определенными размерными характеристиками и сохранения их устойчивости до недавнего времени решались ис-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32025) и ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)” (код проекта РНП.2.1.1.4914).

E-mail: lit@chem.madi.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

ключительно эмпирическим путем, т.е. подходящей научной базы для решения данных ключевых проблем не существовало.

Цель настоящего обзора – анализ работ, в которых экспериментально и теоретически исследован механизм влияния макромолекул на процесс формирования новой (металлической) фазы при восстановлении ионов металла в разбавленных растворах полимеров и на поведение готовых зольей, выявлены общие закономерности взаимодействий макромолекул с наночастицами (в том числе металлическими) и заложена научная основа контролируемого синтеза зольей полимер-металлических нанокомпозитов и управления их устойчивостью. Будут рассмотрены результаты восстановления ионов металла в водных, водно-солевых и водно-спиртовых растворах полимеров при разной температуре [1, 2, 7, 10, 11] с использованием полимеров различной природы (неионогенные и полиэлектролиты) и с разным гидрофильно-гидрофобным балансом полимерной цепи [7, 12, 13].

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГРАНИЦЫ КОЛЛОИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛА–ВОДНЫЙ РАСТВОР ЕГО СОЛИ

Возможность получения металла в высокодисперсном состоянии, если в реакционной среде при синтезе металла присутствуют стабилизаторы, связана с влиянием адсорбционного связывания молекул-стабилизаторов с растущими частицами на строение границы металл–раствор и снижением работы образования единицы площади поверхности раздела фаз σ_{sl} . Это косвенно указывает на достаточно высокую скорость установления фазовых равновесий на границе частица–раствор и на применимость равновесных характеристик при описании строения этой границы в процессе уменьшения концентрации потенциалопределяющих ионов (при восстановлении простых солей их роль играют в основном катионы восстанавливаемого металла). Считается, что к частицам твердой фазы (в частности, металлической) размером порядка нескольких нанометров уже применимо понятие фазовой границы [14], хотя экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии кристаллической структуры металла в частицах с поперечным размером менее 10 нм и сферической форме таких частиц, если они образуются при восстановлении в растворе [1, 12].

Дифференциальная форма зависимости σ_{sl} от состава раствора и электродного потенциала металла E_m выражается классическим уравнением Фрумкина [15–17]

$$d\sigma_{sl} = -qdE_m - RT \sum \Gamma_i d \ln(a_i), \quad (1)$$

где q – плотность поверхностного заряда металлической обкладки двойного электрического слоя, Γ_i – поверхностный избыток (гиббсовская адсорбция, моль/м²) адсорбционно-активных ионов и молекул сорта i , a_i – активность ионов или молекул сорта i (в разбавленных растворах – концентрация). Это уравнение учитывает влияние кулоновской (неспецифической) адсорбции потенциалопределяющих ионов металла на неполяризуемом (металл в растворе своей соли) или идеально поляризуемом металлическом электроде (металл в растворе посторонней нейтральной соли) и адсорбции поверхностно-активных добавок (специфической адсорбции) на строение двойного электрического слоя на межфазной границе.

В интегральной форме зависимость σ_{sl} от E_m должна представлять собой кривую с максимумом при потенциале нулевого заряда, подобную электрокапиллярным кривым [15, 18]. Данная зависимость показывает, что отклонение реального электродного потенциала E_m от потенциала нулевого заряда (обозначим его через E_0) в ту или иную сторону определяет наличие и знак поверхностного заряда на металле и в случае формирования металлической фазы в растворе простой соли данного металла должно быть связано с направлением перехода потенциалопределяющих ионов при установлении электрохимического равновесия на границе металл–раствор соли. Концентрация потенциалопределяющих ионов металла, при которой установление электрохимического равновесия не сопровождается переходом этих ионов из одной фазы в другую, называется концентрацией нулевого заряда; она соответствует $E_m = E_0$.

В случае реакции восстановления металла в растворе его соли величина и знак разности ($E_m - E_0$) могут изменяться по ходу реакции при изменении текущей концентрации потенциалопределяющих ионов металла (в случае использования комплексных солей металлов потенциалопределяю-

циями могут быть также ионы H^+ или OH^-) и при изменении размера частиц металлической фазы.

Известно, что реакция восстановления металла в растворе его соли характеризуется коротким индукционным периодом, стадией ускорения и замедления конверсии ионов металла. Период индукции соответствует образованию устойчивых “закритических” зародышей новой фазы, масса которых не превышает 3–5% общей массы металла [19, 20]. Ускорение связано с переходом реакции в гетерогенный режим из-за более низкой энергии активации восстановления ионов металла на поверхности образовавшихся зародышей [20], но ранняя коагуляция (агрегация) частиц металла в отсутствие стабилизаторов приводит к уменьшению скорости реакции.

Логично полагать, что такой кинетике конверсии потенциалопределяющих ионов в реакции восстановления металла отвечают определенные изменения строения границы раздела фаз металл–раствор, связанные с изменением концентрации ионов металла не только в растворе, но и на поверхности образовавшихся зародышей. Очевидно, что переходу реакции в гетерогенный режим роста зародышей способствует положительная гиббсовская адсорбция потенциалопределяющих ионов металла ($\Gamma > 0$) на поверхности металлических зародышей и соответствующий заряд металлической поверхности (который положителен в случае восстановления из простых солей металлов). Быстрая и ранняя коагуляция металла при восстановлении в отсутствие стабилизаторов происходит, по-видимому, когда отсутствует зарядовая стабилизация частиц металла (отсутствует ионный двойной электрический слой, $\Gamma = 0$, $q = 0$), т.е. при $E_m = E_0$ металлической поверхности частиц.

Концентрация потенциалопределяющих ионов восстанавливаемого металла, при которой $E_m = E_0$ (концентрация нулевого заряда металлической поверхности, обозначаемая как c_0), зависит от радиуса кривизны поверхности раздела фаз, т.е. от размера частиц твердой фазы. Эту зависимость в рамках капельной модели конденсации новой фазы можно выразить уравнением [5, 21]

$$\ln c_0(r) = \ln c_0 + (2\sigma_{sl}V_m/rRT), \quad (2)$$

где $c_0(r)$ и c_0 – концентрация нулевого заряда для потенциалопределяющих ионов вблизи искрив-

ленной и плоской поверхности соответственно (аналог такого “нулевого” раствора – насыщенный раствор не растворимых в воде солей или гидроксидов, не содержащий избытка ни одного из потенциалопределяющих ионов [21]), V_m – мольный объем вещества твердой фазы, который для очень малых частиц металлов больше, чем для массивного металла [22].

Видно, что чем больше дисперсность твердой (металлической) фазы, тем значительнее превышение $c_0(r)$ над c_0 при прочих равных условиях. Концентрации нулевого заряда, при которых электродный потенциал массивного металла в водном растворе его соли совпадает с E_0 металла, очень малы (менее 10^{-7} моль/л [15]) и могут быть определены только опытным путем. В то же время для частиц металла нанометрового размера концентрация нулевого заряда может быть сравнима по величине с реально используемыми для получения дисперсий и золей металлов концентрациями их солей.

Сами значения потенциала нулевого заряда металлов E_0 , измеренные в водных растворах фонового электролита (идеально поляризуемые электроды) относительно нормального водородного электрода, для большинства металлов (за исключением золота и меди) отрицательны и лежат в интервале $-0.70 \dots -0.15$ В (для меди $+0.09$ В, для золота $0.19-0.47$ В в зависимости от кристаллографической грани) [15, 16]. Кроме того, показано [23], что электродные потенциалы для малых (нанометровых) частиц металла E_m должны быть значительно меньше, чем для массивного металла в аналогичных условиях, т.е. металл в малых частицах гораздо более активен как восстановитель.

В силу этих причин E_m для образующихся в ходе реакции малых частиц может оказаться как выше E_0 металла, так и ниже. Знак разности ($E_m - E_0$) определяет знак заряда металлической поверхности частиц. Для малых частиц металла в растворе его соли с текущей концентрацией потенциалопределяющих ионов c и в отсутствие адсорбционно-активных добавок эту разность в соответствии с уравнением Нернста можно представить в виде

$$E_m - E_0 = (RT/zF)\ln[c/c_0(r)] \quad (3)$$

При $E_m > E_0$ поверхность металлических частиц заряжается положительно из-за положительной гиббсовской адсорбции катионов металла, если они являются потенциалопределяющими (как, например, в случае простых солей). Этому случаю соответствует $\Gamma_+ > 0$, поскольку $q = \Gamma_+ zF$ (z – зарядовое число катиона, F – число Фарадея). Из уравнений (2) и (3) видно, что для получения положительно заряженной поверхности малых частиц необходимо выполнение условия $c > c_0(r) \gg c_0$, т.е. текущая концентрация ионов металла должна превышать концентрацию нулевого заряда частиц определенного размера (и тем более – концентрацию нулевого заряда массивной плоской поверхности металла). Чем меньше размер частиц, тем выше концентрация нулевого заряда в отношении таких частиц (уравнение (2)) и больше вероятность изменения знака разности ($E_m - E_0$) на противоположный при данной концентрации c потенциалопределяющих ионов и появления отрицательного заряда на поверхности частиц металла ($q < 0$).

Из уравнения (3) следует также, что появление положительного поверхностного заряда на малых частицах металла ($q > 0$) должно быть характерно для металлов с низкими (отрицательными) значениями E_0 (в частности, серебра) и(или) в присутствии стабилизаторов, которые смещают потенциал нулевого заряда металла в сторону меньших значений по сравнению с E_0 в растворе фонового электролита [15]. Согласно теории электрокапиллярных явлений [15, 18], к такому эффекту в водных растворах должна приводить специфическая (некулоновская) адсорбция на поверхности металлических частиц некоторых неорганических анионов, которые легко дегидратируются вблизи поверхности и могут подойти к ней на более близкое расстояние, чем при действии только кулоновских сил (например, для анионов Br^- , I^- , SCN^- , HS^- это обнаружено экспериментально на ртутном электроде [15]). Аналогичное направление смещения E_0 должно наблюдаться, по-видимому, при адсорбции анионных ПАВ или при связывании частиц металла с полианионами, поскольку при этом на периферию дипольного двойного электрического слоя вытесняются из приповерхностного слоя раствора анионы соли металла, которые частично компенсировали положительный заряд металлической поверхности. В данном случае при достаточно

большой величине адсорбции (степени заполнения поверхности адсорбционными контактами) суммарный заряд частицы золь на границе со средой может измениться на противоположный, т.е. стать отрицательным.

Если концентрация ионов металла лежит между значениями концентрации нулевого заряда для плоской и сильно искривленной поверхности (малые частицы металла), т.е. $c_0(r) > c \gg c_0$, то (уравнения (2) и (3)) поверхность частиц будет заряжаться отрицательно ($q < 0$) из-за отрицательной гиббсовской адсорбции потенциалопределяющих катионов при образовании двойного электрического слоя ($\Gamma_+ < 0$), т.е. выхода части катионов металла из металла в раствор и образования положительной обкладки ионного двойного электрического слоя вблизи поверхности металла в растворе. Тогда $E_m < E_0$ (уравнение (3)).

Появлению отрицательного заряда на поверхности малых частиц металла способствуют также относительно большие значения потенциала нулевого заряда металла (особенно положительные, как для меди, золота [16, 18]) и(или) присутствие в реакционной среде добавок, увеличивающих потенциал нулевого заряда. Среди низкомолекулярных веществ подобным образом действуют водорастворимые спирты, амиды, в присутствии которых смещение E_0 в сторону повышения установлено экспериментально [15]. Аналогичный эффект должен наблюдаться при адсорбции катионных ПАВ и при связывании малых частиц металла с поликатионами вследствие вытеснения одноименно заряженных потенциалопределяющих катионов металла из приповерхностного слоя (где они образовывали положительную обкладку ионного двойного электрического слоя) на периферию дипольного двойного электрического слоя. Это приводит к увеличению отрицательного заряда поверхности металла, но при большой величине адсорбции добавки знак заряда частицы золь может измениться на положительный (в случае адсорбции катионных ПАВ, поликатионов).

Таким образом, в зависимости от природы восстанавливаемого металла при реально используемых для получения золь металлов концентрациях восстанавливаемых ионов (10^{-5} – 10^{-2} моль/л) и при их дальнейшем уменьшении в ходе реакции образования металлической фазы частицы ме-

Таблица 1. Влияние природы полимера, металла и температуры формирования металлической фазы в водной среде на критическую ММ полимера и характеристики устойчивого золя

Металл	Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	$M_{cr} \times 10^{-4}$	$D_{av}^* \pm 0.5, \text{ нм (при } M \geq M_{cr})$	Время до разрушения, сутки
Cu	ПВП	6	0.8	5.6	40
		20	2.0	7.4	20–22
		30	6.0	8.4	13–15
Ni	ПВП	20	1.1	4–7*	18–20
	»	40	6.0	10–15*	10
	ПЭО	20	2.0	10–15*	5–6

* Особенностью никеля, полученного в водном растворе полимера, является флокуляция частиц золя, поэтому размер частиц металла можно оценить только на периферии флокула.

талла могут не обладать избыточным поверхностным зарядом либо нести заряд того или иного знака, причем природа молекул или ионов, стабилизирующих малые частицы металла в реакционной среде, отчасти предопределяет знак поверхностного заряда металлических частиц и знак общего заряда частиц золя.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРИНЦИПИАЛЬНУЮ ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЯ МЕТАЛЛА С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ И ДЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К АГРЕГАЦИИ И ОКИСЛЕНИЮ МЕТАЛЛА

К таким факторам относятся длина цепей полимера, в растворе которого образуется золь металла; соотношение концентрации макромолекул и наночастиц; гидрофильно-гидрофобный баланс цепей полимера при синтезе золь в водной среде и термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру.

Влияние молекулярной массы полимера

На примере восстановления ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в водных растворах поли-N-винилпирролидона (ПВП) и ионов Ni^{2+} в растворах ПЭО с разной ММ в интервале 10^3 –(3.6×10^5) установлено [6], что слишком короткие макромолекулы с ММ меньше некоторой минимальной ($M < M_{min}$) не влияют на формирование металлической фазы: как и в отсутствие полимера в реакционной среде происходит агрегация и образование осадка, практически не содержащего полимер.

Однако если длина цепей полимера больше некоторой критической ($M > M_{cr}$), образуются

устойчивые к агрегации металла золи. В таких золях распределение наночастиц металла по размерам достаточно узкое, а среднеквадратичный диаметр сформированных частиц уже не зависит от длины цепей стабилизирующего полимера при прочих равных условиях (табл. 1) [6]. Массовое содержание полимера в дисперсной фазе таких золь составляет не более 10–45% в зависимости от природы полимера и металла. Иными словами, дисперсная фаза золь является полимер-металлическим наноккомпозитом с высоким содержанием металла.

Из табл. 1 видно, что само значение критической длины цепей полимера (как и значение M_{min}) зависит от условий синтеза золя (в частности, от температуры, что связано с характером влияния температуры на размер формирующихся наночастиц [6, 24]), а также от природы полимера и металла.

При промежуточной длине цепей полимера ($M_{min} < M < M_{cr}$) образуются неустойчивые дисперсии металла (системы Cu–ПВП, Ni–ПВП, Ni–ПЭО), причем с повышением ММ в этом интервале увеличивается доля малых наночастиц металла (диаметром 3–15 нм в системе Cu–ПВП) при уменьшении содержания осадка и крупных частиц в конечном продукте реакции [6].

Таким образом, контролировать формирование металлической фазы и ограничивать размер частиц в процессе синтеза золя способны только достаточно длинные макромолекулы. Во всех исследованных системах этому условию ($M \geq M_{cr}$) удовлетворяют макромолекулы, контурная длина которых L в 3 и более раз превышает охват по диаметру самых крупных частиц в золе ($L/\pi D_{max} \geq 3$), а

Таблица 2. Влияние концентрации полимера на характер и состав дисперсной фазы в золях меди, полученных при 20°C в водном растворе (концентрация наночастиц меди $\sim 3 \times 10^{17} \text{ л}^{-1}$, $M \geq M_{cr}$)

Система, №	Полимер	$M \times 10^{-4}$	c , осново-моль/л	Дисперсная фаза	D_{av} , нм	Доля связанных цепей	ϕ
1	КПЭ	250	<0.0025	Флокулы	–	–	–
2	»	250	0.0025	Частицы	7.8	0.20	7
3	»	250	0.01	»	7.1	0.22	2.6
4	»	250	0.03	»	7.3	0.20	1
5	ПВП	≥ 6	<0.01	Флокулы	–	–	–
6	»	6	0.02	Частицы	7.4	0.02	1.5
7	»	6	0.05	»	7.3	0.04	0.3
8	»	2	0.02	»	7.6	0.04	0.2–0.3

удвоенный гидродинамический радиус полимерного клубка в данном растворителе $2R_F$ соизмерим либо превышает диаметр самых больших частиц ($2R_F \geq D_{max}$) [7].

Следует отметить, что в работах по численному моделированию нековалентных взаимодействий макромолекул с малыми частицами такие же пограничные значения соотношения линейных размеров макромолекулы и сферической наночастицы соответствуют переходу от режима стабилизации частицы несколькими (многими) макромолекулами (при $L/\pi D \ll 1$) к режиму образования защитного полимерного экрана вокруг частицы одной достаточно длинной макромолекулой (при $L/\pi D \gg 1$) [25].

В рамках теоретической модели контролируемого макромолекулами формирования новой фазы в полимерном растворе относительно большая длина полимерных цепей является необходимым условием прекращения роста частицы по достижении определенного размера [26, 27], причем допускается возможность стабилизации нескольких частиц одной макромолекулой. Численное моделирование взаимодействия очень длинных макромолекул с наночастицами тоже не исключает эту возможность [25].

Очевидно, что конкретное строение полимерного экрана в частице устойчивого золя, т.е. конформация достаточно длинной макромолекулы, нековалентно связанной с частицей (или несколькими), должно определяться балансом взаимодействий макромолекулы с частицей и с растворителем, как при адсорбции макромолекул из раствора на твердой плоской поверхности [28–30]. Например, в работе [31] исследовано взаимодействие наночастиц золя поликремниевой кис-

лоты с поликатионами и экспериментально установлена зависимость конформации связанных с частицами поликатионов от поверхностной плотности отрицательного заряда частиц (зависящей от рН среды). В работе [32] взаимодействие полужестких полиэлектролитов с противоположно заряженными наносферами и влияние на него ионной силы среды получило строгое теоретическое рассмотрение.

Влияние концентрации полимера

Второе необходимое условие получения устойчивых золь (в том числе металлических) с малыми и изолированными, т.е. не объединенными во флокулы, частицами твердой фазы – избыток длинных макромолекул в дисперсионной (реакционной) среде по отношению к частицам (табл. 2) [26, 27, 31]. Это условие не всегда достаточно. Например, в случае образования малых частиц никеля в водных растворах полимеров флокуляция характерна даже при большом избытке высокомолекулярного полимера (табл. 1), что является, по-видимому, следствием природы металла и среды: в водно-спиртовой среде в присутствии того же полимера (ПВП) наночастицы никеля не собираются во флокулы [11]. Однако даже при наличии флокуляции можно оценивать размер наночастиц металла на периферии флокул.

В случае меди флокуляция отсутствует, если есть избыток длинных макромолекул в реакционной среде по отношению к частицам. В таких золях с наночастицами металла оказывается связано не более 2–20% цепей полимера (в зависимости от природы полимера), распределение наночастиц по размерам достаточно узкое, а ши-

рина распределения наночастиц по размерам ΔD и их среднеквадратичный диаметр D_{av} практически не зависят от общей концентрации полимера в достаточно широком интервале (табл. 2).

Однако общая концентрация полимера (при почти одинаковой численной концентрации частиц в рассматриваемых системах $3 \times 10^{17} \text{ л}^{-1}$) и степень превышения критической длины цепей отражаются на среднем составе полимер-коллоидной частицы золя ϕ – числе наночастиц металла, связанных с одной макромолекулой в дисперсной фазе золя (табл. 2) [8]. Этот состав можно оценить по формуле

$$\phi = N_p P_n / c \alpha N_A, \quad (4)$$

где N_p – численная концентрация частиц, c – общая концентрация полимера (осново-моль/л), α – доля связанных с частицами макромолекул, P_n – средняя степень полимеризации, N_A – число Авогадро.

Из табл. 2 (системы 2, 3, 6) следует, что если длина цепей полимера значительно выше критической и достаточна для эффективного экранирования поверхности частицы металла одной макромолекулой, но избыток макромолекул по отношению к частицам не очень велик, образуются частицы золя со средним составом $\phi > 1$, т.е. одна макромолекула может стабилизировать несколько (две–семь) наночастиц металла. При значительном избытке длинных макромолекул по отношению к частицам средний состав полимер-коллоидной частицы стремится к единице (система 4).

Различие в составе частиц золя ($\phi \geq 1$) при одинаковых внешних условиях их формирования (температура, природа среды) показывает, что чем меньше избыток макромолекул по отношению к частицам, тем сильнее выражено диспропорционирование в распределении наночастиц между длинными макромолекулами. Эта тенденция напоминает поведение растворов нестехиометрических полимер-полимерных комплексов (в частности, полиэлектролитных комплексов) между длинными и относительно короткими макромолекулами перед выделением комплекса в отдельную фазу [31, 33–35].

Однако, если длина цепей полимера относительно мала – соизмерима с критической либо не-

значительно превышает ее (табл. 2, системы 7, 8), а избыток макромолекул по отношению к частицам велик, то возможно образование устойчивого золя металла, в котором средний состав полимер-коллоидной частицы $\phi = 0.2\text{--}0.3$, т.е. в стабилизации одной частицы могут участвовать несколько макромолекул.

Исходя из полученных данных, можно считать, что связывание с каждой наночастицей более одной макромолекулы, длина которой достаточна для экранирования поверхности частицы, является энтропийно невыгодным (из-за большого проигрыша поступательной энтропии макромолекул). В то же время отклонение состава частицы золя от единицы (при равномерном распределении наночастиц между макромолекулами) в сторону увеличения ϕ (при диспропорционировании в распределении частиц по макромолекулам) компенсирует возрастание проигрыша поступательной энтропии длинных макромолекул при связывании их с наночастицами в случае относительно небольшого избытка макромолекул по отношению к частицам металла.

Влияние гидрофильно-гидрофобного баланса полимерных цепей на устойчивость золя, полученного в водной среде

Из табл. 3 видно, что возможность получения и последующего существования устойчивого золя металла с достаточно узким распределением частиц по размерам и малым D_{av} в водной среде (при прочих равных условиях) зависит в большей степени не от природы полимера (неионогенный или полиэлектролит), а от гидрофильно-гидрофобного баланса полимерных цепей. Меньший размер частиц металла и наиболее длительная устойчивость к агрегации и окислению металла характерны для зольей, полученных в водном растворе полимера, основные цепи которого гидрофобны, а полярные или заряженные группы находятся в боковых фрагментах цепей (например, в растворах ПВП, поливинилкапролактама (ПВК), поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (КПЭ) [13, 36, 37] в отличие от растворов ПЭО и полиэтиленimina (ПЭИ) [6, 7, 12]).

Эти результаты становятся понятны, если учесть (раздел “Некоторые особенности строения границы коллоидные частицы металла–водный раствор его соли”), что изменение условий

Таблица 3. Влияние строения полимера на дисперсность металлической фазы, полученной в его водном растворе при 20°C, и устойчивость к агрегации металла

Система, №	Полимер	Металл	ΔD , нм	D_{av} , нм	τ_{ox}^* , сутки
1	ПЭО	Ni	–	10–15**	5–6
2	»	Cu	Осадок	–	–
3	ПВП	Ni	–	4–7**	18–20
4	»	Cu	3–14	7.4	20–25
5	ПВК	Cu	3–16	9.8	25–30
6	ПЭИ	Cu	4–14	8.4	4
7	КПЭ	Cu	3–14	7.1	50

* Время до быстрой агрегации и окисления.

** Размер наночастиц металла на периферии флоккул.

Таблица 4. Температурные области устойчивости и неустойчивости (быстрой агрегации) зольей меди, полученных восстановлением ионов меди в растворе неионогенного полимера

Полимер	Среда	T или ΔT , °C	
		устойчивый золь	быстрая агрегация
ПВК	Вода	T_{lim} (12)–НКТР (32)	≤ 12
ПВП	Вода	$T_{lim(1)}$ (70)–НКТР (>100)	~50–70
	Вода	ВКТР– $T_{lim(2)}$ (48)	–
ПЭО	Вода	Не обнаружена	20
	0.4 моль/л Na_2SO_4	<НКТР (25°C)	Не обнаружена

в процессе синтеза золя металла (в частности, из-за уменьшения текущей концентрации потенциалопределяющих ионов восстанавливаемого металла) может влиять на степень гидрофобности поверхности металлических частиц в зависимости от отсутствия заряда (наиболее гидрофобная поверхность) либо наличия поверхностного заряда того или иного знака (уменьшение гидрофобности). Дифильное строение макромолекул обеспечивает возможность их эффективного нековалентного взаимодействия с растущими частицами металла практически на всем протяжении реакции образования металлической фазы.

Влияние термодинамического качества растворителя в отношении полимера

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что устойчивые золи с узким распределением наночастиц металла по размерам и малым D_{av} можно получить в температурной области ниже НКТР полимера, но выше некоторой предельной температуры T_{lim} (ниже данной температуры восстановленный металл осаждается в ходе реак-

ции даже в присутствии избытка макромолекул большой длины) [7]. Это показано для зольей меди, образующихся и длительно устойчивых в водном растворе ПВК в температурной области 12–30°C (для ПВК с использованной ММ в воде НКТР составляет 32°C [38]) и в водном растворе ПВП выше 70°C (при НКТР выше 100°C) [7, 36]. Среднеквадратичный диаметр наночастиц меди в этих системах уменьшается с повышением температуры синтеза золя – приближением ее к НКТР полимера (табл. 5, системы 1–5) [7, 36].

Кроме того, в случае ПВП устойчивые золи образуются и в низкотемпературной области [13, 24, 37, 39] – ниже второй предельной температуры (которая находится вблизи 50° С и выше которой металл осаждается прямо в ходе реакции [7, 24]), но выше, по-видимому, ВКТР полимера, которая должна лежать ниже температуры замораживания растворителя (табл. 4). Среднеквадратичный диаметр наночастиц меди в таком случае уменьшается с понижением температуры синтеза – приближением ее к ВКТР полимера (табл. 5, системы 6–9) [13, 24, 39].

Таблица 5. Размерные характеристики наночастиц меди, образующихся в водных растворах полимеров, и термодинамические параметры образования комплекса макромолекула–наночастица

Система, №	Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	$D_{av} \pm 0.5, \text{ нм}$	$\Delta G \times 10^4, \text{ Дж/м}^2$	$\Delta H \times 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$\Delta S \times 10^5, \text{ Дж/м}^2 \text{ К}$
1	ПВК	$T_{lim} (12)$	Широкое распределение	~0		
2	»	20	9.8	-1.2	4.0	1.4
3	»	30	6.6	-2.6		
4	ПВП	$T_{lim(1)} (70)$	Осадок	0		
5	»	90	7.6	-2.2	3.8	1.2
6	»	6	5.6	-3.1		
7	»	20	7.6	-1.8	-2.2	-0.68
8	»	30	8.4	-1.5		
9	»	$T_{lim(2)} (48)$	Осадок	0		
10а	КПЭ	6	12.5 (А)	-0.7 (А)		
10б	»	6	5.5 (Б)	-3.5 (Б)	4.2 (А)	1.5 (А)
11	»	20	7.1	-2.2	~0 (Б)	0.125 (Б)
12	»	30	5.1 (А и Б)	-4.4		
13	ПВП*	7	Широкое распределение	~0		
14	»	20	7.3	-1.9	1.4	0.55
15	»	35	6.6	-2.45		
16	»	45	6.0	-3.1		

Примечание. ΔG рассчитано по уравнению (9), ΔH – по уравнению (10); ΔH и ΔS относятся к температурным интервалам 12–30°C с ПВК, 70–90 и 6–50°C с ПВП в бессолевой среде, 6–30°C с КПЭ и 7–45°C с ПВП в водно-солевой среде. А, Б – фракции бимодального распределения частиц по размерам.

* В 0.4 М NaCl.

Наконец, устойчивый золь можно получить в водно-солевом растворе полимера (в частности, ПЭО, как видно из табл. 4), если при этом снижается НКТР полимера (в водной бессолевой среде при комнатной температуре получить медь в дисперсном состоянии в присутствии ПЭО не удается) [7].

Таким образом, при очень хорошем термодинамическом качестве растворителя в условиях синтеза металла в растворе полимера высокодисперсное состояние металла в принципе недостижимо даже в присутствии избытка макромолекул большой длины.

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В РАСТВОРЕ ПОЛИМЕРА

Рассмотрим, каким образом длинные макромолекулы могут контролировать формирование новой фазы в растворе полимера и прекращать рост размера частиц.

Узкое распределение по размерам частиц металла, обеспечивающее в дальнейшем длитель-

ную устойчивость золя к агрегации, является признаком того, что за время реакции макромолекулы успевают стабилизировать все растущие частицы металла, пока их размер достаточно мал, т.е. скорость взаимодействия макромолекулы и частицы соизмерима либо превышает скорость роста частицы. Кроме того, небольшая ширина распределения частиц по размерам указывает на то, что эффективное взаимодействие макромолекулы и частицы наблюдается после достижения растущей частицей некоторого минимального размера D_{min} , но до того, как размер превысит некоторое максимальное значение D_{max} .

Механизм контроля макромолекулами процесса образования металлической фазы можно представить схемой, приведенной на рис. 1. Видно, что взаимное “узнавание” макромолекулы и частицы в процессе ее роста (т.е. образование устойчивой полимер-коллоидной частицы) происходит при достижении частицей определенного размера. Приведенные выше экспериментальные данные о независимости ΔD и D_{av} от длины цепей полимера (если она превышает критическую, как уже было показано) свидетельствуют о том, что

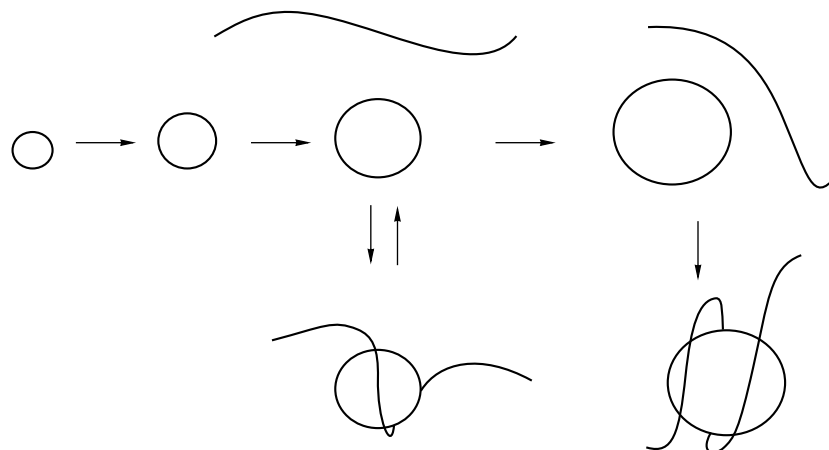
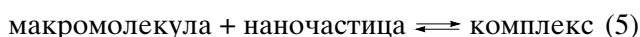


Рис. 1. Механизм влияния макромолекул с $M > M_{cr}$ на формирование новой фазы и прекращения роста частиц при достижении определенного размера.

устойчивость полимер-коллоидной частицы золя действительно зависит только от размера частицы металла и быстро возрастает с увеличением размера частицы в узком интервале. Последнее и обеспечивает узкое распределение наночастиц металла по размерам в полученном золе.

Из приведенных результатов следует, что при соблюдении необходимых условий нековалентное взаимодействие достаточно длинных макромолекул и наночастиц металла имеет кооперативный характер, а продукт такого взаимодействия можно рассматривать как комплекс макромолекула–наночастица, в котором максимальная протяженность кооперативной системы адсорбционных контактов определяется только размером частицы (площадью ее поверхности). Поэтому сам процесс формирования наночастиц в присутствии макромолекул является по сути псевдоматричным процессом [26, 27, 40], в котором (в отличие от матричных процессов полимеризации и поликонденсации [27, 40–45]) рост объекта (частицы) прекращается после его узнавания макромолекулой, т.е. связывания в комплекс.

Для константы равновесия реакции образования комплекса макромолекула–наночастица в псевдоматричном процессе по схеме



в теоретических работах [26, 46] предложено уравнение

$$K = \exp(-\pi D^2 \Delta G / kT), \quad (6)$$

в котором ΔG (Дж/м²) – свободная энергия образования устойчивого комплекса макромолекула–наночастица в заданных условиях (предполагается, что ΔG не зависит от степени заполнения поверхности частицы адсорбционными контактами [26]), πD^2 – площадь поверхности частицы (с диаметром D при сферической форме). Это уравнение отражает быстрый (экспоненциальный) рост константы образования устойчивого комплекса с увеличением размера частицы (площади ее поверхности) в узком интервале размеров.

Константа равновесия (5) может быть выражена также через вероятность взаимного узнавания макромолекулы и частицы в процессе ее роста p (т.е. вероятность связывания частицы данного размера в комплекс с макромолекулой) и функцию концентрации полимера $F(c)$ соотношением [26]

$$K = p / (1 - p) F(c) \quad (7)$$

Если процесс протекает при большом избытке макромолекул по отношению к растущим частицам, т.е. $F(c)$ зависит только от исходной основомольной доли c , есть три возможности оценить $F(c)$: считать ее равной концентрации полимерных клубков, концентрации звеньев или объемной доле клубков [26]. В этой работе получены теоретические выражения для вероятности прекращения роста частицы и среднего размера образующихся частиц новой фазы для всех возможных случаев и показано, что они описывают разные типы зависимости размера частиц от степени полимеризации достаточно длинных макромоле-

кул. С увеличением степени полимеризации размер частиц может расти (первый случай), не меняться (второй) или уменьшаться (третий), что допускает прямую экспериментальную проверку.

Выше показано, что при формировании металлических наночастиц в присутствии длинных макромолекул устойчивость комплекса (ΔD и D_{av} образующихся наночастиц металла) не зависит от ММ полимера при $M > M_{cr}$. Следовательно, в адекватной экспериментальным данным теоретической модели псевдоматричных процессов функция концентрации полимера равна концентрации звеньев – мольной доле звеньев s , представляющей собой отношение осново-мольной концентрации полимера к мольной концентрации растворителя. Следовательно, количественное описание взаимодействия полимер–частица металла аналогично описанию взаимодействия полимер–олигомер с образованием поликомплекса в матричной полимеризации и поликонденсации [41–45]. В силу этой аналогии взаимодействие растущего объекта (цепей олигомера или наночастиц) можно рассматривать как адсорбцию олигомера или наночастиц на непрерывном адсорбенте – полимере [26, 27].

Тогда для вероятности образования устойчивого комплекса макромолекула–наночастица металла в псевдоматричном процессе и прекращения роста частицы получается выражение

$$p = Kc/(1 + Kc), \quad (8)$$

показывающее изменение вероятности узнавания p от нуля до единицы при быстром росте K в узком интервале размеров частицы, что хорошо объясняет образование частиц с узким распределением по размерам [26].

В случае узкого распределения максимуму функции численного распределения частиц по размерам с достаточной точностью соответствует значение $p \approx 0.5$ и среднеквадратичный диаметр частиц D_{av} [26, 27].

Такой подход позволил получить из уравнений (6) и (8) выражение

$$\Delta G = kT \ln c / \pi D_{av}^2, \quad (9)$$

из которого следует, что среднеквадратичный диаметр наночастиц, сформированных в псевдо-

матричном процессе (т.е. имеющих узкое распределение по размерам), может служить мерой термодинамической устойчивости комплекса макромолекула–частица металла в заданных условиях (температура, концентрация полимера и состав среды). Это позволяет оценивать свободную энергию взаимодействия макромолекул с наночастицами металла из экспериментальных данных о D_{av} полученных наночастиц, если их распределение по размерам является достаточно узким [26, 27].

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МАКРОМОЛЕКУЛА–НАНОЧАСТИЦА МЕТАЛЛА

Комплексы неионогенных макромолекул с наночастицами

Обнаруженные экспериментально предельные температуры T_{lim} образования устойчивых комплексов макромолекул с наночастицами (табл. 4) получают теоретическое обоснование в рамках модели псевдоматричных процессов [26, 46]. Если температура синтеза металлической фазы совпадает с T_{lim} и образование устойчивого комплекса невозможно в принципе (табл. 4), выигрыш свободной энергии при комплексообразовании отсутствует, т.е. $\Delta G = 0$ при $T = T_{lim} = \Delta H / \Delta S$. Это позволяет из уравнения (9) получить выражение, связывающее средний размер наночастиц с отклонением температуры синтеза золя от предельной температуры [24, 46]:

$$A/D_{av}^2 = (1/T - 1/T_{lim}), \quad (10)$$

где $A = k \ln c / \pi \Delta H$.

Экстраполяцией зависимости $(1/D_{av}^2)$ от $(1/T)$ к бесконечно большому размеру частиц можно найти предельную температуру и сравнить ее с экспериментальной [7, 24]. Знак наклона зависимости определяется знаком энтальпии образования устойчивого комплекса, т.е. природой сил взаимодействия макромолекул с наночастицами металла.

Рассмотрим температурную область между НКТР полимера и предельной температурой существования устойчивого комплекса. Эта область соответствует интервалам 12–30°C для золь медь–ПВК и выше 70°C для золь медь–ПВП, образующихся в водной среде (табл. 5). Для

нее характерно уменьшение D_{av} сформированных частиц меди при повышении температуры синтеза золя – приближении ее к НКТР полимера [7, 36], а также дестабилизация и быстрое разрушение полученного при более высокой температуре золя после его охлаждения ниже предельной температуры [7, 36, 37]. Например, в случае ПВК при 20°C образуются золи с $D_{av} = 9.8$ нм, а при 30°C – с $D_{av} = 6.6$ нм [36], причем полученный при 30°C золь Cu–ПВК быстро теряет устойчивость к агрегации после его охлаждения до 6°C (ниже предельной температуры): спустя сутки распределение частиц по размерам сильно расширяется в сторону больших размеров [7, 37]. То же происходит при охлаждении до 70–50°C полученного при 90°C золя Cu–ПВП [7].

Приведенные результаты указывают на возрастание устойчивости комплекса макромолекула–наночастица с повышением температуры, т.е. положительную энтальпию комплексообразования ($\Delta H > 0$) и ван-дер-ваальсовы взаимодействия между макромолекулами и наночастицами металла. Следовательно, стабилизация золя в этой температурной области имеет энтропийный характер, и основной вклад в стабилизацию комплекса макромолекула–наночастица меди вносят гидрофобные взаимодействия: несмотря на уменьшение числа частиц в системе, $\Delta S > 0$ из-за разрушения прочного гидратного окружения макромолекул [7, 36].

Влияние температуры на размерные характеристики наночастиц меди, образующихся в водных (водно-солевых) растворах трех полимеров, показано в табл. 5; здесь же приведены результаты расчетов свободной энергии образования комплекса макромолекула–частица (уравнение (9)), а также энтальпии (уравнение (10)) и энтропии комплексообразования в определенном температурном интервале. Видно (системы 1–5), что знаки ΔH и ΔS комплексообразования ПВК и ПВП с наночастицами меди в соответствующих температурных областях устойчивости золь хорошо согласуются с заключением о природе нековалентных взаимодействий, стабилизирующих комплекс.

В области устойчивости золь медь–ПВП ниже второй предельной температуры (которая лежит вблизи 50°C, табл. 4 и 5) картина меняется на противоположную [7, 13, 24, 39]. Среднеквадратичный

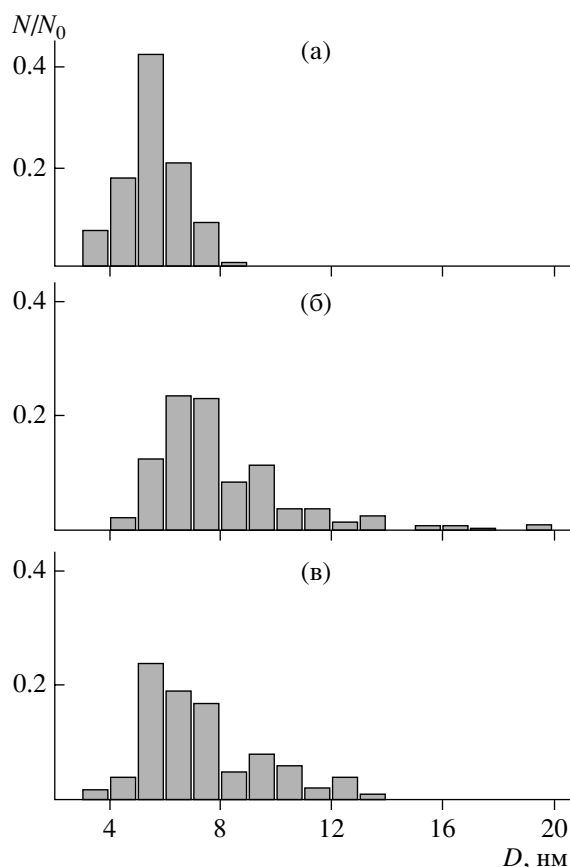


Рис. 2. Гистограммы численного распределения по размерам частиц меди в золе, сформированном в водном растворе ПВП при 6°C (а), нагретом после получения при этой температуре до 30°C (б) и полученном при 30°C (в). ММ полимера 6×10^4 .

диаметр частиц уменьшается с понижением температуры синтеза золя (табл. 5, системы 6–9), а нагревание полученного золя до предельной температуры и выше приводит к быстрой агрегации металла [7]. Если золь после формирования нагревается в пределах температурной области устойчивости золя, то наблюдается смещение распределения по размерам частиц вправо по оси диаметров за счет исчезновения самых мелких частиц и увеличение D_{av} при том, что распределение остается узким (рис. 2, гистограммы а, б) [7, 13, 24, 39].

Все это свидетельствует об ослаблении взаимодействий макромолекул с частицами меди при повышении температуры в этой области и снижении устойчивости комплекса, т.е. указывает на отрицательную энтальпию комплексообразования ($\Delta H < 0$) и энтальпийный характер стабилиза-

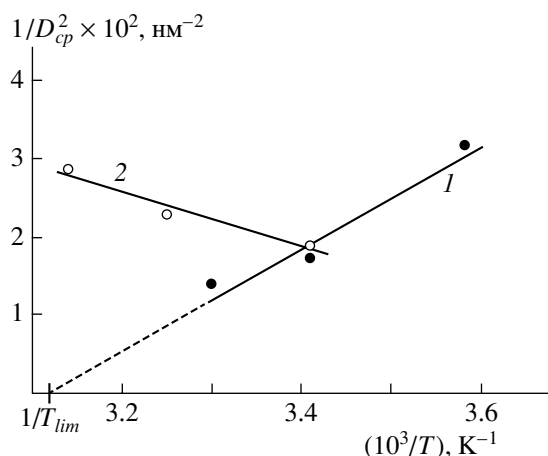


Рис. 3. Температурные зависимости среднего диаметра наночастиц меди, образующихся ниже 50°C в водном (бессолевым) (1) и солевом (2) растворах ПВП, в координатах уравнения (10). Концентрация NaCl 0.4 моль/л, ММ полимера 6×10^4 .

ции золя Cu-PVP в низкотемпературной области. Действительно, температурная зависимость среднего размера образующихся частиц меди в координатах уравнения (10) линейна и имеет наклон, соответствующий отрицательной энтальпии образования комплекса (рис. 3, зависимость 1) [10, 24]. Ее экстраполяция к бесконечно большому размеру частиц (отвечающему невозможности образования комплекса) дает значение T_{lim} , практически точно совпадающее с экспериментально найденным [7, 24]. Рассчитанное из этой зависимости значение ΔH (и ΔS) для данной температурной области устойчивости золь в растворе ПВП приведено в табл. 5 (системы 6–9).

Для обоснования природы взаимодействий макромолекул ПВП с наночастицами меди в низкотемпературной области исследовали наличие заряда на поверхности металлических частиц по окончании реакции получения золя и установили, что частицы металла обладают отрицательным зарядом (при электрофорезе золь движется к аноду) [13]. Этот результат хорошо согласуется с изложенными выше классическими представлениями о влиянии строения двойного электрического слоя, образующегося при адсорбционном связывании неионогенных полярных молекул с искривленной металлической поверхностью (малыми частицами), на направление смещения потенциала нулевого заряда поверхности E_0 и знак

ее заряда [15–18]. Известно также, что при понижении температуры в данной области (ниже 30°C) усиливается поляризация амидных связей в звеньях ПВП из-за возрастания прочности гидратного окружения макромолекул [38]. Поэтому логично считать, что доминирующий вклад в стабилизацию комплекса макромолекула–частица в указанной области температур вносят взаимодействия диполей звеньев макромолекулы с отрицательно заряженной поверхностью частицы ($\Delta H < 0$).

Из приведенных данных также следует, что знак энтальпии комплексообразования, зависящий от природы нековалентных связей макромолекул с наночастицами металла, определяет характер влияния температуры на устойчивость комплекса после получения золя. Это дает возможность предсказания и регулирования устойчивости комплекса при изменении условий последующего хранения либо функционирования золя, т.е. направленного воздействия на устойчивость золя к агрегации.

Например, при $\Delta H < 0$ (золи Cu-PVP в области температур $T < T_{lim} \approx 50^\circ\text{C}$) охлаждение золя никак не сказывается на размере частиц металла (устойчивость комплекса возрастает). Нагревание золя приводит к снижению устойчивости комплекса (рис. 2, гистограммы а, б) [7, 39, 47, 48], причем после нагревания золя до определенной температуры распределение частиц по размерам (и D_{av}) становятся такими же, как в случае получения золя при той же повышенной температуре (рис. 2, гистограмма в).

Это означает, что наиболее мелкие наночастицы металла, комплекс с которыми становится неустойчив при повышении температуры (уравнение (6)), теряют защитный полимерный экран при нагревании золя и укрупняются за счет агрегации либо по электрохимическому механизму переноса вещества [7] до размера, достаточного для повторного экранирования макромолекулами и образования устойчивого комплекса в новых условиях. Более крупные наночастицы металла в исходном золе, комплекс с которыми должен быть устойчив и в новых условиях, полимерный экран при нагревании золя могут и не потерять.

Такое поведение характерно для золь металлов, сформированных в растворе полимера, прак-

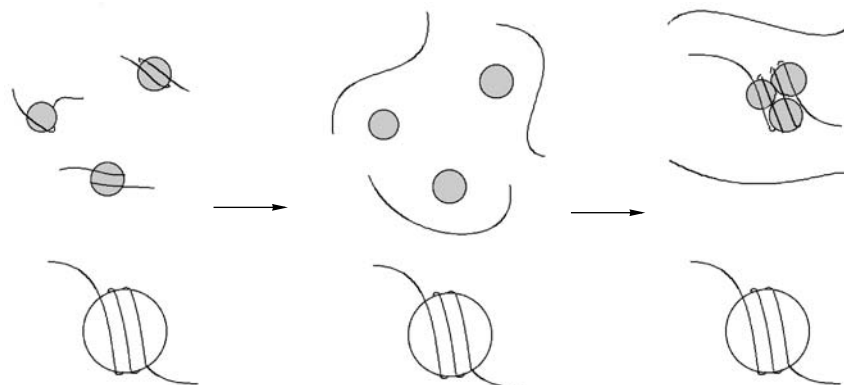


Рис. 4. Схема укрупнения наночастиц при понижении устойчивости комплекса макромолекула–частица после получения золя. Пояснения в тексте.

тически во всех случаях, если после получения золя устойчивость комплекса макромолекула–наночастица металла понижается за счет неблагоприятного изменения условий (например, за счет изменения температуры в пределах температурной области принципиальной устойчивости золя) [39, 47]. Схема укрупнения частиц металла после получения золя в результате изменения условий и понижения устойчивости комплекса макромолекула–наночастица приведена на рис. 4.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

Нековалентные взаимодействия неионогенных макромолекул с наночастицами металла имеют разную природу в области температур $ВКТР < T < T_{lim}$ и $T_{lim} < T < НКТР$ (разные знаки энтальпии образования комплекса макромолекула–наночастица). Эта закономерность, как будет показано ниже, находит свое отражение в особенностях поведения золь при переходе от водной среды к водно-солевой [10] и водно-спиртовой (золи никеля [11], а также палладия и платины, полученные в растворах ПВП и ПВС [1–4, 9]).

Независимо от природы нековалентные взаимодействия макромолекул с наночастицами металла обратимы, т.е. комплекс, полученный в псевдоматричном процессе, находится вблизи границы его термодинамической устойчивости. Именно поэтому макромолекулы способны контролировать размерные характеристики частиц металла не только в процессе синтеза золя, но и после его формирования, если устойчивость комплекса понижается [7].

Комплексы макромолекул полиэлектролитов с наночастицами

Макромолекулы полиэлектролитов, содержащие заряженные группы в боковых фрагментах гидрофобной цепи, в целом являются более эффективными стабилизаторами золь и дисперсий металлов по сравнению с полиэлектролитами, в которых заряженные группы находятся в основной цепи [2, 6, 7, 12, 13]. Этим обусловлена, например, невозможность получения длительно устойчивого золя меди в растворах разветвленного ПЭИ даже при избытке свободных, не связанных в комплекс с ПЭИ, ионов Cu^{2+} [2, 12] и высокая устойчивость к агрегации и окислению металла золь меди, образующихся в псевдоматричном процессе в присутствии катионного полиэлектролита КПЭ [13, 47, 48].

Очевидно, что для интерпретации данных о распределении по размерам наночастиц металла, сформированных в растворах полиэлектролитов с дифильным строением цепи, особенно важно знать, каким образом может влиять уменьшение концентрации потенциалопределяющих ионов восстанавливаемого металла в ходе реакции образования золя на знак поверхностного заряда металлических наночастиц. В работе [13] с этой целью проводили электрофорез золь меди, образующихся в растворе неионогенного ПВП, после добавления в золь ионов Cu^{2+} в разных концентрациях.

Показано [13], что если в дисперсионной среде золя Cu –ПВП содержатся потенциалопределяющие ионы меди в концентрации 0.007–0.010 моль/л (условия, имитирующие начало ре-

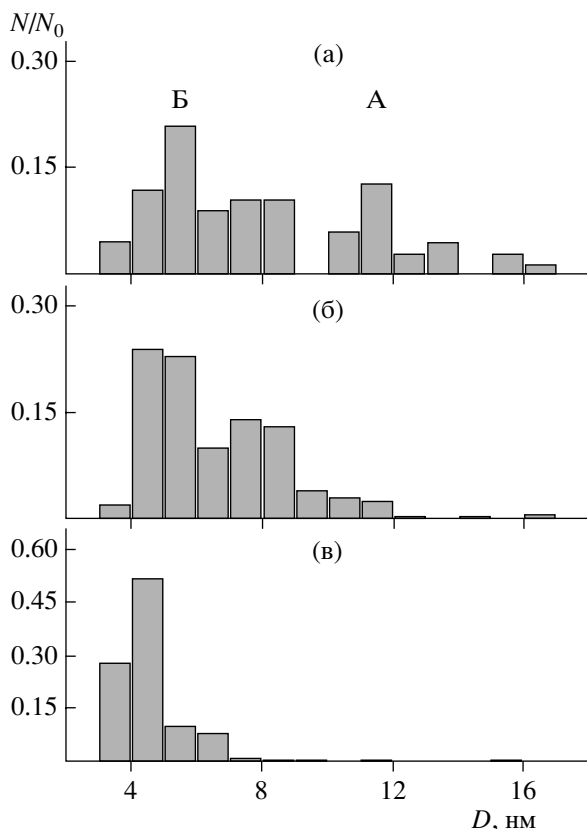


Рис. 5. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золе, сформированном в водном растворе КПЭ при 6 (а), 20 (б) и 30°C (в). А, Б – фракции в бимодальном распределении.

акции получения золя, т.е. конверсию ионов меди, не превышающую 30%), то золь остается неподвижным при электрофорезе (заряд на металлической поверхности частиц практически отсутствует). По окончании реакции образования золя, когда остаточная концентрация ионов меди составляет (5×10^{-4}) – 10^{-3} моль/л, поверхность металлических частиц заряжена отрицательно. В аналогичных экспериментах было установлено, что ионы H^+ в интервале рН 3.5–7.3 (изменение рН в ходе реакции получения золя [49]) и ионы, образующиеся в небольших концентрациях при разложении избытка восстановителя, не являются потенциалопределяющими ионами в рассматриваемом случае восстановления металла в растворе его простой соли.

Принимая во внимание изложенные выше представления о влиянии химического строения молекул, адсорбционно связанных с металлом, на направление смещения потенциала нулевого за-

ряда поверхности, можно считать, что в золе, полученном в растворе КПЭ, значение потенциала нулевого заряда металлических наночастиц должно смещаться в том же направлении, что и в золе, синтезированном в присутствии ПВП. Это позволяет использовать данные о наличии и знаке заряда частиц меди, полученных в растворе неионогенного ПВП на разных этапах реакции, для анализа природы взаимодействий наночастиц меди с макромолекулами катионного полиэлектролита [47].

Оказалось, что в начале реакции получения золя, когда поверхностный заряд на растущих наночастицах меди практически отсутствует, в растворе КПЭ образуются более крупные частицы металла, чем в конце реакции, когда частицы заряжены отрицательно из-за относительно низкой остаточной концентрации потенциалопределяющих ионов меди [13, 47]. Это означает, что в начале реакции стабилизация комплекса макрокатион–наночастица происходит за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил, в то время как в конце реакции при наличии отрицательного заряда на поверхности частиц основной вклад в стабилизацию комплекса вносят более сильные кулоновские взаимодействия. Иными словами, взаимодействия поликатионов с наночастицами меди усиливаются по ходу реакции формирования золя, и устойчивость комплекса макрокатион–наночастица возрастает.

Это приводит к тому, что с понижением температуры синтеза золя в водном растворе КПЭ из-за ослабления ван-дер-ваальсовых взаимодействий ($\Delta H > 0$) размер наиболее крупных частиц все увеличивается, в то время как размер наиболее мелких частиц практически не изменяется из-за близкой к нулю энтальпии кулоновских взаимодействий ($\Delta H \approx 0$) (рис. 5). В результате распределение частиц по размерам по окончании реакции при низкой температуре имеет бимодальный характер (рис. 5, гистограмма а; табл. 5, системы 10–12) [13].

Примеры, приведенные ниже (следующий раздел), подтверждают, что основное условие появления бимодального распределения по размерам наночастиц, формирующихся в псевдоматричном процессе, – это усиление взаимодействий макромолекул с наночастицами по ходу процесса формирования новой фазы в растворе полимера.

Оценка свободной энергии образования устойчивого комплекса поликатионов с наночастицами меди по среднеквадратичному диаметру наночастиц в двух фракциях, полученных при 6°C (табл. 5), показывает, что для получения золя с бимодальным распределением наночастиц по размерам необходима разность в свободных энергиях комплексообразования за счет различных по природе (или силе) взаимодействий $\Delta\Delta G$ не менее 2.0×10^{-4} Дж/м² [48]. Если эта разность меньше (что наблюдается, например, при смене температуры в процессе синтеза золя меди в водном растворе ПВП с 30 до 10°C из-за того, что $\Delta H < 0$ [39]), то результатом является просто расширение распределения наночастиц меди по размерам в сторону частиц меньшего диаметра в ходе реакции формирования золя.

По окончании реакции синтеза золя в водном растворе КПЭ поверхностную плотность отрицательного заряда можно считать примерно одинаковой на всех частицах металла, и, следовательно, комплекс отрицательно заряженных частиц с поликатионами должен быть стабилизирован кулоновскими взаимодействиями. Данный факт подтверждается тем, что последующее варьирование температуры такого золя никак не сказывается на размере частиц, т.е. на устойчивости комплекса (энтальпия кулоновских взаимодействий близка к нулю), а добавление в золь нейтральной низкомолекулярной соли сильно влияет на размер частиц металла [10, 13].

При электрофорезе частицы золя Cu–КПЭ движутся к катоду, т.е. в связанных с частицами поликатионах имеется большой избыток свободных заряженных звеньев [13]. Анализ современной теории взаимодействия заряженных длинных макромолекул с противоположно заряженными наночастицами [32] и результаты следующего раздела показывают, что в практически бессолевой среде (близкой к нулю ионной силе) связывание поликатиона с наночастицей меди действительно должно приводить к образованию комплекса, в котором термодинамически выгодной является конформация поликатиона с чередованием связанных кулоновскими контактами с поверхностью наночастицы фрагментов цепи и петель с большим избытком свободных положительных зарядов (комплекс с компенсацией поверхностного заряда частицы, когда этот заряд относительно мал [10, 32]).

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И ПОЛЯРНОСТИ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МАКРОМОЛЕКУЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛА

Комплексы неионогенных макромолекул с наночастицами металла

Добавление низкомолекулярных солей в водные растворы неионогенных полимеров часто вызывает снижение НКТР полимера (табл. 4) [7, 38]. В предыдущих разделах показано, что ухудшение термодинамического качества дисперсионной среды по отношению к полимеру (варьированием температуры) приводит к усилению взаимодействий макромолекул с наночастицами металла, образующимися в водном растворе полимера, формированию золя с наиболее узким распределением по размерам наночастиц и наименьшим D_{av} . Та же тенденция наблюдается при изменении термодинамического качества растворителя путем добавления солей (табл. 4).

Если полимер имеет дифильное строение (например, ПВП), высокую НКТР в воде [38] и низкую ВКТР, то возможны две температурные области образования в псевдоматричном процессе и дальнейшего существования устойчивых золь металлов. Эти области различаются природой сил взаимодействия между макромолекулами и наночастицами, т.е. знаками энтальпии комплексообразования (табл. 5) [7].

Поэтому, например, снижение НКТР полимера в водно-солевой среде по сравнению с бессолевой из-за разрушения прочного гидратного окружения макромолекул может сильно сместить температурную область устойчивости комплекса макромолекула–наночастица металла, ближайшую к НКТР полимера, в сторону низких температур [10]. Иными словами, эффект повышения ионной силы среды должен быть аналогичен эффекту увеличения гидрофобности цепей полимера: чем гидрофобнее макромолекулы и ниже НКТР полимера (например, ПВК по сравнению с ПВП [38]), тем при более низких температурах в стабилизации комплекса макромолекула–наночастица металла доминируют гидрофобные взаимодействия (табл. 5).

Такой эффект обнаружен при сравнении результатов синтеза золь меди в водно-солевом растворе ПВП с концентрацией NaCl 0.4 моль/л

Таблица 6. Влияние концентрации соли при синтезе золя меди в растворе КПЭ и ПВП на размерные характеристики частиц металла и термодинамическую устойчивость комплекса макромолекула–наночастица

Система, №	[NaCl], моль/л	ΔD , нм	D_{av} , нм	$\Delta G \times 10^4$, Дж/м ²	ΔD , нм	D_{av} , нм	$\Delta G \times 10^4$, Дж/м ²
		КПЭ			ПВП		
1	0	3–15	7.1	–2.2	3–14	7.4	–1.90
2	0.02	4–16	8.5	–1.5	3–14	7.8	–1.70
3	0.05	5–16	9.5	–1.15	4–14	8.2	–1.40
4	0.10	5–20	11.9	–0.80	5–20	9.6	–1.10
5	0.15	7–23*	13.0	–0.65	5–20	9.8	–1.05
6	0.40	8–25*	14.5	–0.50	3–18	7.3	–1.90
7	0.70	–	–	–	3–20	7.8	–1.70
8	1.0	9–25*	17.4	–0.35	–	–	–

Примечание. Температура синтеза 20°C.

* Две фракции частиц.

в области 20–50°C и в бессолевом растворе ПВП в температурной области T_{lim} (70°C) < T < НКТР [10]. Как видно из табл. 5 (системы 4, 5, 13–16), в обоих случаях D_{av} наночастиц меди уменьшается с повышением температуры синтеза золя, т.е. устойчивость комплекса возрастает. Следовательно, макромолекулы взаимодействуют с наночастицами за счет ван-дер-ваальсовых сил ($\Delta H > 0$), и стабилизация комплекса макромолекула–наночастица имеет энтропийный характер ($\Delta S > 0$), т.е. основную роль в стабилизации комплекса играют гидрофобные взаимодействия.

На рис. 3 видно, что зависимость среднего размера частиц меди от температуры синтеза золя в водно-солевом растворе ПВП (0.4 М NaCl, зависимость 2) линейна в координатах уравнения (10), но имеет противоположный наклон по сравнению с аналогичной зависимостью для бессолевой среды в данном температурном интервале (зависимость 1), что соответствует положительной энтальпии комплексообразования ($\Delta H > 0$) и выводам о природе сил взаимодействия между макромолекулами и наночастицами металла.

Следствием смещения температурной области доминирования гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса Cu–ПВП в водно-солевой среде в сторону низких температур является экстремальная зависимость D_{av} наночастиц меди (т.е. свободной энергии образования комплекса макромолекула–наночастица, рассчитанной по уравнению (9)) от концентрации NaCl в реакционной среде, если золь формируется при 20°C (табл. 6) [10].

Такой характер изменения размера частиц свидетельствует об ослаблении взаимодействий диполей звеньев ПВП с заряженной поверхностью частиц меди (за счет дебаевского экранирования) и увеличении вклада гидрофобных взаимодействий в стабилизацию комплекса макромолекула–наночастица по мере повышения концентрации соли. Иначе говоря, он указывает на смену преимущественно энтальпийного характера стабилизации комплекса при концентрации соли ниже 0.15 моль/л энтропийным при более высокой концентрации соли (выше 0.4 М NaCl размер наночастиц меди уже практически не зависит от концентрации соли, как видно из табл. 6) [10, 13]. По этой же причине добавление NaCl в готовый золь Cu–ПВП, полученный в бессолевой среде, снижает агрегативную устойчивость золя при концентрациях соли не более 0.15 моль/л и почти не сказывается на ней при дальнейшем повышении концентрации соли [13].

Таким образом, при переходе от бессолевой водной среды к водно-солевой с достаточно большой концентрацией соли изменяется природа нековалентных взаимодействий, стабилизирующих комплекс макромолекул ПВП с наночастицами меди в низкотемпературной области устойчивости, поскольку увеличение ионной силы среды усиливает роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса макромолекула–наночастица металла.

Переход от водной среды к водно-органической (например, водно-спиртовой), т.е. уменьшение полярности среды, приводит, напротив, к

уменьшению роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплексов дифильных макромолекул с наночастицами металла, что напоминает влияние полярности среды на устойчивость интерполимерных комплексов, образованных за счет Н-связей [43]. Это выражается в том, что при замене водной среды на водно-спиртовую распределение по размерам наночастиц металла (никеля), полученных в присутствии ПВП при 20°C, становится шире, и D_{av} частиц увеличивается [11]. Кроме того, в золях платины, сформированных в водно-спиртовых (метанол, этанол) растворах ПВС [2], и в золях палладия, синтезированных в спиртовых растворах ПВП при температурах выше 65°C (температуры кипения спиртов от метанола до бутанола) [2–4], средний размер наночастиц металла увеличивается с ростом температуры синтеза золя (при том, что распределения частиц по размерам являются узкими).

В рамках модели псевдоматричных процессов формирования новой фазы в растворе полимера это соответствует снижению устойчивости комплекса дифильных макромолекул с наночастицами металла при повышении температуры, т.е. энтальпийному характеру стабилизации золя ($\Delta H < 0$). В то же время в водной среде в этой температурной области стабилизация комплекса макромолекул ПВП с наночастицами металла (медь) имеет энтропийный характер (размер частиц уменьшается с повышением температуры синтеза золя, как показано в предыдущем разделе) [7, 9].

Приведенные результаты показывают, что при замене водной среды на водно-спиртовую даже в высокотемпературной области стабилизация комплекса происходит за счет взаимодействия полярных групп дифильных макромолекул с поверхностью металлических частиц. В спиртовой среде, например, возможно образование прочных координационных связей между группами $>C=O$ звеньев ПВП и поверхностью наночастиц палладия [4].

Таким образом, при переходе от водной среды к водно-спиртовой и далее к спиртовой изменяется природа нековалентных взаимодействий, стабилизирующих комплекс дифильных макромолекул с наночастицами металла в высокотемпературной области устойчивости зольей. Это

происходит потому, что снижается или полностью исключается роль гидрофобных взаимодействий в стабилизации комплекса макромолекула–наночастица металла и увеличивается роль взаимодействий полярных групп макромолекул с поверхностью частиц.

Комплексы заряженных макромолекул с наночастицами металла

Очевидно, что устойчивость комплексов, подобных тем, которые образуются при восстановлении ионов меди в водном растворе КПЭ, должна сильно зависеть от ионной силы среды. Действительно, по мере увеличения концентрации добавленной в готовый золь Cu –КПЭ соли кулоновские взаимодействия ослабевают, и размер частиц меди растет [13]. Продолжительность периода устойчивости золя к разрушению (быстрой агрегации и окислению металла) также уменьшается, что связано с прогрессивным расширением распределения частиц по размерам в сторону больших размеров. Однако при достаточно больших концентрациях добавленной в золь соли устойчивость золя Cu –КПЭ к агрегации снова аномально возрастает [10, 13].

В работе [13] показано, что если золь Cu –КПЭ формируется непосредственно в водно-солевом растворе, то с повышением концентрации соли ($NaCl$) в реакционной среде распределение частиц по размерам, оставаясь узким, смещается вправо (рис. 6), средний диаметр частиц увеличивается (табл. 6), т.е. устойчивость комплекса (в рамках модели псевдоматричных процессов) понижается.

Однако на рис. 7 видно, что наклон линейной зависимости свободной энергии комплексообразования от концентрации соли в степени $1/2$ (данная величина обратно пропорциональна дебаевскому радиусу [21]) существенно меняется при “критической” концентрации $c_c \approx 0.12$ моль/л, т.е. существуют два режима формирования зольей – ниже и выше критической концентрации соли [10]. Соответствующему критическому значению ΔG (рис. 7) отвечает значение среднеквадратичного диаметра частиц 12.5 ± 0.5 нм.

Эти режимы различаются тем, что по окончании формирования золя распределение наночастиц меди по размерам имеет разный характер (рис. 6). Вблизи и выше критической concentra-

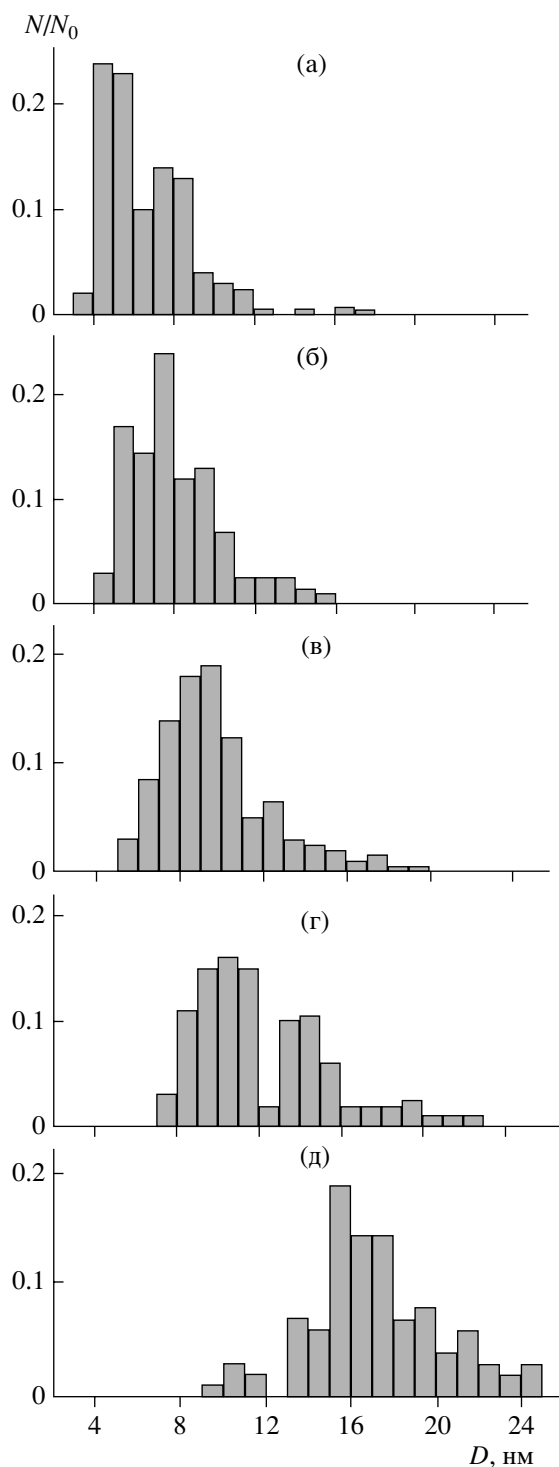


Рис. 6. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золе, сформированном при 20°C в водно-солевом растворе КПЭ с концентрацией NaCl 0 (а), 0.02 (б), 0.05 (в), 0.15 (г) и 1.0 моль/л (д).

ции соли образуются золи с бимодальным распределением частиц по размерам (рис. 6г, 6д) [10, 13], причем границе между фракциями частиц отвеча-

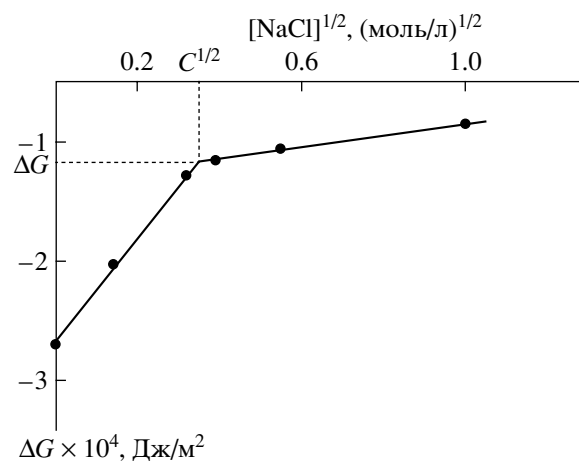


Рис. 7. Свободная энергия образования устойчивого комплекса поликатионов КПЭ с наночастицами меди (рассчитанная по уравнению (9)) в зависимости от концентрации NaCl в реакционной среде при синтезе золя. $T = 20^\circ\text{C}$.

ет диаметр 12.5 ± 0.5 нм, а относительное численное содержание частиц второй фракции (с $D > 12.5 \pm 0.5$ нм) возрастает с увеличением концентрации соли.

В работе [10] на основе анализа теории взаимодействия противоположно заряженных макромолекул и наносфер [32] показано, что частицы меди относительно малого размера способны связываться с поликатионами КПЭ в устойчивый комплекс такого типа, в котором суммарная протяженность последовательностей контактов поликатиона с поверхностью частицы невелика. В таком комплексе (с компенсацией поверхностного заряда частицы) термодинамически выгодна конформация C поликатиона (рис. 8) – прилегание к поверхности частицы на ненулевой длине [32]. При концентрации соли ниже критической (в том числе в водной среде в отсутствие добавок NaCl) такой комплекс образуют практически все частицы меди в золе (рис. 6а–6в), а вблизи и выше критической концентрации соли – только частицы фракции с диаметром $D_{min} < D < 12.5 \pm 0.5$ нм (рис. 6а, 6д) [10].

В то же время частицы меди достаточно большого размера, которые появляются при высокой ионной силе (с $D > 12.5 \pm 0.5$ нм, рис. 6г, 6д), т.е. при очень ослабленных электростатических взаимодействиях, связываются с поликатионами в устойчивый комплекс второго типа, в котором термодинамически выгодной является конфор-



Рис. 8. Конформации полиэлектrolита, контактирующего с противоположно заряженной наносферой [32].

мация поликатиона с образованием витков вокруг частицы (рис. 8) – ламелярный комплекс с конформацией *D* поликатиона [10].

Причиной образования двух фракций частиц при концентрации соли вблизи и выше критической является то, что в золе содержатся частицы меди с абсолютной величиной отрицательного заряда $|Q|$ как ниже критического (для частиц с $D < 12.5 \pm 0.5$ нм), так и выше него (для частиц с $D > 12.5 \pm 0.5$ нм). Сама же величина критического заряда частицы (т.е. размера в рассматриваемом случае [10]), при превышении которого в указанном интервале концентраций соли выгодно изменение конформации макроиона с *C* на *D* (рис. 8), снижена до минимума и слабо зависит от концентрации соли, как и предсказывает теория [32].

Очевидно, что поверхность частицы в комплексе второго типа (ламелярном) экранирована макромолекулой более эффективно при прочих равных условиях, что свидетельствует о повышенной кооперативности взаимодействия макромолекулы и наночастицы. Поэтому при большом относительном численном содержании в золе достаточно крупных частиц меди, связанных в ламелярный комплекс с поликатионами (т.е. при довольно большой концентрации соли в дисперсионной среде, гистограмма *д* на рис. 6), устойчивость золя к агрегации должна возрастать, что и наблюдали экспериментально в работе [13].

С другой стороны, в рамках модели псевдоматричного механизма формирования новой фазы в растворе полимера движущей силой образования золя с бимодальным распределением наночастиц по размерам является усиление взаимодействий макромолекул с наночастицами по ходу реакции формирования золя (см. ранее) и возрастание устойчивости комплекса макромолекула–наночастица. Применительно к данной системе это означает, что при достаточно большой концен-

трации соли в реакционной среде (вблизи и выше критической) на начальном этапе реакции выгодно образование более крупных наночастиц. Действительно, при практически нулевой или малой плотности $|q|$ отрицательного заряда на их поверхности (вследствие малой конверсии потенциалопределяющих ионов меди) такие частицы обладают большим по абсолютной величине отрицательным зарядом $|Q|$, от которого зависит устойчивость комплекса частицы с противоположно заряженным макроионом [32]. При этом с большей вероятностью прекращение роста частицы в начале реакции формирования золя происходит в результате образования устойчивого комплекса первого типа (с конформацией *C* макроиона, рис. 8).

Ближе к концу реакции, когда $|q|$ значительно увеличивается для всех наночастиц в системе, макрокатионы способны узнавать и более мелкие частицы металла в процессе роста, связывая их в компенсационный комплекс первого типа. Устойчивость образовавшихся ранее более крупных частиц золя будет только возрастать из-за увеличения $|q|$ и общего заряда $|Q|$ на металлической поверхности частицы и, как следствие, изменения конформации связанных с частицами поликатионов с *C* на *D* (рис. 8) в результате образования ламелярного комплекса второго типа. В итоге по окончании реакции формируется бимодальное распределение наночастиц по размерам.

Возможность появления при достаточно больших концентрациях соли ламелярного комплекса макроионов с наночастицами металла указывает на рост кооперативности взаимодействия макромолекула–наночастица притом, что кулоновские взаимодействия очень ослаблены (свободная энергия комплексообразования мала по абсолютной величине, рис. 7 и табл. 6). Это напоминает особенности взаимодействия макроионов с противоположно заряженными ПАВ в аналогичных условиях [50–52]. Показано, что при достаточно большой ионной силе среды, когда кулоновские

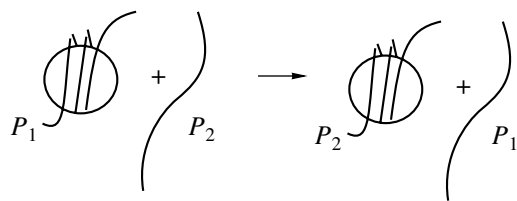


Рис. 9. Схема замещения макромолекул в защитных полимерных экранах наночастиц на макромолекулы другого строения, добавленные в золь. Изображен случай, когда комплекс с макромолекулами P_2 относительно более устойчив, чем с P_1 .

взаимодействия ПАВ и макроионов ослаблены, кооперативность их взаимодействия даже возрастает за счет увеличения вклада гидрофобных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий в стабилизацию комплекса полимер–ПАВ. Поэтому закономерно, что в аналогичных условиях дебаевского экранирования электростатических взаимодействий и возрастания гибкости цепей макроионов [53–56] создаются условия для большего приближения макроиона к поверхности частицы и участия ван-дер-ваальсовых сил (гидрофобных взаимодействий) в стабилизации комплекса. При этом концентрация звеньев макромолекулы у поверхности частицы повышается, благодаря чему увеличивается общая протяженность кооперативной системы адсорбционных контактов макроиона с поверхностью частицы, т.е. макроион образует витки вокруг частицы (ламеллярный комплекс).

Таким образом, все особенности взаимодействий макроионов с наночастицами металла получают полное обоснование в рамках теоретической модели псевдоматричных процессов и теории взаимодействия противоположно заряженных наносфер и макроионов. Кроме того, обнаруживается сходство между закономерностями образования и устойчивости полимер-коллоидных комплексов макроион–ПАВ [33, 34] и макроион–наночастица [31, 32] (в частности, металлическая [10]) в водно-солевых средах.

ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛА

В силу кооперативности и обратимости взаимодействия макромолекул с наночастицами ме-

талла должны быть избирательны в отношении строения макромолекул [37, 46–48]. Теоретически это означает [46], что движущей силой избирательности является разность свободных энергий комплексообразования наночастиц с каждым из двух полимеров, присутствующих в золе, т.е. $\Delta\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2$. Направление избирательности зависит от знака $\Delta\Delta G$, а степень избирательности – соотношение числа частиц, связанных с тем и другим полимером в их смеси (N_1/N_2), – зависит как от величины $\Delta\Delta G$, так и от размера (площади поверхности) частицы, т.е. может быть выражена уравнением [46]

$$N_1/N_2 = (c_1/c_2)\exp\{-\pi D^2(\Delta G_1 - \Delta G_2)/kT\}, \quad (11)$$

где c_1/c_2 – соотношение концентраций двух полимеров в смеси.

В общем случае избирательность может проявляться в замещении макромолекул в защитных экранах наночастиц на другие макромолекулы, введенные в золь (рис. 9), а также в предпочтительном связывании растущих наночастиц с макромолекулами одного из двух полимеров, присутствующих в реакционной среде при синтезе золя (условия взаимного узнавания макромолекулы и частицы, рис. 10). Рисунок 9 понятен без комментариев. На рис. 10 видно, что если частицы растут в присутствии двух полимеров, то в идеальном случае более сильная в данных условиях полимерная псевдоматрица P_1 , комплекс с которой устойчив при меньшем размере частицы, успевает связать в устойчивый комплекс все частицы до того, как они достигнут размера, достаточного для образования устойчивого комплекса с более слабой псевдоматрицей P_2 , т.е. контролировать формирование частиц и прекращать их рост в процессе синтеза золя будут исключительно макромолекулы полимера P_1 .

Конкуренция двух неионогенных полимеров за связывание с наночастицами меди

Рассмотрим конкуренцию двух неионогенных полимеров (ПВП и ПВК) за связывание с частицами меди в водной среде в низкотемпературной области устойчивости зольей, полученных с каждым из полимеров. Ниже показано, что устойчивость комплекса макромолекул ПВП с наночастицами меди снижается с повышением температуры в интервале 6–30°C ($\Delta H < 0$, табл. 5), а

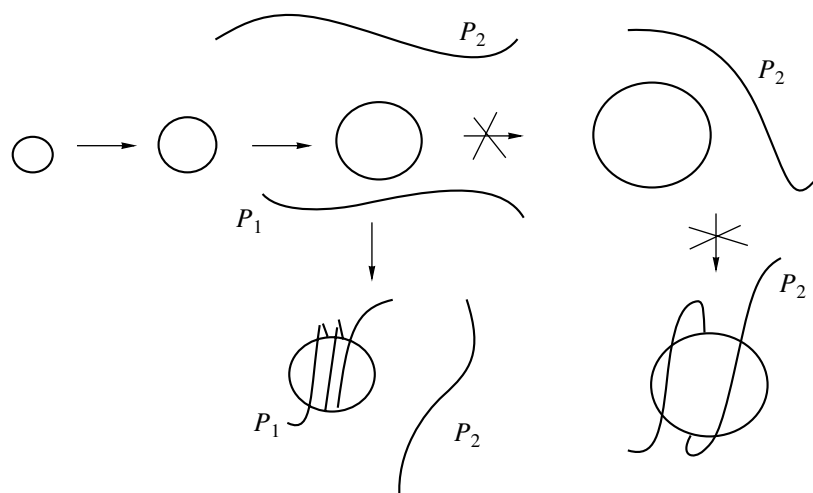


Рис. 10. Схема проявления взаимного узнавания макромолекулы P_1 и наночастицы в процессе ее роста в присутствии двух полимеров P_1 и P_2 . Пояснения в тексте.

устойчивость комплекса Cu-PVK возрастает ($\Delta H > 0$, табл. 5) [13, 24, 36]. Из рис. 2 и табл. 7 следует, что при нагревании полученного при 6°C в растворе ПВП золя до 30°C частицы растут

вследствие неустойчивости комплекса с наиболее мелкими частицами. Однако если перед нагреванием в золь добавить ПВК, средний размер частиц увеличивается незначительно и практически

Таблица 7. Влияние температуры и ионной силы среды на конкуренцию макромолекул двух полимеров за связывание с наночастицами меди [37, 48]

Полимер	T синтеза ($^\circ\text{C}$)/[NaCl], моль/л	Добавка в золь	T выдержки, $^\circ\text{C}$	$D_{av} \pm 0.5$, нм
ПВП	6/0	–	6	5.6
	6/0	–	30	8.5
	6/0	ПVK	30	7.1
	6/0	КПЭ	30	5.7
ПVK	30/0	–	30	6.6
	30/0	–	6	Широкое распределение
	30/0	ПВП	6	6.6
ПВП + ПVK	6/0	–	6	8.0
	30/0	–	30	7.3
КПЭ	6/0	–	6	12.5 и 5.5 (фракции А и Б)
	30/0	–	30	5.1 (фракции А и Б)
ПВП + КПЭ	6/0	–	6	5.4 (нет фракции А)
	30/0	–	30	6.0
ПВП	20/0.4	–	20	7.3
	20/0.15	–	20	9.8
	20/0.05	–	20	8.2
КПЭ	20/1.0	–	20	17.4 (2 фракции)
	20/0.15	–	20	13.0 (2 фракции)
	20/0.05	–	20	9.8
ПВП + КПЭ	20/0.4	–	20	7.9
	20/0.15	–	20	8.2 (нет фракции > 12.5 нм)
	20/0.05	–	20	8.5

совпадает (в пределах ошибки измерения [37]) с таковым для частиц, полученных при 30°C в растворе ПВК (табл. 7). Следовательно, макромолекулы ПВК при 30°C способны замещать макромолекулы ПВП в защитных экранах частиц меди, т.е. ПВК является относительно более сильной псевдоматрицей, чем ПВП [37].

Когда устойчивость комплекса Cu–ПВК, полученного при 30°, понижается охлаждением до 6°C (ниже предельной температуры в этой системе, табл. 5 и 7), то в отсутствие второго полимера даже наиболее крупные наночастицы металла лишаются полимерного экрана ПВК, и уже через 1 сутки золь разрушается (это выражается в быстром расширении распределения частиц по размерам в сторону больших размеров, табл. 7) [7]. Однако если перед охлаждением золь Cu–ПВК в него добавлен ПВП, размер наночастиц меди не изменяется (табл. 7), и золь сохраняет устойчивость к агрегации очень долгое время [37]. Следовательно, при низкой температуре выгодно замещение макромолекул ПВК в защитных экранах частиц меди на макромолекулы ПВП как более сильного в таких условиях полимерного комплексообразователя. Очевидно, что движущей силой избирательности в данной системе являются разные знаки энтальпии комплексообразования наночастиц меди с каждым из полимеров.

Если золь формируется в растворе смеси обоих полимеров – ПВК и ПВП, то как при 30°C, так и при 6°C образуются устойчивые золи, в которых распределение наночастиц по размерам является узким, а значения D_{av} различаются незначительно (табл. 7) [37]. Это свидетельствует о том, что при 30°C контролирует и прекращает рост наночастиц в основном ПВК, а при 6°C – преимущественно ПВП, поскольку в растворе ПВК при указанной температуре получить устойчивый золь невозможно в принципе (табл. 4).

Количественная оценка степени избирательности по уравнению (11) хорошо соответствует экспериментальным данным. Если диаметр частицы равен 10 нм (такие частицы есть во всех золях, содержащих смесь двух полимеров), то при 30°C число частиц, связанных с ПВК, в 10^3 раз превышает число частиц, связанных с ПВП [37].

Таким образом, благодаря избирательности взаимодействий наночастиц металла с макромо-

лекулами разного строения можно направленно подбирать пары полимерных комплексообразователей, значительно расширяя температурную область, в которой размер наночастиц металла в растворе смеси полимеров (независимо от способа получения смешанного золя) практически не зависит от температуры (табл. 7), а устойчивость золя к агрегации и окислению металла при варьировании температуры становится выше, чем в случае только одного полимера в золе при данной температуре [37, 48].

Конкуренция неионогенного полимера (ПВП) и полиэлектролита (КПЭ) за связывание с наночастицами меди

Использование пары полимеров ПВП и КПЭ для изучения избирательности удобно тем, что концентрацию свободного КПЭ в дисперсионной среде золя можно определить с высокой точностью из электронных спектров (максимум полосы поглощения при $\lambda = 274$ нм [48]) и присутствие ПВП этому не мешает.

Рассмотрим проявление избирательности во взаимодействии наночастиц меди с макромолекулами ПВП и КПЭ в бессолевой среде при разной температуре. При 20°C устойчивость комплексов наночастиц меди с каждым из полимеров сравнима по величине, о чем свидетельствуют практически одинаковые значения D_{av} для наночастиц меди, полученных в растворах ПВП и КПЭ (табл. 6) [48]. Это означает, что избирательность во взаимодействиях частиц с ПВП и КПЭ должна отсутствовать.

Действительно, если золь меди сформирован в растворе смеси этих полимеров при 20°C (условия узнавания), то при таком же, как с каждым из полимеров, D_{av} только 10% КПЭ от его общего содержания в золе связано с наночастицами меди вместо 20% в золе Cu–КПЭ [48]. Иными словами, в смешанном золе наночастицы меди по окончании реакции примерно в равных долях связаны с макромолекулами каждого из полимеров.

Однако при изменении температуры ситуация меняется. При 30°C устойчивость комплекса Cu–ПВП значительно меньше, чем комплекса Cu–КПЭ (табл. 7) [48]. В золе, полученном в смеси этих полимеров при 30°C, ширина распределения наночастиц меди по размерам и D_{av} практически не отличаются от данных характеристик для

золя Cu–КПЭ (табл. 7). Следовательно, контролирует и прекращает рост частиц в процессе их формирования преимущественно КПЭ. Это подтверждается одинаковой концентрацией КПЭ, связанного с наночастицами меди в золе Cu–КПЭ и смешанном золе при 30°C (25% КПЭ), и электрофорезом смешанного золя, при котором все частицы движутся к катоду, т.е. полимерные экраны частиц состоят из заряженных макромолекул КПЭ [48].

Кроме того, при 30°C КПЭ эффективно замедляет макромолекулы ПВП в защитных экранах частиц меди, полученных при 6°C, если перед нагреванием этого золя до 30°C в него добавить КПЭ (табл. 7) [48]. На это указывает неизменное значение D_{av} (табл. 7) и уменьшение содержания свободного КПЭ в дисперсионной среде смешанного золя после его нагревания.

При низкой температуре (6°C) устойчивость комплекса макромолекула ПВП–наночастица меди значительно выше, чем устойчивость комплекса частиц меди во фракции А золя Cu–КПЭ, которые первоначально (в начале реакции синтеза золя) были стабилизированы за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий с поликатионами. Вместе с тем она сравнима с устойчивостью комплекса частиц фракции Б с поликатионами, которые формировались ближе к концу реакции за счет увеличения вклада кулоновских сил в стабилизацию (табл. 7 и рис. 2, 5) [48].

Именно поэтому при формировании золя меди в смеси КПЭ и ПВП при низкой температуре на ранней стадии реакции, когда заряд на частицах практически отсутствует, размер частиц контролируют только макромолекулы ПВП (в конечном распределении в смеси полимеров отсутствует фракция крупных частиц А [48]). Ближе к концу реакции при отрицательном заряде металлических частиц растущие частицы “узнают” макромолекулы обоих полимеров примерно в равной степени. В итоге по окончании реакции золь состоит из очень мелких частиц металла – таких же, как золь медь–ПВП и частицы фракции Б золя медь–КПЭ (табл. 7), но связанных с тем и другим полимером. Расчет степени избирательности по уравнению (11) в рассмотренных системах полностью соответствует экспериментальным данным [48].

В водно-солевых средах в смеси ПВП и КПЭ существенно возрастает избирательность в пользу ПВП. В полной мере это реализуется при относительно больших концентрациях соли, когда различия в размере частиц, полученных с каждым из полимеров, т.е. в устойчивости комплексов, максимальны (табл. 6). Например, золь, синтезированный в смеси ПВП и КПЭ в 0.4 М растворе NaCl (значительно превышающей критическую концентрацию соли для золя Cu–КПЭ), содержит частицы, связанные только с ПВП [48]. Об этом свидетельствует ряд фактов. Во-первых, частицы меди в таком золе имеют практически такой же средний размер, как в золе медь–ПВП при данной ионной силе. Во-вторых, смешанный золь более чем наполовину состоит из наночастиц меди такого размера (менее 8 нм в диаметре), при котором не образуется устойчивый комплекс с макромолекулами КПЭ (это видно из табл. 6). Наконец, в смешанном золе после его получения весь КПЭ содержится в дисперсионной среде, т.е. отсутствуют связанные с КПЭ наночастицы меди [48].

Добавление в золь Cu–КПЭ, полученный в бессолевой среде, ПВП вместе с солью относительно большой концентрации (от 0.4 моль/л) приводит к полному замещению КПЭ в защитных экранах частиц и препятствует их росту (показано, что уже через 1 ч после добавления водно-солевого раствора ПВП весь КПЭ вытесняется из экранов частиц в дисперсионную среду [48]).

При меньших концентрациях соли в дисперсионной среде (при критической концентрации соли и ниже для золя Cu–КПЭ) наночастицы меди связаны в комплекс как с одним, так и с другим полимером независимо от способа получения смешанного золя. Из табл. 7 видно, что золь, полученный в растворе смеси ПВП и КПЭ с концентрацией NaCl 0.15 моль/л, практически не содержит частиц с $D > 12.5$ нм, имеющих в золе Cu–КПЭ. Однако из-за достаточно сильного снижения устойчивости комплекса Cu–ПВП при данной концентрации соли (табл. 6) его устойчивость сопоставима с таковой для частиц фракции с $D < 12.5$ нм в золе Cu–КПЭ. Поэтому в процессе синтеза золя рост частиц на ранней стадии реакции контролирует ПВП, а ближе к концу реакции – оба полимера примерно в равной степени (ситуация, аналогичная образованию золя в смеси этих полимеров в бессолевой среде при низкой температуре, табл. 7). Измерение концентрации КПЭ

в дисперсионной среде золя показывает, что в случае смешанного золя с наночастицами металла связано на 15% макромолекул КПЭ меньше, чем в золе Cu–КПЭ при той же концентрации соли. При этом численная концентрация частиц металла в смешанном золе больше (размер частиц меньше при той же массе), и для экранирования всех частиц только макромолекулами КПЭ потребовалось бы гораздо больше этого полимера [48].

При еще меньших концентрациях соли (0.05 моль/л, табл. 7), когда различия в устойчивости комплексов наночастиц с макромолекулами КПЭ и ПВП относительно невелики, избирательность во взаимодействиях макромолекул с частицами практически отсутствует (как и в бессолевой среде), а частицы металла по окончании синтеза золя в смеси полимеров в сопоставимых соотношениях связаны с тем и другим полимерами.

Полученные результаты показывают, что одновременное присутствие неионогенного полимера и полиэлектролита в водно-солевом растворе позволяет сохранить практически одинаковый размер частиц меди в широком интервале концентраций соли в дисперсионной среде (табл. 7). Это происходит благодаря прогрессивному увеличению относительной устойчивости комплекса макромолекула–наночастица, образованного неионогенным полимером, по мере увеличения ионной силы.

Таким образом, экспериментальное и теоретическое обоснование кооперативности, обратимости и избирательности нековалентных взаимодействий макромолекул и наночастиц металла позволяет предложить принципы контроля среднего размера и ширины распределения по размерам наночастиц в процессах синтеза золь полимер-металлических нанокомпозитов (псевдоматричных процессах) и управления агрегативной устойчивостью золь при практическом использовании. Эти принципы должны быть применимы практически к любым системам, независимо от природы макромолекул и наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai H., Toshima N. // *Polymeric Materials Encyclopedia*. New York: CRC Press, 1996. V. 2. P. 1310.
2. Hirai H., Toshima N. // *Tailored Metal Catalysts* / Ed. by Y. Iwasawa. Tokyo: D. Reidel Pub. Comp., 1986. P. 87.
3. Hirai H., Yakura N. // *Polym. Adv. Technol.* 2001. № 12. P. 724.
4. Hirai H., Yakura N., Seta Y., Hodoshima S. // *React. Func. Polym.* 1998. V. 37. P. 121.
5. *Химическая энциклопедия* / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
6. Литманович О.Е., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
7. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 4. С. 684.
8. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 8. С. 1374.
9. Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1984. V. 5. P. 381.
10. Литманович О.Е., Литманович А.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 4. С. 674.
11. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 11. С. 1875.
12. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 9. С. 1506.
13. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
14. Чернов А.А. *Современная кристаллография* / Под ред. Б.К. Вайнштейна, А.А. Чернова, Л.А. Шувалова. М.: Наука, 1980. Т. 3. С. 7.
15. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. *Введение в электрохимическую кинетику*. М.: Высшая школа, 1983.
16. Фрумкин А.Н. *Потенциалы нулевого заряда*. М.: Наука, 1982.
17. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Наука, 1984.
18. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. *Электрохимия*. М.: Высшая школа, 1987.
19. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000.
20. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. *Химическое осаждение металлов*

- в водных растворах. Минск: Университетское, 1987.
21. Иноуэ К., Китахара А., Косеки С., Мамамуси Р., Тамару К. Капиллярная химия / Под ред. К. Тамару. М.: Мир, 1983.
 22. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
 23. Henglein A. // *Electrochimie der metalle*. 1983. V. 93. № 163. P. 1914.
 24. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б*. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
 25. Dzubiella J., Moreira A.G., Pincus P.A. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1741.
 26. Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б*. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
 27. Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б*. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
 28. Clark A.T., Robb I.D., Smith R. // *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 2*. 1976. V. 72. P. 1489.
 29. Barrios A.D., Howard G.J. // *Makromol. Chem.* 1981. B. 182. S. 1081.
 30. Kawaguchi M., Takahashi A. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1980. V. 18. P. 2069.
 31. Ермакова Л.Н., Фролов Ю.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.
 32. Netz R.R., Joanny J.-F. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 9026.
 33. Харенко О.А., Харенко А.В., Калюжная Р.И., Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
 34. Изумрудов В.А., Харенко О.А., Харенко А.В., Гуляева Ж.Г., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.
 35. Ефремов В.А., Хохлов А.Р., Шикина Ю.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1992. Т. 34. № 6. С. 37.
 36. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б*. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
 37. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Богданов А.Г., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б*. 2003. Т. 45. № 3. С. 507.
 38. Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
 39. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 4. С. 670.
 40. Papisov I.M., Bolyachevskaya K.I., Yablokov Yu.S., Prokof'ev A.I., Litmanovich O.Ye., Markov S.V. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 106. P. 287.
 41. Papisov I.M. // *Polymeric Materials Encyclopedia*. New York: CRC Press, 1996. V. 6. P. 4038.
 42. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // *Adv. Polym. Sci.* 1989. V. 90. P. 140.
 43. Кабанов В.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А*. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
 44. Паписов И.М., Литманович А.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1977. Т. 19. № 4. С. 716.
 45. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // *Polymeric Materials Encyclopedia*. New York: CRC Press, 1996. V. 6. P. 4457.
 46. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // *Colloids Surf. A*. 1999. № 151. P. 399.
 47. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б*. 1998. Т. 40. № 1. С. 100.
 48. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533.
 49. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А*. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
 50. Hayakawa K., Kwak J. // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. № 3. P. 506.
 51. Hayakawa K., Kwak J. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 19. P. 3866.
 52. Hayakawa K., Fukutome T., Satake I. // *Langmuir*. 1990. V. 6. № 9. P. 1495.
 53. Dubin P.L., Curran M.E., Him J. // *Langmuir*. 1990. V. 6. P. 707.
 54. Satake I., Takahashi T., Hayakawa K., Maeda T., Aoyagi M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. V. 63. № 3. P. 926.
 55. Kiefer J.J., Somasundaran P., Ananthapadmanabhan K.P. // *Langmuir*. 1993. V. 9. № 5. P. 1187.
 56. Feng X.H., Dubin P.L., Zhang H.W., Kirton G.F., Bahadur P., Parrote J. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 6373.

**Pseudomatrix Synthesis of Polymer–Metal Nanocomposite Sols:
Interaction of Macromolecules with Metal Nanoparticles**

O. E. Litmanovich

*Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

ПЕРЕВОД @@@@

УДК 541.64:532.72

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОНЯТИЯ “ПОЛИМЕРНЫЙ ГЕЛЬ”¹

© 2008 г. Л. З. Роговина*, В. Г. Васильев*, Е. Е. Браудо**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Кратко рассмотрены современные представления о гелях полимеров. Предложено следующее определение понятия гель: гель – это твердое тело, состоящее как минимум из двух компонентов, один из которых (полимер) образует за счет ковалентных связей или нековалентных взаимодействий (соответственно “химические” и “физические” гели) трехмерную сетку, расположенную в среде другого компонента, являющегося жидкостью, причем количество последней как минимум достаточно для обеспечения эластических свойств геля, но может превышать количество полимера в десятки и сотни раз. Отмечено, что при высокой частоте сетки или высокой жесткости цепей полимера возможно образование хрупких гелей. Указано, что общим признаком физических гелей является наличие предела текучести. Приведены полученные ранее результаты работы авторов, в которой на примере гидрогелей желатины в широком диапазоне концентраций установлено существование двух пределов текучести в гелях полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Существует весьма обширная литература, посвященная процессам гелеобразования, структуре и свойствам гелей полимеров, значительная часть которой приведена в работе [1]. Определение понятия “гель” могло бы быть установлено на основе любого из перечисленных аспектов рассматриваемой проблемы, затронутых в этих работах. Тем не менее общепринятого определения данного понятия не существует до сих пор. Цель настоящей работы заключается в формулировании минимального и достаточного числа общих признаков, присущих любым гелям, позволяющих отличать их от каких-либо иных систем. Основному разделу статьи, посвященному указанной задаче, мы предпослали краткое изложение современного состояния знаний в области полимерных гелей.

Понятие “гель” возникло в недрах коллоидной химии, когда широко обсуждался вопрос, почему уменьшение количества растворителя в коллоидном золе в одних случаях приводит к образованию осадка, а в других – к формированию колло-

идного геля, т.е. твердой эластической системы, удерживающей в себе большое количество жидкости [2–5].

После того, как в результате работ советской школы исследователей [6, 7] стало ясно, что полимеры образуют истинные, а не коллоидные растворы, гели полимеров стали рассматривать отдельно от коллоидных систем.

Первые исследования в этом направлении обобщены в работах [8–13], а первая монография по полимерным гелям (студням) была написана С.П. Папковым в 1974 г. [14]. Более поздний обзор по гелям принадлежит Т. Такака [15].

КРАТКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЗНАНИЙ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Как правило, гели полимеров представляют собой систему полимер–растворитель (в большинстве случаев бинарную, но в принципе возможно наличие в системе нескольких растворителей), в которой существует пространственная сетка из макромолекул или их ассоциатов (агрегатов), способная удерживать большое количество растворителя (в десятки и сотни раз большее, чем количество самого полимера). Такие системы сохраняют свою форму под действием

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-32127а).

E-mail: rogovina@ineos.ac.ru (Роговина Лидия Захаровна).

собственного веса, и этим они отличаются от растворов полимеров.

Все существующие полимерные гели подразделяются на два класса: термонеобратимые (“химические”) и термообратимые (“физические”) [1, 8, 14, 16].

Гели первого типа представляют собой пространственно сшитые ковалентными связями полимеры, набухшие в большом количестве растворителя. Они могут быть получены либо путем набухания предварительно сшитого полимера, либо в процессе трехмерной полимеризации или поликонденсации, а также сшиванием олигомеров по концевым реакционноспособным группам в среде растворителя, причем свойства гелей (в частности соотношение между модулем упругости и равновесным набуханием) в этих двух случаях существенно различаются [17, 18]. Химические гели характеризуются равновесным модулем упругости [19, 20].

Большое количество растворителя и гибкость полимерных цепей служат причиной эластичности гелей полимеров, которая тем больше, чем больше гибкость полимерных цепей, чем меньше концентрация полимера в системе и чем больше расстояние между узлами сетки.

В тех случаях, когда макромолекулы характеризуются высокой жесткостью цепей, сетка является очень частой или набухание ее происходит в растворителе очень плохого термодинамического качества по отношению к полимеру, образуются гели, обладающие хрупкостью. Хрупкость характерна для гелей полиизоциануратов в анизоле [21], гелей олигоэфиракрилатов [22], а также для сеток, образованных сшиванием по концевым группам даже силоксановых олигомеров, обладающих очень высокой гибкостью цепи, но малой ММ (менее 1000) [23].

Большой интерес представляют гели набухшего сверхсшитого ПС, в котором в шивку дивинилбензолом вовлечена каждая фенильная группа ПС [24]. Такие гели способны поглощать много растворителя (до 500% от массы полимера). В зависимости от количества растворителя они могут быть хрупкими (однако не находятся в стеклообразном состоянии) или даже обладать некоторой эластичностью [25].

В то же время существуют гели, характеризующиеся высокоэластичностью (способностью к обратимой деформации, составляющей сотни процентов). Это свойство определяется в ряде случаев термодинамическим качеством растворителя по отношению к полимеру (как наблюдалось для желатины в ДМСО [26] и ПВС в N-метилпирролидоне и в формамиде при определенных условиях приготовления геля [27]).

Поскольку узлы сетки в химических гелях образованы ковалентными связями между макромолекулами и сшивающими агентами, такие гели способны разрушаться только вследствие химического течения (течения, вызываемого напряжением, способным привести к разрыву ковалентных связей с их последующей рекомбинацией в равновесном состоянии) [28] или термической деструкции полимера. Отнесение системы полимер–растворитель к классу гелей в случае химических гелей не вызывает поэтому никаких сложностей.

Сложности определения понятия “гель” относятся к физическим полимерным гелям. Поэтому прежде, чем перейти к формулировке определения, нам представлялось целесообразным кратко остановиться на природе и свойствах таких гелей.

ФИЗИЧЕСКИЕ ГЕЛИ

Природа пространственного каркаса физических гелей и характер его изменения в процессе деформирования могут быть весьма разнообразны. Как правило, узлы физической сетки образуются в растворах полимеров дифильного строения, макромолекулы которых содержат группы двух типов: сильно взаимодействующие с растворителем и взаимодействующие в большей степени друг с другом; последние и образуют узлы сетки на молекулярном уровне [8, 13]. Однако в большинстве синтетических и природных полимеров узлы сетки образуются не отдельными макромолекулами, а их агрегатами, состоящими из плохо растворимых участков различных макромолекул [1, 29, 30].

Строение узлов физической сетки варьирует в широких пределах. Так, узлы сетки могут быть результатом зацеплений между макромолекулами [30], могут быть образованы водородными связями между боковыми группами макромолекул [31–34], ионными и ионо-координационными

связями [19], взаимодействием одиночных, двойных или тройных спиралей [35–37], кристаллитами самого разного строения [1, 38–41], ассоциатами участков макромолекул, вообще не растворяющихся в используемых растворителях (как, например, в водных растворах гидрофобно-модифицированных полимеров) [42–44]. Следует отметить, что в некоторых случаях, когда узлы образованы крупными и жесткими кристаллитами, они не могут обратимо разрушаться, и гели с узлами такой природы ведут себя как химические гели [13].

Термодинамика образования физических гелей также может быть различной: гели могут представлять собой однофазные или двухфазные системы, с верхней или нижней критической температурой растворения [8, 14, 45], а также системы с незавершенным расслоением [14]. Подробно данная проблема рассматривалась в течение ряда лет С.П. Папковым, а с конца 70-х гг. Н. Bergmans [46, 47] и другими авторами. Это относится, в частности, к гелеобразованию атактического ПС (в макромолекуле которого отсутствуют какие-либо группы, способные к предпочтительным взаимодействиям или к кристаллизации), обнаруженному в 1979 г. в декалине и в CS_2 , а позднее и в других растворителях. Было установлено, что данный процесс происходит вследствие фазового расслоения раствора, и область гелеобразования определяется пересечением кривой, ограничивающей область фазового расслоения, и концентрационной зависимостью температуры стеклования [48–51].

Общим и основным свойством любых физических гелей является то, что узлы сетки обратимо возникают и разрушаются при изменении температуры, т.е. физические гели всегда термообратимы. Как правило, они образуются при охлаждении растворов и плавятся при нагревании. Однако в растворах полимеров с НКТР полимерная фаза, лежащая в основе узлов сетки, выделяется при повышении температуры, соответственно гели образуются при нагревании и плавятся при охлаждении.

Такое же свойство обнаружено нами у физических гелей, имеющих совсем другую природу, а именно у гелей полидиметилкарбосилоксанов в силоксановой жидкости, образующихся за счет водородных связей между боковыми группами

СООН, число которых в цепи весьма мало (0.5–2.5 мол. %) [33, 52]. При комнатной температуре система полидиметилкарбосилоксан–силоксановая жидкость представляет собой раствор, который с повышением температуры в области 80–160°C переходит в гель. Можно полагать, что это является результатом разворачивания макромолекулы ПДМС, приводящего к образованию более вытянутой конформации при повышении температуры. При разворачивании макромолекул происходит перестройка внутримолекулярных водородных связей в межмолекулярные, которые и лежат в основе сетки геля.

В зависимости от природы пространственного каркаса свойства физических гелей, а также области их применения существенно различаются. Наиболее широко исследуются в литературе процессы набухания и реологические свойства гелей. К последним относятся как статические упругие свойства, главным образом податливость [53–55], так и вязкоупругие свойства, в первую очередь частотные зависимости модулей накопления G' и потерь G'' [1, 56–58].

Приведенный краткий обзор лишь в небольшой степени показывает, сколь многогранна природа, строение и свойства гелей полимеров, особенно физических гелей. Тем более важно иметь общее определение понятия “гель полимеров”.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ “ГЕЛЬ”

Вопрос об определении понятия “гель” в той или иной степени рассматривался во многих работах, начиная с работ [2–5]. Специально вопрос о том, что есть гель, обсужден в работе [59]. В ней рассмотрены различные ранее приведенные определения геля и предложено собственное определение, основанное на феноменологических характеристиках. Это определение сформулировано следующим образом:

“Гель – это мягкий, твердый или твердообразный материал, состоящий из двух или более компонентов, один из которых является жидкостью, присутствующей в существенном количестве. Твердообразные гели характеризуются отсутствием равновесного модуля упругости, причем модуль накопления $G'(\omega)$ имеет отчетливо выраженное плато протяженностью по крайней мере

один порядок по времени в секундах, а модуль потерь $G''(\omega)$ в области плато значительно ниже модуля накопления”.

Это определение, в целом правильное, имеет, на наш взгляд, следующие недостатки.

1. Термины “мягкий” и “существенное количество” не определены.

Правильнее говорить о количестве жидкости, достаточном для обеспечения эластичности гелей (которая зависит также от гибкости полимерных цепей). Максимальное же количество жидкости, удерживаемое сеткой полимерных цепей, может быть очень велико и превышать в десятки и сотни раз количество полимера.

2. Утверждение о том, что твердообразные гели характеризуются отсутствием равновесного модуля упругости, как указывалось выше, справедливо лишь для физических гелей, а в химических гелях равновесный модуль упругости достигается всегда [19, 20]. Следует также отметить, что и в физических гелях при напряжениях лишь немного ниже первого предела текучести (см. ниже) наблюдается равновесный модуль упругости [55].

Наконец, постоянство модуля накопления $G'(\omega)$ в широком диапазоне частот или же отсутствие заметных релаксационных процессов в значительном диапазоне времен наблюдения. Это утверждение, как нам представляется, не следует абсолютизировать. В физических гелях, действительно, существует область частот, которой соответствует плато модуля накопления, однако для различных систем плато может проявляться в разном интервале частот [1, 16].

Мы предлагаем определение, согласно которому гель – это твердое эластическое тело (материал), состоящее как минимум из двух компонентов, один из которых (полимер) образует трехмерную сетку физических или химических связей, находящуюся в среде другого компонента, являющегося жидкостью, причем количество последней как минимум достаточно для обеспечения эластических свойств геля (хотя может в десятки и сотни раз превосходить количество полимерного компонента). Физический гель характеризуется также наличием одного или двух пределов текучести при напряжениях, превышении которых

приводит к разрушению сетки и переходу геля из твердого состояния в текучее.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ “ТВЕРДОЕ ТЕЛО”

В предложенном определении, как и в ряде предыдущих, наиболее плохо определенным является, как ни странно, понятие “твердое тело”. Применение его к гелям на первый взгляд кажется даже удивительным, поскольку гели с невысокой концентрацией полимера органолептически часто являются очень мягкими.

Одно из наиболее точных, как нам представляется, определений твердого тела приведено в отечественном “Физическом энциклопедическом словаре” [60]:

“Твердое тело – агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы и характером движения атомов, которые совершают малые колебания около положений равновесия”. Это определение, однако, не охватывает эластические тела.

Твердые тела подразделяются на два типа: хрупкие, не изменяющие своей формы ни при каких условиях, и пластичные (или бингамовские), не подвергающиеся течению при напряжениях, находящихся ниже предела текучести, и способные к течению при напряжениях выше этого предела [60]. Ко второй группе твердых тел относятся и гели.

При приложении напряжения к твердым телам последние подвергаются упругим деформациям, которые полностью исчезают после снятия напряжения. При возрастании напряжения и превышении его значения, соответствующего пределу текучести, становится возможным пластическое течение. Отличие пластического течения от вязкого состоит в том, что вязкое течение проявляется при любых напряжениях, а пластическое – лишь при напряжениях, превышающих предел текучести.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Рассматривая этот аспект определения понятия “гель”, мы возвращаемся к общности полимерных гелей и коллоидных гелей и в целом дис-

персных коллоидных систем. На существование предела текучести как критерия отличия твердообразных тел от жидкообразных впервые указали применительно к объектам коллоидной химии А.А. Трапезников (олеогели нафтенатов алюминия) и П.А. Ребиндер (суспензии бентонитовых глин) в Советском Союзе в 50–60-х гг. XX века [61–64].

При исследовании связи между напряжением и скоростью деформации в олеогелях были найдены пределы, т.е. установлены значения напряжений и скоростей сдвига, при которых система переходит от состояния хрупкого тела к неньютоновской жидкости [61, 62].

При исследовании предельно упрочненных суспензий бентонитовых глин обнаружены два предельных напряжения сдвига (рис. 1) [64]. При первом критическом напряжении происходит переход от практически полного отсутствия течения к шведовской области течения, т. е. к режиму, при котором в широком интервале напряжений наблюдаются весьма малые, но необратимые (пластические) деформации исследуемых систем, а соответствующая им вязкость является постоянной, т.е. не зависящей от напряжения. При дальнейшем росте напряжения достигается второе, бингамовское, критическое напряжение, после которого в узком интервале напряжений происходит лавинообразное разрушение структуры и соответственно резкое падение вязкости. Эта область представляет собой вторую область пластического течения.

В работах школы Г.В. Виноградова, исследовавшей другие дисперсные системы – консистентные смазки, была установлена обобщенная реологическая характеристика, связывающая напряжение и скорость деформации, и указывающая, в частности, на наличие предела текучести на кривых течения [65].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ТЕКУЧЕСТИ В ГИДРОГЕЛЯХ ЖЕЛАТИНЫ

Поскольку физические полимерные гели имеют много общего с коллоидными дисперсными структурами, в первую очередь наличие пространственного каркаса в жидкой среде, авторы настоящей статьи поставили в свое время (1973 г.) задачу определить реологическую характеристику физических полимерных гелей и главным об-

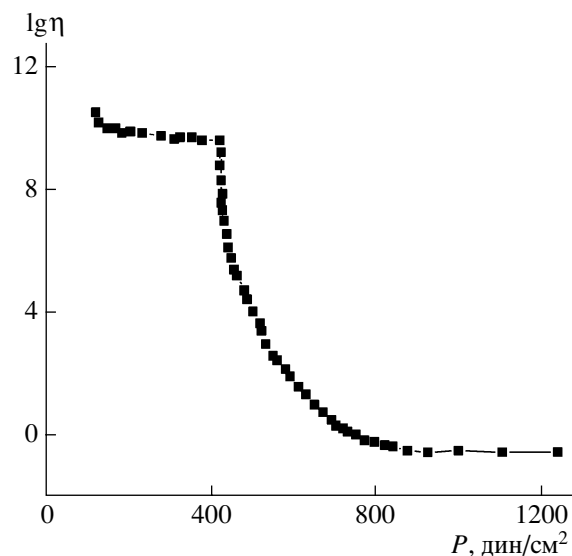


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости суспензии бентонитовых глин от напряжения сдвига [64].

разом установить для них пределы текучести (предельные напряжения сдвига).

Выполненная тогда работа была опубликована лишь в материалах реологической конференции [66], вследствие чего она стала известна лишь немногим специалистам. Поэтому нам представляется целесообразным подробно остановиться в данной статье на полученных результатах.

Отметим, что в процессе написания статьи мы ознакомились с большим обзором Barnes [67], опубликованным в 1999 г. и посвященным наличию предельного напряжения сдвига в твердых и структурированных жидких телах. В обзоре рассматриваются различные системы, в том числе коллоидные растворы, но ничего не говорится об упоминавшемся нами цикле работ русских ученых по коллоидным системам и вообще не рассматриваются гели. Это подтверждает, что тема нашей обзорной статьи может представлять значительный интерес.

В качестве объекта исследования своей работы мы использовали гидрогели желатины в интервале концентраций 0.5–50% масс. Измерения проводили как в режиме постоянного напряжения сдвига τ (в интервале $3 - (2 \times 10^3)$ Па), так и в режиме постоянной скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (в интервале $10^{-4} - 10^3$ с⁻¹).

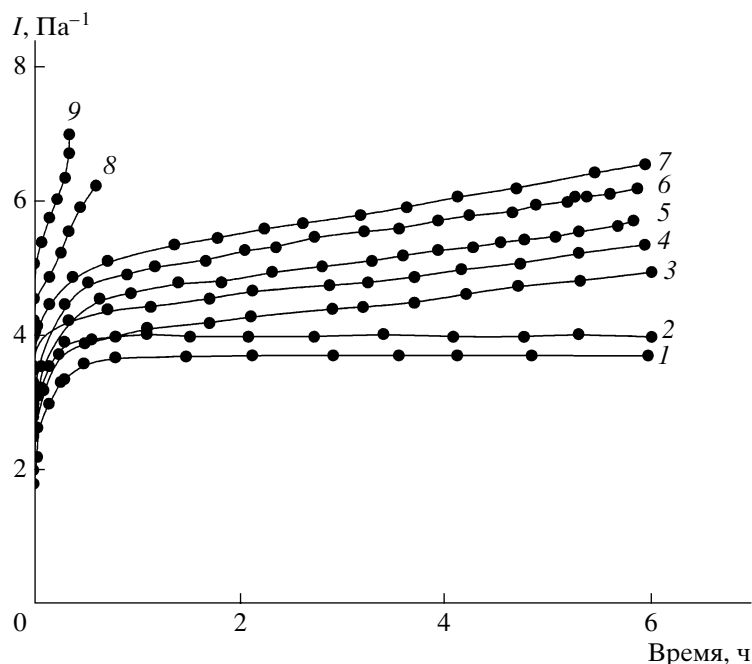


Рис. 2. Податливость 5%-ного геля желатины при 20°C и напряжении сдвига $\tau = 3.2$ (1), 6.5 (2), 13 (3), 32 (4), 130 (5), 980 (6), 1080 (7), 1180 (8) и 1110 Па (9).

На рис. 2 видно, что в режиме $\tau = \text{const}$ в геле с концентрацией полимера 5% при малых напряжениях (3.2 и 6.5 Па) развиваются лишь упругие деформации, а начиная с $\tau = 13$ Па возникают необратимые деформации. Таким образом, напряжение 6.5 Па является первым пределом текучести. Именно в области указанных малых напряжений физический гель характеризуется равновесным модулем упругости E .

При незначительном возрастании напряжений выше этого предела развивается ньютоновское течение гелей с неразрушенной структурой, при котором скорость деформации очень мала и не зависит от напряжения (разрушающиеся узлы сетки успевают восстановиться в процессе приложения напряжения) [68]. При дальнейшем повышении напряжения достигается второй предел текучести, после которого скорость деформации резко возрастает (соответственно вязкость системы падает) вплоть до полного разрушения структуры геля.

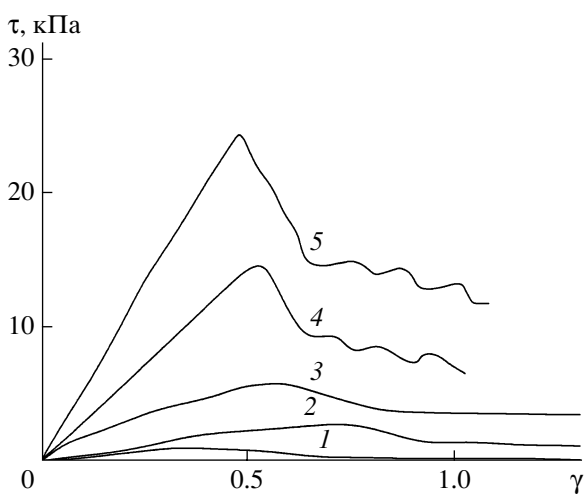


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации при $\dot{\gamma} = 0.57 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для гелей желатины с концентрацией 2 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 30% (5).

Определение зависимости напряжения от деформации при постоянной скорости сдвига (в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$) показало, как видно на рис. 3, что для гелей сравнительно невысоких концентраций (до 10%) данная зависимость выражается типичными кривыми с максимумом, высота которого характеризует прочность структуры геля, а при более высоких деформациях происходит стационарное течение [68]. Начиная с определенной концентрации геля, стационарное течение в нем не реализуется, а после максимального напряжения измеряемая система переходит в режим автоколебаний.

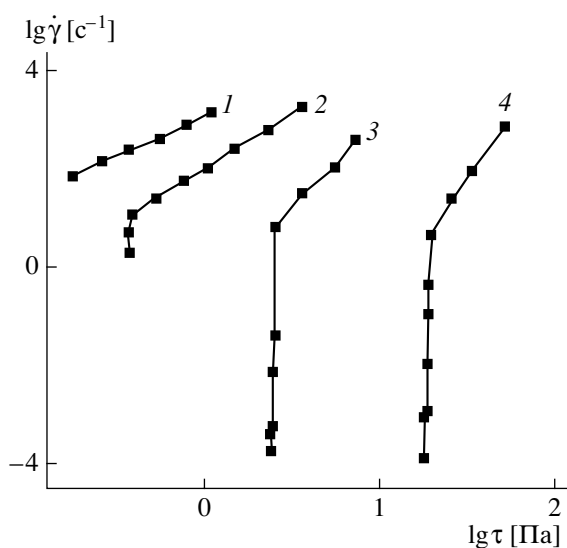


Рис. 4. Кривые течения гелей желатины с концентрацией 0.3 (1), 0.5 (2), 1 (3) и 2% (4) при 20°C в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$.

В области концентраций, соответствующих стационарному течению, были построены кривые течения $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau_{\text{стац}}$. При этом оказалось, что, как видно на рис. 4, только при весьма малой концентрации (0.3%) кривая имеет вид, типичный для растворов полимеров. Начиная с концентрации 0.5%, на кривых течения возникает вертикальный прямой участок в области малых $\dot{\gamma}$, соответствующий пределу текучести, т.е. напряжению, ниже которого ни при каких скоростях необратимые деформации не наблюдаются.

Представляет интерес тот факт, что пределы текучести, определенные в различных режимах, существенно (до двух порядков величины) различаются. Это отчетливо видно на рис. 5. Здесь показан рост вязкости η 2%-ного геля (определенной как отношение $\tau_{\text{стац}}/\dot{\gamma}$) с уменьшением скорости сдвига в той области $\dot{\gamma}$, в которой реализуется течение, и экстраполяция η к тем значениям, которые экспериментально реализуются в режиме $\tau = \text{const}$, когда скорость деформирования очень мала.

Таким образом, при $\dot{\gamma} = \text{const}$ возможно течение только гелей с достаточно редкой и подвижной сеткой, разрушение которой приводит к неньютоновскому течению, а при $\tau = \text{const}$ возможно течение значительно более концентрированных

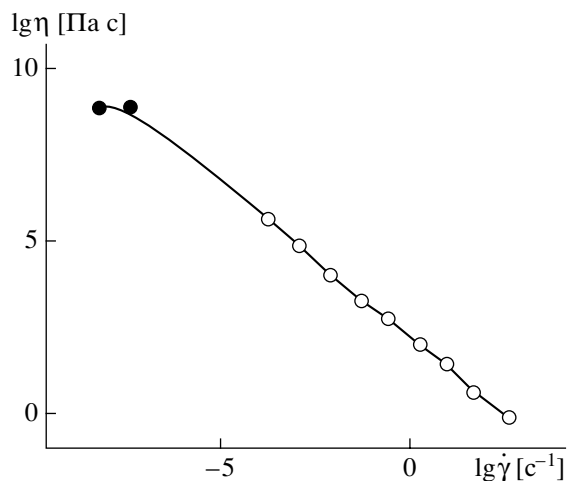


Рис. 5. Зависимость вязкости от скорости сдвига, измеренная в режимах $\dot{\gamma} = \text{const}$ (светлые точки) и $\tau = \text{const}$ (темные).

гелей, в которых при приложении напряжения в процессе ползучести разрывается часть узлов, а после снятия напряжения узлы восстанавливаются в новом равновесном положении, и система остается в состоянии геля.

Приведенные данные показывают, что по крайней мере для гидрогелей желатины характерно наличие двух пределов текучести в режиме $\tau = \text{const}$ и одного предела текучести в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$. Следует отметить, что пределы текучести физических гелей полимеров были обнаружены нами впервые.

Если гель весьма слабый и он имеет очень низкий предел текучести, то приложенное напряжение может соответствовать области текучести системы и, как следствие, возможны случаи, когда не удастся установить гелеобразное состояние системы.

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Говоря о предельных напряжениях сдвига, нужно иметь в виду, что абсолютных предельных характеристик не бывает. С.Н. Журковым и его школой показано, что как обычные твердые низкомолекулярные тела, так и твердые полимеры при длительном воздействии напряжений разрушаются при напряжениях значительно меньше

предельных, т.е. они характеризуются долговечностью (временем от момента приложения напряжения до момента разрушения материала) [69, 70].

В работе [71] при изучении кинетики развития обратимых и необратимых деформаций битума с большим содержанием асфальтенов (близкого по строению к полимерным гелям) было показано, что необратимые деформации (ползучесть) начинают медленно развиваться при напряжениях ниже предельного напряжения сдвига. Таким образом, была обнаружена долговечность и в системах типа полимерных гелей.

О ТИКСОТРОПИИ ГЕЛЕЙ

В связи с проблемой разрушения или неразрушения структуры геля в процессе течения следует отметить, что возможно тиксотропное и нетиксотропное течение гелей. Подробно проблеме тиксотропии различных физических систем, к числу которых относятся и гели, посвящен сравнительно недавний весьма интересный обзор [72]. При тиксотропном разрушении геля при напряжениях намного выше первого предела текучести и последующем снятии этого напряжения структура геля полностью восстанавливается во времени. При отсутствии тиксотропии при высоких напряжениях сдвига происходит разрушение геля, и целостность структуры не восстанавливается. Гели желатины относятся ко второму типу гелей, а, например, гели гидрофобно-модифицированных полимеров в воде, узлы которых образованы мицеллами, состоящими из большого числа гидрофобных боковых групп, являются тиксотропными [73].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткое рассмотрение основных направлений, в которых развиваются исследования полимерных гелей, показывает, сколь различны эти гели по процессам образования, структуре и свойствам. Предложено определение понятия "гель", объединяющее гели независимо от перечисленных характеристик.

Авторами впервые экспериментально определены пределы текучести (предельные напряжения сдвига) физических гелей (гидрогелей желатины) при постоянном напряжении и постоянной

скорости сдвига в интервале концентраций 0.5–50%. При этом обнаружено существенное различие указанных пределов (до двух порядков величины) при измерении в режимах $\tau = \text{const}$ и $\dot{\gamma} = \text{const}$, обусловленное, по-видимому, различием скоростей деформирования, реализуемых в этих названных режимах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *te Nijenhuis K.* // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 130. P. 1436.
2. *Кройт Г.Р.* // Успехи химии. 1940. Т. 9. № 6. С. 682.
3. *Graham T.* // Phyl. Trans. Roy. Soc. 1861. V. 151. P. 682.
4. *Lloid D.J.* // Colloid. Chemistry / Ed. by J. Alexander. New York: Chem. Catalog. Co., 1926. P. 767.
5. *Hermans P.H.* // Colloid Science / Ed. by H.P. Kruyt. Amsterdam: Elsevier, 1949. V. II. P. 483.
6. *Папков С.П., Роговин З.А., Каргин В.А.* // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 1. С. 156.
7. *Папков С.П., Каргин В.А., Роговин З.А.* // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 5–6. С. 607.
8. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
9. *Ferry J.D.* Advances Prot. Chem. / Ed. by M.L. Amson and J.T. Edsal. New York: Acad. Press Inc., 1948. V. 4. P. 1.
10. *Гликман С.А.* Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1959.
11. *Flory P.J.* // Farad. Disc. Chem. Soc. 1974. № 57. P. 7.
12. *Липатов Ю.С., Прошлякова Н.Ф.* // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 7. С. 517.
13. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 6. С. 1102.
14. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
15. *Tanaka T.* // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by A. Klingsberg, P. Piccinini. New York: Wiley, 1985. V. 7. P. 514.
16. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

18. *Vasil'ev V.G., Rogovina L.Z., Slonimsky G.L.* // *Polymer*. 1985. V. 26. № 10. С. 1667.
19. *Braudo E.E., Plashchina I.G.* // *Food Macromolecules and Colloids*/Ed. by E. Dickinson, D. Lorient. Cambridge: The Royal Soc. of Chem., 1995.
20. *Picot D.R., Ross-Murphy S.B.* // *Polymer Gels and Networks* / Ed. by Y. Osada, A.R. Khokhlov. New York: Marcel Dekker, 2002.
21. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Френкель Ц.М., Панкратов В.А., Слонимский Г.Л.* // *Высокомолек. соед. А*. 1984. Т. 26. № 1. С. 182.
22. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. М.: Химия, 1983. С. 231.
23. *Роговина Л.З.* // *Шестая Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров*. Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1997. С. 30.
24. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P.* // *React. Polym.* 1990. V. 13. P. 27.
25. *Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsyurupa M.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 6. P. 1553.
26. *Григорьева В.А., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // *Высокомолек. соед. А*. 1975. Т. 17. № 1. С. 143.
27. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л., Гембицкий Л.С., Серова Е.А., Григорьева В.А., Губенкова Е.Н.* // *Высокомолек. соед. А*. 1973. Т. 15. № 6. С. 1256.
28. *Тобольский А.* *Свойства и структура полимеров*. М.: Химия, 1964.
29. *Clark A.H., Ross-Murphy S.B.* // *Adv. Polym. Sci.* 1987. V. 83. P. 57.
30. *Ross-Murphy S.B.* // *Polymer Gels* / Ed. by De Rossi et al. New York: Plenum Press 1991.
31. *Stadler R., de Lucca Freitas* // *Colloid Polym. Sci.* 1986. V. 264. № 3. P. 773.
32. *Stadler R.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 1. P. 121.
33. *Щеголихина О.И., Васильев В.Г., Роговина Л.З., Левин В.Ю., Жданов А.А., Слонимский Г.Л.* // *Высокомолек. соед. А*. 1991. Т. 33. № 11. С. 2370.
34. *Suresh S., Painter P.C., Coleman M.M.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 17. P. 4853.
35. *Smidsroed O., Grasdalen H.* // *Carbohydr. Polym.* 1982. V. 2. P. 270.
36. *Morris F.R., Norton I.I.* // *Aggregation Processes in Solutions* / Ed. by E. Wyn-Jones, J. Gormally. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 549.
37. *Harrington W.F., von Hippel P.N.* // *Adv. Prot. Chem.* 1961. V. 16. № 1. P. 1.
38. *Keller A.* // *Faraday Discuss.* 1995. V. 101. P. 3.
39. *Keller A.* // *Structure-Property Relationships of Polymer Solids*/Ed. by A. Hiltner. New York: Plenum Press, 1983. P. 25.
40. *Callister S., Keller A., Hikmet R.M.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990. V. 39. P. 19.
41. *Tan H.M., Chang B.H., Baer E., Hiltner A.* // *Eur. Polym. J.* 1983. V. 19. № 10–11. P. 1021.
42. *Potemkin I.I., Khokhlov A.R.* // *Polymer Gels and Networks* / Ed. by Y. Osada, A.R. Khokhlov. New York: Marcel Dekker, 2002.
43. *Yang Y., Schulz D., Steiner C.A.* // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 1. P. 173.
44. *Роговина Л.З., Васильев В.Г., Чурочкина Н.А., Пряхина Т.А., Хохлов А.Р.* // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т. 46. № 4. С. 644.
45. *Панков С.П.* *Физико-химические основы переработки растворов полимеров*. М.: Химия, 1971.
46. *Arnauts J., Bergmans H.* // *Polymer Commun.* 1987. V. 28. P. 66.
47. *Stoks W., Bergmans H., Molderaers P., Mewis J.* // *British Polym. J.* 1988. V. 20. № 4. P. 361.
48. *Wellinghoff S., Shaw J., Baer E.* // *Macromolecules*. 1979. V. 12. P. 335.
49. *Tan H.M., Moet A., Hiltner A., Baer E.* // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 1. P. 28.
50. *Hikmet R.M., Callister S., Keller A.* // *Polymer*. 1988. V. 29. № 8. P. 1378.
51. *Arnauts J., Bergmans H.* // *Physical Networks; Polymers and Gels* / Ed. by W. Burhard, S.B. Ross-Murphy. New York: Elsevier, 1990. Ch. 3. P. 35.
52. *Rogovina L.Z., Tchegolikhina O.A., Vasiliev V.G., Levin V.Yu., Zhdanov A.A.* // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 45. P. 53.
53. *Иванова-Чумакова Л.В., Ребиндер П.А., Крус Г.И.* // *Коллоид. журн.* 1956. Т. 18. № 6. С. 682.
54. *Браудо Е.Е., Плащина И.Г., Кузьмина Н. С., Толстогузов В.Б.* // *Высокомолек. соед. А*. 1974. Т. 16. № 10. С. 2240.
55. *Григорьева В.А., Роговина Л.З., Слонимский Г.Л.* // *Высокомолек. соед. А*. 1975. Т. 17. № 9. С. 2045.
56. *te Nijenhuis K.* // *Physical Networks; Polymers and Gels* / Ed. by W. Burhard, S.B. Ross-Murphy. Amsterdam: Elsevier, 1990. Ch. 2. P. 15.

57. *te Nijenhuis K., Winter H.H.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 2. P. 411.
58. *te Nijenhuis K.* // *Macromol. Symp.* 2001. V. 171. P. 186.
59. *Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O.* // *Polymer Gels Networks*. 1993. V. 1. № 1. P. 5.
60. Большой энциклопедический словарь, М.: Большая советская энциклопедия, 1998.
61. *Трапезников А.А., Федотова В.А.* // Докл. АН СССР. 1952. Т. 82. № 1. С. 97.
62. *Федотова В.А., Трапезников А.А.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120. № 1. С. 130.
63. *Ребиндер П.А.* // Изв. АН СССР. 1957. № 11. С. 1284.
64. *Федотова В.А., Ребиндер П.А.* // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 5. С. 644.
65. *Павлов В.П., Виноградов Г.В.* // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. № 3. С. 424.
66. *Роговина Л.З., Слонимский Г.Л., Григорьева В.А., Васильев В.Г.* // Реология полимерных и дисперсных систем и реофизика. Минск, 1973. Ч. I. С. 146.
67. *Barnes H.A.* // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1999. V. 81. № 1. P. 133.
68. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
69. *Журков С.Н., Нарзулаев Б.Н.* // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 10. С. 1677.
70. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
71. *Малкин А.Я., Сабсай О.Ю., Веребская Е.А., Золотарев В.А., Виноградов Г.В.* // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 181.
72. *Barnes N.A.* // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1997. № 1. P. 1.
73. *Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G., Churochkina N.A., Prynkhina T.I.* // *Macromol. Symp.* 2001. V. 171. P. 225.

Definition of the Concept of Polymer Gel

L. Z. Rogovina^a, V. G. Vasil'ev^a, and E. E. Braudo^b

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^b *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: rogovina@ineos.ac.ru*

Abstract—The current ideas concerning polymer gels are outlined. The following definition of gel is proposed: a gel is a solid composed of at least two components, one of which (polymer) forms a three-dimensional network by virtue of covalent or noncovalent bonding (chemical and physical gels, respectively) in the medium of the other component (liquid), wherein the minimum amount of the liquid is sufficient for ensuring the elastic properties of the gel, although it may exceed tens to hundreds of times the amount of the polymer. It is noted that, at a high network density or high polymer-chain rigidity, the formation of fragile gels is possible. A general feature of physical gels is the existence of the yield point. Earlier results, which suggest the existence of two yield points in polymer gels, as found in studies of gelatin hydrogels over a wide concentration range, are surveyed.

УДК 541.64:539.2:537.3

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ПОЛЯХ ВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ

© 2008 г. В. В. Кочервинский

Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Проанализированы закономерности твердофазных полиморфных превращений под действием сильных электрических полей в кристаллизующихся гибкоцепных сегнетоэлектрических полимерах на основе ПВДФ. Методом ИК-спектроскопии для пленок гомополимера, которые кристаллизовались в смеси неполярной α - и полярной β -фаз обнаружено протекание двух переходов: $\alpha \rightarrow \alpha_p$ и $\alpha \rightarrow \beta$. Если такие пленки закристаллизованы в сегнетоэлектрической β -фазе, то действие поля сводится к процессам переориентации сегментов цепей с конформацией плоского зигзага. При этом возможно обратимое и необратимое изменение кристалличности. Сдвиг положения ряда полос скелетных колебаний по частоте указывает на изменение механических напряжений на атомных связях. Для сополимеров на основе винилиденфторида в полярных кристаллах поле может инициировать молекулярные перегруппировки, которые приводят к повышению межцепной плотности упаковки цепей в решетке. Предположено, что замедленная кинетика твердофазных превращений, инициированных полем, контролируется двумя факторами. С одной стороны, зарождение новой фазы протекает по флуктуационному механизму появления в исходных кристаллах конформационных дефектов типа кинк-связей. Важную роль в таких процессах играет динамика приграничных с кристаллами проходных цепей аморфной фазы, когда уменьшение их активационной энергии в процессах микроброуновской подвижности повышает вероятность появления в кристалле конформационного дефекта. С другой стороны, существенна роль пространственного заряда (в том числе и за счет инжектированных из металла электродов носителей) в формировании локального электрического поля. Учет роли обоих факторов может качественно объяснять особенности кинетики рассмотренных структурных превращений в поле.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные диэлектрики за последнее время образовали класс материалов, который может быть перспективным при конструировании различных сенсоров и элементов оптических систем [1]. Одно из возможных применений названных веществ – создание на их основе новых материалов с нелинейными оптическими свойствами. При введении в полимер хромофорных групп они должны образовывать нецентросимметричную структуру. Это достигается поляризацией рассматриваемых материалов в электрических полях высокой напряженности. Для получения стабильных и воспроизводимых физических харак-

теристик важно исследовать механизмы поляризации [2–12], что особенно интересно для полимерных сегнетоэлектриков, так как они позволяют повысить и стабилизировать оптическую анизотропию, формируемую в материале [13]. Ряд полимерных сегнетоэлектриков именно после поляризации обнаруживает высокие значения пьезо- и пироактивности [14–30], что позволяет использовать их непосредственно при создании различного рода сенсоров [31]. Величина пьезо- и пироотклика этих материалов определяется остаточной поляризацией [32, 33], поэтому условия поляризации могут сильно сказываться на характеристиках, например, пиродетекторов [34] или сенсоров регистрации ударных волн [35].

E-mail: kochval@orc.ru (Кочервинский Валентин Валентинович).

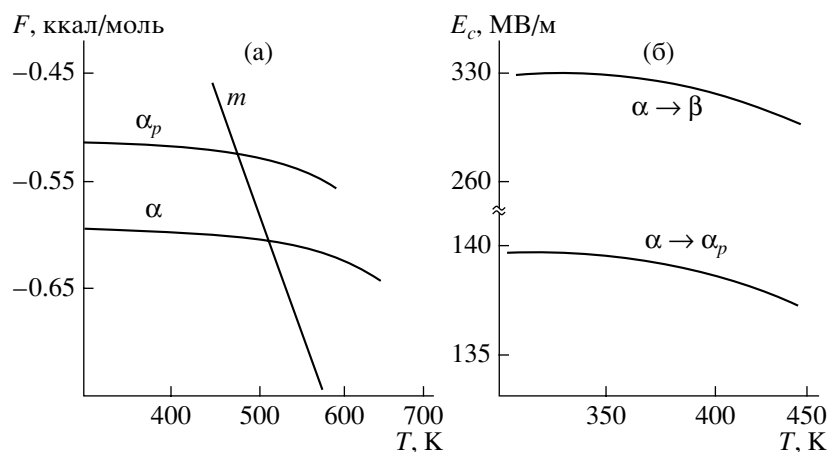


Рис. 1. Температурные зависимости минимума локальной свободной энергии от температуры для расплава (m), α - и α_p -фаз (а) и критических полей переходов $\alpha \rightarrow \alpha_p$ и $\alpha \rightarrow \beta$ (б) в ПВДФ [44].

Предложено много различных способов поляризации [36–41], но есть общая фундаментальная проблема оценки структурных изменений в полимерных электретах, которые инициируются полями высокой напряженности. В настоящей работе для решения этой задачи был выбран класс сегнетоэлектрических материалов на основе кристаллизующихся полимеров. Наиболее изученными в структурном отношении среди них являются ПВДФ и его сополимеры [42], которые могут рассматриваться как модельные соединения. В предыдущем сообщении [43] рассмотрены результаты работ, в которых структурные изменения при поляризации ПВДФ исследованы методом рентгеновской дифракции в больших углах. Акцент был сделан на роль сильно выраженного для этого полимера полиморфизма кристаллов. Показано, что существование предсказанных переходов между полиморфными модификациями под действием поля [44] качественно подтверждается экспериментом. В настоящей работе детали таких твердофазных превращений в ПВДФ анализируются на основании данных ИК-спектроскопии. На примере сополимеров ВДФ с другими сомономерами показано, что их поляризация может сопровождаться особыми структурными изменениями, которые не отмечены в гомополимере. Выделены результаты ряда интересных и редких работ, посвященных кристаллизации из расплава в поле. Рассмотрены также кинетические особенности индуцированных полем фазовых превращений в исследуемых полимерах.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПВДФ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Кристаллизация ПВДФ может осуществляться в четырех различных модификациях, которые различаются как типом решетки, так и конформацией цепи [42]. Кристаллизация из расплава обычно протекает в α -фазе с моноклинной решеткой. Две цепи на ячейку с конформацией $TGTG^-$ имеют противоположные дипольные моменты, так что в целом она получается неполярной. α_p -Модификация отличается от предыдущей только тем, что ячейка получается полярной из-за одинакового направления отмеченных дипольных моментов. β -Модификация характеризуется орторомбической решеткой с полярной ячейкой, в которой цепи имеют конформацию плоского зигзага. Наконец γ -модификация также содержит полярную ячейку при конформации цепи $T_3GT_3G^-$. Возможность переходов между отмеченными модификациями была теоретически предсказана ранее [44], что отражено на рис. 1.

Для одноосно-вытянутых пленок ПВДФ, где кристаллы находятся в полярной β -модификации, колебательная спектроскопия может прояснить целый ряд деталей в механизме структурных превращений в полях высокой напряженности [45–49]. Одна из характерных особенностей изменения ИК-спектров при поляризации отмеченных пленок показана на рис. 2а [47]. Видно, что в области изгибных (510 см^{-1}) и маятниковых (445 см^{-1}) колебаний групп CF_2 поле сказывается на интенсивности соответствующих полос поглощения

противоположным образом. Такая же закономерность была отмечена ранее [50, 51]. На рис. 2б показана схема прохождения света через образец. Здесь на пленку толщиной d под углом β' падает поляризованное излучение, характеризуемое вектором E_l . Дипольный момент μ мономерного звена (создаваемый двумя связями CF) в общем случае образует угол θ с нормалью к поверхности пленки, вдоль которой приложено электрическое поле. В серии работ [45–48] использовали текстурированные пленки ПВДФ, в которых, согласно данным рентгеновского метода, азимутальное распределение интенсивности рефлекса 001 приводит к значению среднеквадратичного косинуса угла оси c решетки (ось макромолекулы) $\langle \cos^2 \theta_c \rangle = 0.983$. Близкое значение $\langle \cos^2 \theta_c \rangle \approx 0.97$ получается из дихроичного отношения полосы поглощения 470 см^{-1} , характерной для конформации плоского зигзага [42].

Таким образом, можно принять, что все дипольные моменты перпендикулярны оси вытяжки. Предполагали также, что перпендикулярно поляризованный свет распространяется с одинаковой скоростью независимо от угла падения, т.е. принимали, что показатели преломления n_x и n_y равны. В данном случае, в отличие от точного рассмотрения [52] для поглощения A использовали упрощенное выражение [47]

$$A \approx \int_0^{2\pi} f(\mu) \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} E_l \right)^2 d\theta, \quad (1)$$

где $f(\mu)$ – ориентационная функция распределения дипольного момента, E – амплитуда падающего света, а $\partial \mu / \partial q$ – производная от дипольного момента по нормальной координате. Для колебания с полосой поглощения 510 см^{-1} вектор переходного момента $\partial \mu / \partial q \parallel \mu$, в то время как для колебания с полосой 445 см^{-1} вектор $\partial \mu / \partial q \perp \mu$. Тогда для света, поляризованного перпендикулярно направлению вытяжки, справедливы соотношения

$$A_{510} = K_{510} d \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{510}(\theta) \sin^2 \theta d\theta \quad (2)$$

$$A_{445} = K_{445} d \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{445}(\theta) \cos^2 \theta d\theta \quad (3)$$

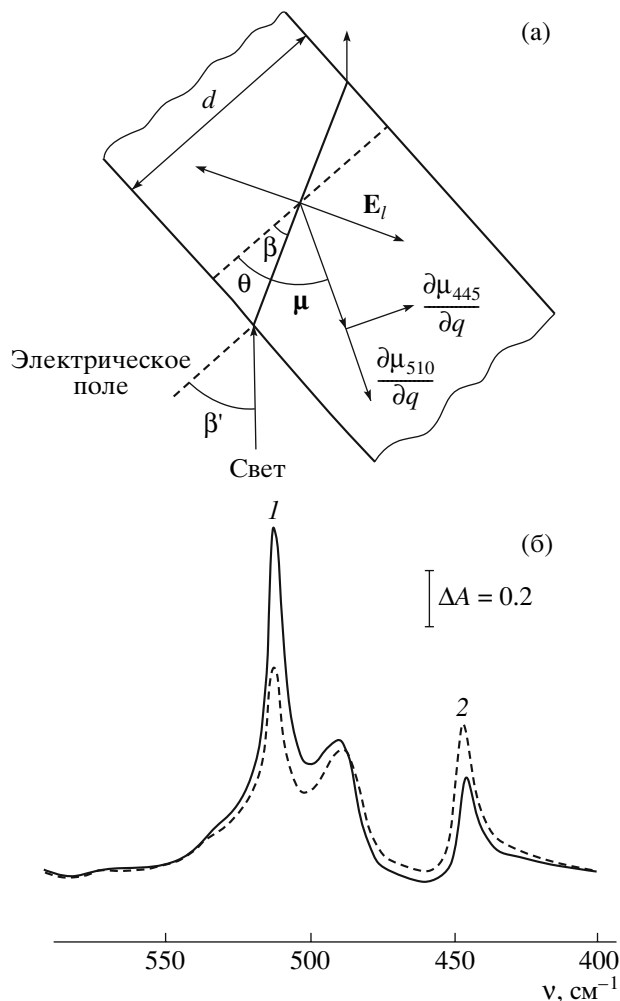


Рис. 2. Схема взаимодействия поляризованного излучения с дипольным моментом μ для колебаний разного типа в пленке, находящейся в поле высокой напряженности, (а) и изменение спектра поглощения в области $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ для одноосно-вытянутой пленки ПВДФ с кристаллической β -фазой до (1) и после поляризации (2) в поле напряженностью 240 МВ/м (б) [47].

Здесь f_{510} и f_{445} – ориентационные функции распределения дипольных вкладов в соответствующее поглощение, K_{510} и K_{445} – феноменологические коэффициенты, учитывающие эффекты внутреннего поля. При вращении образца относительно оси вытяжки в предположении, что $\sin \beta = n_x^{-1} \sin \beta' = n_y^{-1} \sin \beta'$, справедливо выражение

$$A_{510}(\beta) = \frac{K_{510} d}{2 \cos \beta} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{510}(\theta - \beta) d\theta \quad (4)$$

Учитывая ряд тригонометрических соотношений, можно записать

$$A_{510}(\beta) = \frac{K_{510}d}{2\cos\beta} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_{510}(\theta) \times [1 - (\cos 2\theta \cos 2\beta + \sin 2\theta \sin 2\beta)] d\theta \quad (5)$$

В дальнейшем использована симметричная функция распределения $f_v(\theta) = f_v(-\theta)$, которая подчиняется условию нормировки

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_v(\theta) d\theta = 1$$

С учетом этого равенства поглощение для обеих рассмотренных полос имеет вид

$$A_{510}(\beta) = \frac{K_{510}d}{2\cos\beta} (1 - \cos 2\beta \langle \cos 2\theta \rangle_{510}) \quad (6)$$

$$A_{445}(\beta) = \frac{K_{445}d}{2\cos\beta} (1 + \cos 2\beta \langle \cos 2\theta \rangle_{445}) \quad (7)$$

$$\text{где } \langle \cos 2\theta \rangle_v = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} f_v(\theta) \cos 2\theta d\theta.$$

Из соотношений (6) и (7) отчетливо видна зависимость поглощения A как от угла падения излучения на пленку, так и от ориентации дипольного момента относительно нормали. Таким образом, при известном угле падения (β' и соответственно β) можно проследить, как поле высокой напряженности влияет на ориентационное состояние диполей по отношению к нормали пленки. Исходные экспериментальные данные показаны на рис. 3 для обоих типов колебаний. Видно, что поле существенно сказывается на поглощении обеих полос. При выбранном угле падения излучения в соответствии с соотношениями (6) и (7) это можно объяснить только изменением ориентации дипольного момента групп CF_2 относительно подаваемого на пленку поля. Кривые имеют явно гистерезисный характер, где коэрцитивное поле оказывается того же порядка, что и при наблюдении в данных объектах диэлектрического гистерезиса [53]. Такой результат однозначно указывает на то, что отмечаемое сегнетоэлектричество в рассматриваемом классе полимеров имеет в основе структурную природу, т.е. обязано проявлению связанных зарядов. Из рис. 3

следует, что в полях выше коэрцитивных наблюдается противоположный характер изменения поглощения для рассматриваемых полос. Этот эффект предсказывается формулами (6) и (7) и имеет причиной различие векторов переходного момента для названных типов колебаний. Существенно отметить, что увеличение циклов поляризации (поле $+$ \rightarrow поле $-$) закономерно изменяет характер кривых, указывая на постепенное накопление отмеченных структурных изменений.

Поскольку соотношения (6) и (7) позволяют оценить средние значения угла $\bar{\theta}$, их можно получить из данных, представленных на рис. 4 [45]. Видно, что в неполяризованной пленке ($E = 0$) угол θ составляет 52.4° . Повышение поля в первом цикле (со знаком "минус"), как видно из кривой 1, приводит к снижению $\bar{\theta}$, что отвечает повороту дипольного момента μ мономерного звена в направлении приложенного поля (нормали к поверхности пленки). Второй цикл поляризации (повышение поля $+$) отражает, согласно кривой 2, ту же тенденцию. Следует, однако, подчеркнуть, что здесь даже в условиях поля одной напряженности (по модулю) $\bar{\theta}$ оказывается ниже, чем в первом цикле поляризации. Причина этого заключается в том, что определенную роль в рассматриваемых явлениях играет инжекция носителей из электродов [53], механизм которой может различаться при разной поляризации [54].

Из сравнения кривых 1, 1' и 2, 2' видно, что выключение поля после проведения обоих циклов поляризации значительно повышает рассматриваемый угол. Поэтому поворот дипольного момента в поле носит в существенной степени обратимый характер. Отмеченный факт приводит к ряду следствий. Сопоставление данных рис. 4 и описанного в аналогичном эксперименте [55] повышения степени кристалличности при поляризации ПВДФ показывает, что при этом снижается средний угол между дипольным моментом группы CF_2 и вектором напряженности. Экспериментальные данные демонстрируют обратимость отмеченных структурных изменений. Поскольку удельный объем кристалла ниже, чем аморфной фазы, обсуждаемые факты могут прояснять причину обнаруженной в последнее время гигантской электрострикции в рассматриваемом классе полимеров [56]. Как следует из рис. 4, после вы-

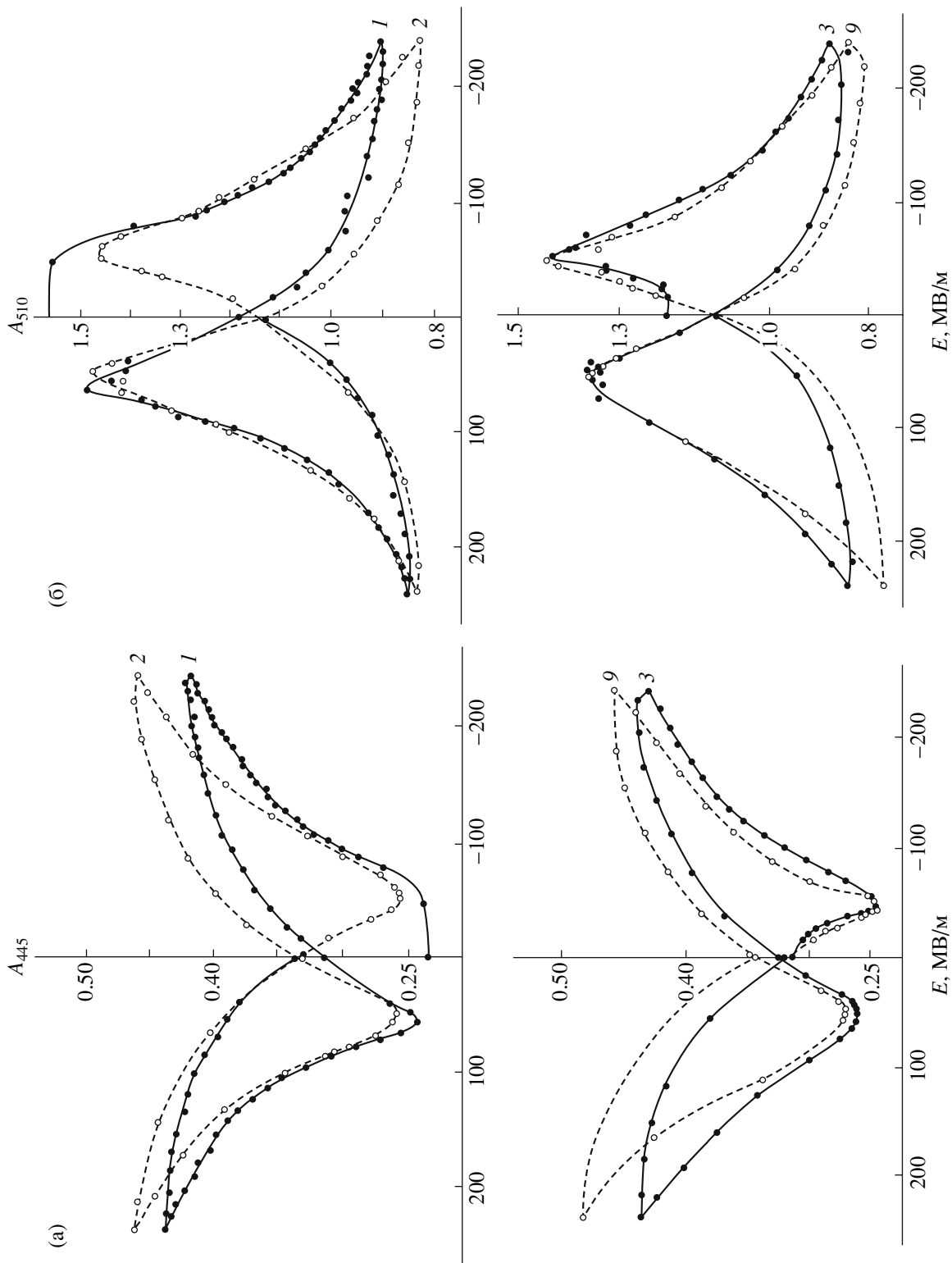


Рис. 3. Полевые зависимости поглощения в области маятниковых 445 см^{-1} (а) и изгибных 510 см^{-1} (б) колебаний группы SF_2 в одноосно-вытянутой пленке ПВДФ, поляризованной с разным числом циклов (цифры у кривых); светлые кружки – повышение поля, темные кружки – снижение поля [48].

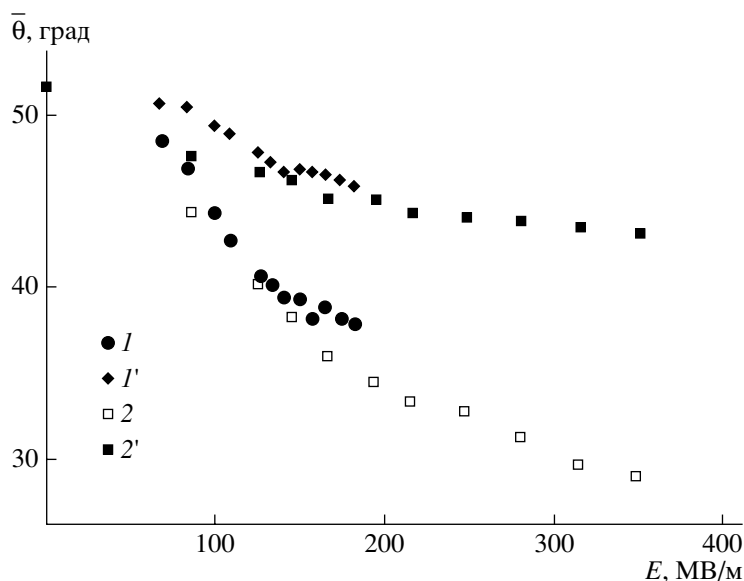


Рис. 4. Полевые зависимости средней ориентации диполей в первом ($1, 1'$) и втором ($2, 2'$) циклах поляризации. $1, 2$ – при подаче поля, $1', 2'$ – после снятия поля [45].

ключения поля $\bar{\theta}$ оказывается все же ниже, чем исходное значение для обоих циклов поляризации. Очевидно, что такие изменения среднего угла способствуют повышению остаточной поляризации, которая играет важную роль, например, в пьезоэлектрической активности [33].

Другая характеристика колебательных спектров – частотное положение структурно-чувствительных полос поглощения. Ниже будет проанализировано влияние поля высокой напряженности на эту характеристику. Для примера можно сослаться на результаты работы [57], данные из которой сведены в табл. 1. В цитируемой работе исследовали пленки, в которых присутствовали

кристаллы α - и β -фаз, и потому сдвиг по частоте при поляризации можно проследить для полос, характерных для обеих фаз. Из таблицы следует, что полосы, характеризующие конформацию $TGTG^-$ (α -фаза), в большинстве своем при поляризации смещаются в сторону более низких частот. В то же время полосы поглощения, характерные для конформации плоского зигзага (β -фаза) под действием поля смещаются, наоборот, в сторону более высоких частот. Для текстурированных пленок ПВДФ, закристаллизованных в чистой β -фазе, это явление более подробно изучено в работе [47]. Были исследованы смещения частоты отмеченных выше полос поглощения 445 и 510 см^{-1} . На рис. 5 показаны угловые соот-

Таблица 1. Влияние процесса поляризации на частотное положение конформационно чувствительных полос поглощения в пленках ПВДФ, кристаллизованных в смеси α - и β -фаз [57]

Полоса, см^{-1}	Фаза	Тип колебания	Частота, см^{-1}		
			перед поляризацией	в процессе поляризации	после поляризации
976	α	l (CH_2)	975.9	974.8	975.8
796	α	r (CH_2)	796.4	796.3	796.3
765	α	δ (CF_2) + δ (CCC)	765.1	764.3	764.1
614	α	δ (CF_2) + δ' (CCC)	614.7	614.0	614.3
530	α	δ (CF_2)	532.3	533.5	532.7
845	β	r (CH_2) – ν_a (CF_2)	843.5	846.0	844
510	β, γ	δ (CF_2)	510.1	510.9	510.4

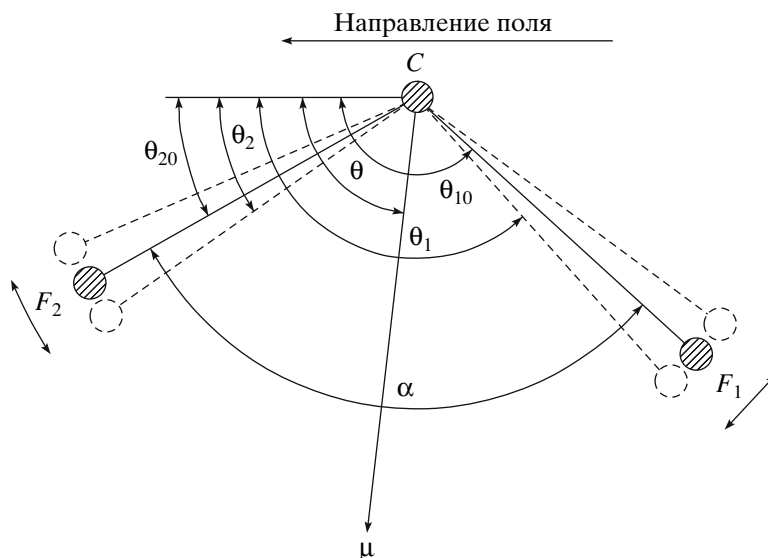


Рис. 5. Углы, определяющие положение колеблющихся атомов группы CF_2 по отношению к внешнему электрическому полю [47]. Пояснения в тексте.

ношения в группе CF_2 , в которой атомы фтора совершают маятниковые колебания. Для такой геометрии будут справедливы соотношения $\theta_{1,0} = \theta + \alpha/2$, $\theta_{2,0} = \theta - \alpha/2$, $\theta_i = \theta_{i,0} + \Delta\theta_i$. Потенциальная энергия M_i , запасаемая вследствие влияния однородного локального электрического поля E_l на дипольный момент, образованный зарядами $\pm q$, находящимися на расстоянии l , выражается как $M_i = M_0 \sin \beta$ ($M_0 = qlE_l$, а β – угол между дипольным моментом и полем).

Уравнения движения двух связанных вращательных колебаний атомов фтора в пренебрежении эффектами затухания имеют вид [47]

$$M_1 \frac{d^2 \theta_1}{dt^2} + k_1 \Delta\theta_1 + M_0 \sin \theta_1 + k_{12} (\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) = 0 \quad (8)$$

$$M_2 \frac{d^2 \theta_2}{dt^2} + k_2 \Delta\theta_2 + M_0 \sin \theta_2 - k_{12} (\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) = 0, \quad (9)$$

где M_i – момент инерции, а k_i и k_{12} – силовые постоянные. В случае малых значений $\Delta\theta_i$ и в предположении, что $M_1 = M_2 = M$ и $k_1 = k_2 = k$, из соотношений (8) и (9) следует

$$M \frac{d^2 \Delta\theta_1}{dt^2} + (k + M_0 \cos \theta_{1,0}) \Delta\theta_1 + k_{12} (\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) = -M_0 \sin \theta_{1,0} \quad (10)$$

$$M \frac{d^2 \Delta\theta_2}{dt^2} + (k + M_0 \cos \theta_{2,0}) \Delta\theta_2 - k_{12} (\Delta\theta_1 - \Delta\theta_2) = -M_0 \sin \theta_{2,0} \quad (11)$$

Решение дифференциальных уравнений (10) и (11) приводит к следующим выражениям для двух фундаментальных частот колебаний [47]:

$$\nu_1(M_0(E_l), \theta) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{M} \left(k + M_0(E_l) \cos \theta \cos \frac{\alpha}{2} + k_{12} - \sqrt{M_0^2(E_l) \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\alpha}{2} + k_{12}^2} \right)^{1/2} \right] \quad (12)$$

$$\nu_2(M_0(E_l), \theta) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{1}{M} \left(k + M_0(E_l) \cos \theta \cos \frac{\alpha}{2} + k_{12} + \sqrt{M_0^2(E_l) \sin^2 \theta \sin^2 \frac{\alpha}{2} + k_{12}^2} \right)^{1/2} \right], \quad (13)$$

где первая частота соответствует маятниковым (r), а вторая – изгибным (δ) колебаниям групп CF_2 . Из полученных соотношений видна зависимость частот отмеченных колебаний от приложенного поля, так как первый член соотношений (12) и (13) включает $\cos \theta$. Если под действием вращающего момента, создаваемого полем, угол θ , образованный дипольным моментом связи CF_2 , уменьшается, то частота колебаний должна повышаться. Экспериментальные данные на рис. 6 и 7,

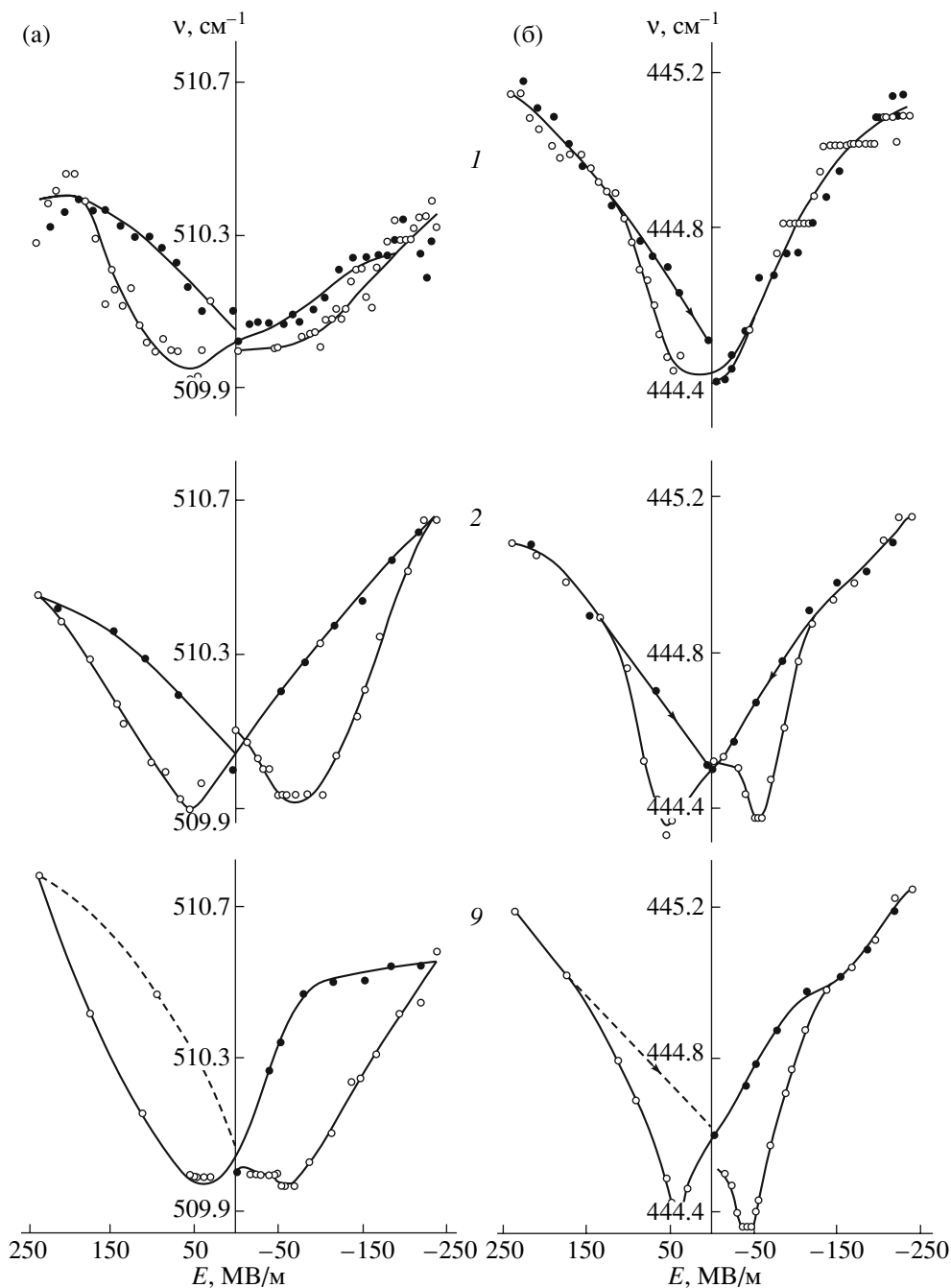


Рис. 6. Полевые зависимости положения полос поглощения маятниковых (а) и изгибных (б) колебаний групп CF_2 в одноосно-вытянутой пленке ПВДФ, поляризованной с разным числом циклов (цифры у кривых); светлые точки – повышение напряженности поля, темные – понижение [47].

полученные для обеих рассматриваемых частот колебаний, подтверждают такое заключение. Это также наблюдается на рис. 8, где цифры у кривых характеризуют различные отношения $M_0(E_{\text{макс}})/M$. Кривые, представленные на рис. 6, как видно, имеют гистерезисный характер, как и поглощение для рассматриваемых полос (рис. 3).

Приведенное выше аналитическое описание сдвига частот выбранных полос поглощения при действии полей высокой напряженности записано в гармоническом приближении. Учет эффектов ангармонизма может дать дополнительную информацию о механизме рассматриваемых структурных изменений. В этой связи полезно восполь-

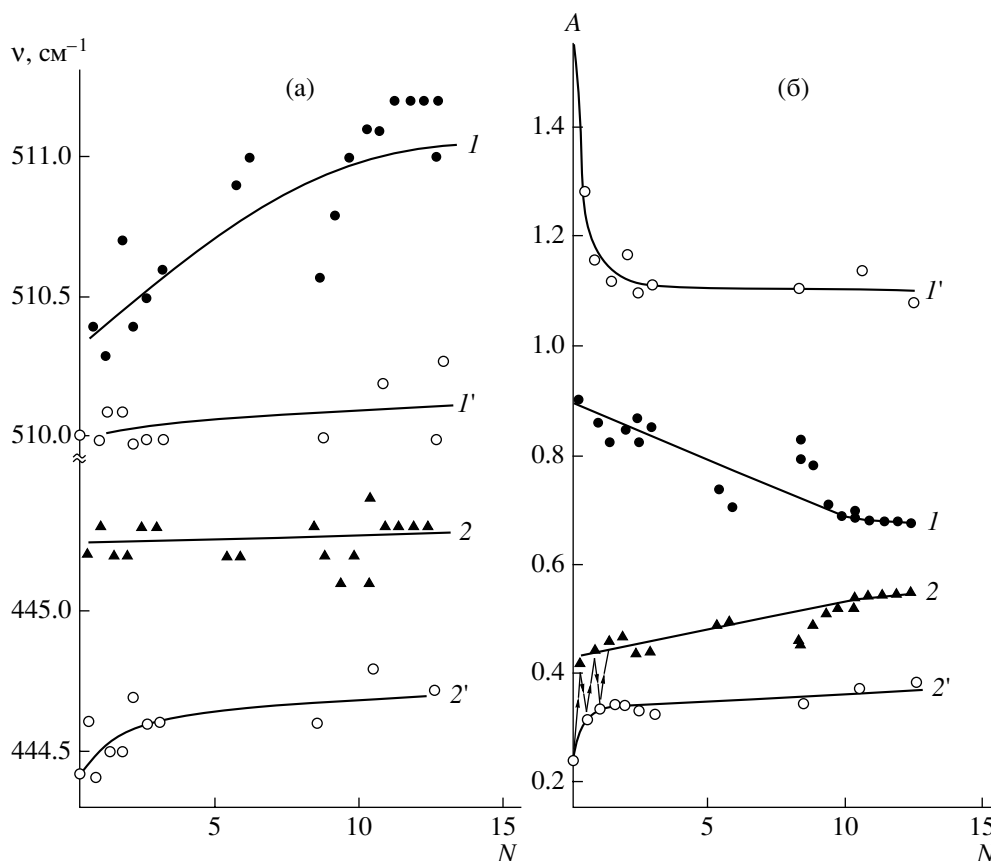


Рис. 7. Влияние числа циклов поляризации N (в поле с напряженностью ± 240 МВ/м) на частоту (а) и поглощение (б) полос изгибных ($1, 1'$) и маятниковых ($2, 2'$) колебаний. $1, 2$ – поле приложено, $1', 2'$ – поле отключено [47, 48].

зываются данными по изменению частот скелетных колебаний в полимерах при их механическом нагружении [58–67]. Было показано, что при деформации полимера на величину ϵ под действием внешней силы всегда происходит смещение i -й полосы поглощения на величину Δv_i в сторону низких частот. При этом оказывается справедливым соотношение [59–61]

$$\frac{\Delta v_i(\epsilon)}{v_i(0)} = -G_i \epsilon, \quad (14)$$

где G_i – модовый коэффициент Грюнайзена, $\Delta v_i(\epsilon) = v_i(\epsilon) - v_i(0)$, а $v_i(\epsilon)$ и $v_i(0)$ – частоты полос поглощения соответственно деформированного и исходного полимера. С этих позиций можно высказать определенные соображения о возможных структурных изменениях в процессах поляризации рассматриваемых сегнетоэлектрических полимеров. В исходном (неполяризованном) образце часть связей может находиться в напряженном

состоянии. Такое предположение особенно справедливо применительно к текстурированным пленкам [67], которые находятся в метастабильном состоянии. Приложенное электрическое поле может понижать потенциальную энергию диполей вследствие их частичного поворота. При этом внутренние напряжения и деформации ϵ химических связей с дипольным моментом должны снижаться. В соответствии со сказанным и согласно соотношению (14) это должно приводить к смещению колебательных полос поглощения таких связей в сторону более высоких частот поглощения. Данные рис. 6 и 7а качественно согласуются с таким утверждением.

Если выбранный подход использовать при анализе спектроскопических данных в пленках ПВДФ, кристаллизованных в виде смеси α - и β -фаз, то можно отметить целый ряд интересных следствий. Из табл. 1 следует, что поле высокой напряженности по-разному сказывается на частотном положении полос поглощения, характер-

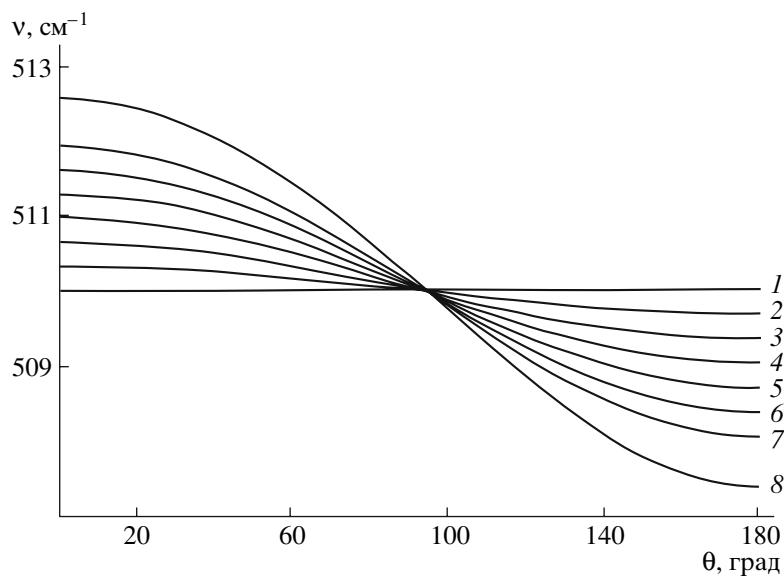


Рис. 8. Зависимости частоты изгибных колебаний группы CF_2 в ПВДФ от угла θ между дипольным моментом и полем при соотношении $M_0(E_{\text{макс}}) : M = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6), 1.2 (7) и 1.6 (8) [47].

ных для α - и β -полиморфных модификаций. Если для полос первой из этих модификаций поле приводит в той или иной степени к снижению частоты, то для полос, чувствительных к конформации плоского зигзага (β -фаза), оно, наоборот, дает повышение частот. В соответствии с соотношением (14) это означает, что связи в цепях, находящихся в кристаллах α -фазы, под действием приложенного поля оказываются под действием повышенных механических напряжений. В то же время такие напряжения в кристаллах β -фазы, наоборот, снижаются. Это обстоятельство показывает, что в ПВДФ индуцированное электрическим полем полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \beta$ (предсказанное авторами работы [44]) инициируется механическими напряжениями на связях цепей α -фазы.

Такой подход может оказаться продуктивным и при рассмотрении процесса переключения спонтанной поляризации при подаче на пленку поля противоположной полярности. Как следует из рис. 6, для пленок с большим числом циклов предварительной поляризации приложение поля ниже коэрцитивного с противоположной полярностью сопровождается заметным понижением частот обоих колебаний. Уравнения (12) и (13) формально объясняют такое поведение, если предположить, что углы θ могут принимать значения больше $\pi/2$ (рис. 8) [47]. В соответствии с выражением (14) этому соответствует появление внутренних напряжений на колеблющихся свя-

зях. Если считать, что переключение поляризации происходит по механизму 60-градусных вращений цепей в кристалле, то напряжения могут возникать вследствие образования активированного состояния, когда энергии поля (ниже коэрцитивного) не хватает для перехода системы в новое равновесное положение. Определенным свидетельством в пользу таких представлений могут служить результаты изучения кинетики структурных превращений при переключении спонтанной поляризации в пленках сополимера ВДФ-трифторэтилен (**ТрФЭ**) состава 65 : 35 [68]. Эти материалы, как и пленки ПВДФ, кристаллизуются в полярной β -фазе [42].

На рис. 9 сопоставлены временные зависимости электрической индукции в переключаемой сегнетоэлектрической пленке, а также сопутствующие ей структурные изменения. Видно, что при появлении доменов нового направления в области времен 10^{-3} – 10^{-2} с интегральная интенсивность снижается с одновременным уширением рефлекса 110, 200. Эти обстоятельства указывают на тенденцию к снижению в отмеченном процессе объемной доли кристаллов из-за уменьшения их размера и дефектности в указанном направлении. Такие структурные перестройки могут в отмеченном временном диапазоне сопровождаться ростом внутренних напряжений, которые снимаются при формировании полярных кристаллов нового направления. О последнем

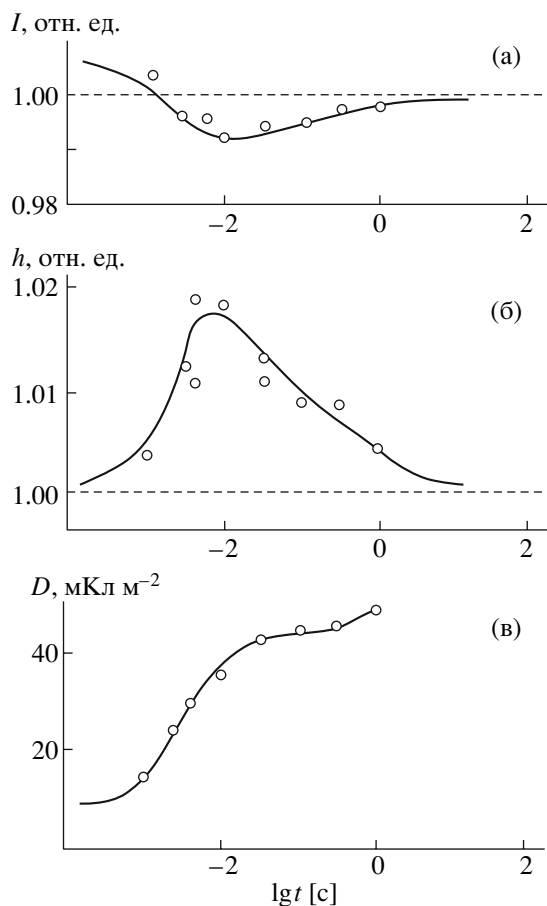


Рис. 9. Кинетика изменения интегральной интенсивности (а) и ширины (б) рефлекса 110, 200, а также процесса переключения спонтанной поляризации (в) в пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 65 : 35 [68].

можно судить по тому, что при достаточно больших временах происходит восстановление как исходного размера кристаллов (рис. 9б), так и их объемной доли (рис. 9а).

Спектроскопические данные, полученные при гистерезисном изменении интенсивности полос поглощения 445 и 510 см^{-1} в поле высокой напряженности (рис. 3), также в определенной степени подтверждают гипотезу о 60-градусном вращении цепей при поляризации. Это доказывалось в работе [69], в которой использовали кооперативное приближение для среднего поля при переходе первого рода [70]. Принимали, что в соответствии с гипотезой [71] угловая зависимость потенциальной энергии U описывается кривой с шестью минимумами, которые разделяются углами в 60° (рис. 10). В выбранном приближении $U_i = -U_0 f_i$, где U_0 – разность энергий между заполненным и

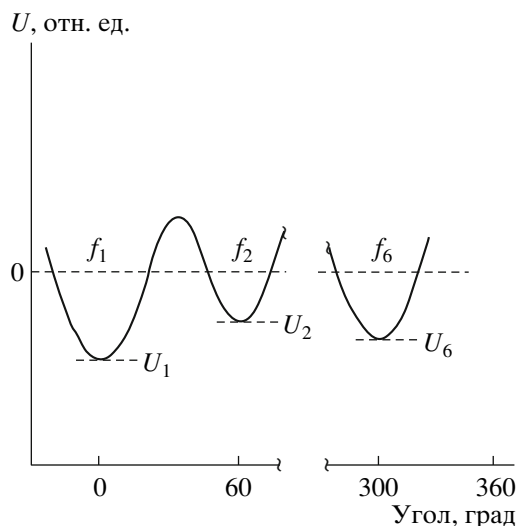


Рис. 10. Изменение потенциальной энергии решетки кристалла β -фазы ПВДФ в зависимости от угла вращения цепи [69].

незаполненным состояниями, а f_i – доля сегментов в этом состоянии. Без учета диполь-дипольных взаимодействий для i -состояния свободная энергия F_i кристалла с дипольным моментом m_0 , образующим угол θ_i с полем E , записывается в виде [69]

$$(F_i - F_0) = -U_0 \sum f_i^2 - m_0 E \sum f_i \cos \theta_i + kT \sum f_i \ln f_i \quad (15)$$

Второе слагаемое учитывает изменение энергии полярной решетки с дипольным моментом m_0 , образующим угол θ_i с полем E , а третье слагаемое характеризует энтропийный вклад. Условие минимизации свободной энергии приводит к выражению [69]

$$-2U_0 f_i - m_0 E \cos \theta_i + kT(1 + \ln f_i) - \lambda = 0 \quad (16)$$

Численное решение уравнения (16) в предположении, что энергия решетки $U_0/kT = 3$, позволило рассчитать ряд зависимостей, которые наблюдались в многочисленных экспериментах. Полевые зависимости электрического гистерезиса в терминах предложенной модели считали в приближении сферических кристаллов, содержащих n мономерных единиц. Сопоставление с экспериментом показывает, что расчетные значения согласуются с результатами измерений в отношении как коэрцитивного поля, так и максимальной

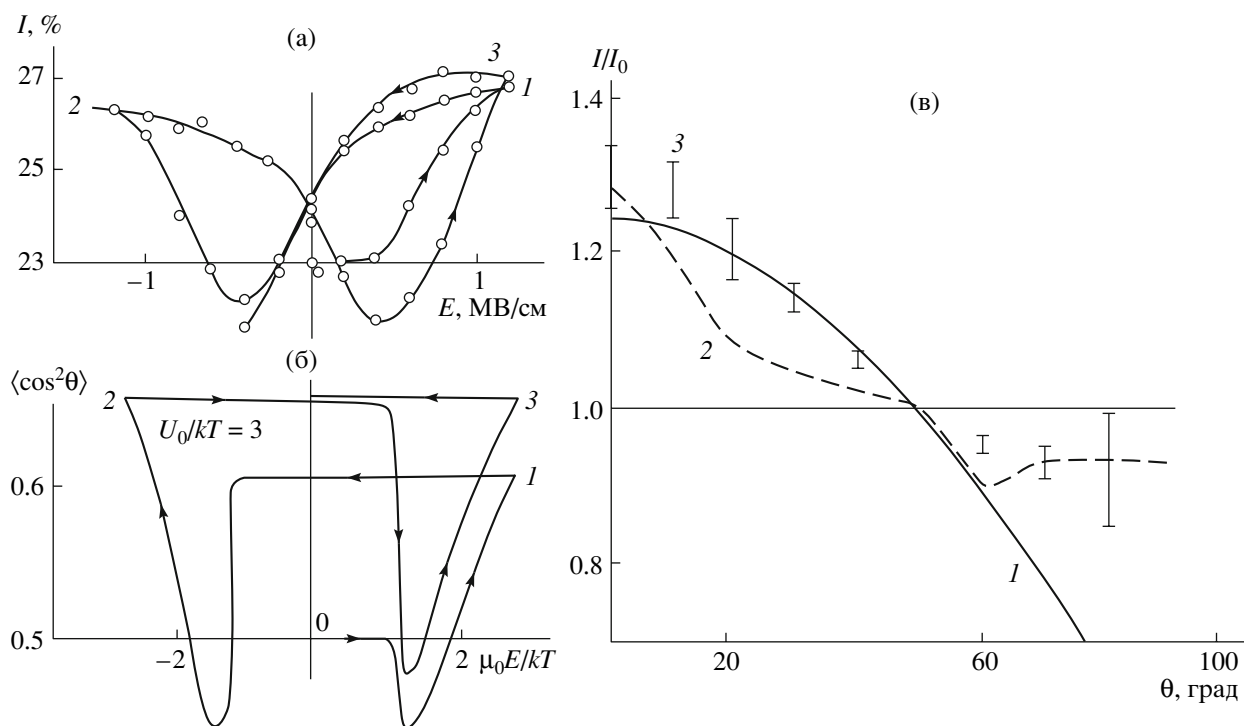


Рис. 11. Экспериментальные зависимости интенсивности пропускания полосы 510 см^{-1} [51] (а) и расчетные (б) полевые зависимости среднего угла ориентации полярной оси кристалла для первых трех циклов поляризации, а также сравнение расчетных (1, 2) и экспериментальных (3) [69] нормированных интенсивностей рентгеновского рассеяния для рефлекса 110, 200 от угла между полем и нормалью к указанной плоскости (в) [71].

поляризации ($\sim 100 \text{ мКл/м}^2$). Одновременно были рассчитаны полевые зависимости средних углов образуемых полярной осью кристаллов с полем (рис. 11б). При сопоставлении с экспериментальными кривыми наблюдается удовлетворительное согласие как со спектроскопическими данными [51] для полосы 510 см^{-1} (рис. 11а), так и с рентгеновскими данными (рис. 11в) [71].

Другое направление работ при использовании метода ИК-спектроскопии для исследования процессов поляризации связано с анализом характеристик текстуры рассматриваемых пленок. Так, авторы работы [49] сосредоточили внимание на величине дихроичного отношения полос деформационных колебаний. При исследовании поляризации вытянутых пленок ПВДФ с кристаллической β -фазой анализировали дихроичное отношение полос I_x/I_y (x – направление оси макромолекулы вдоль направления вытяжки, y – направление, перпендикулярное к нему в плоскости пленки) симметричных (ν_s) и антисимметричных (ν_a) деформационных колебаний различных групп.

На рис. 12 в качестве примера показаны полосы двух типов колебаний для групп CH_2 и CF_2 . Видно, что при приложении электрического поля дихроичное отношение полос симметричных колебаний уменьшается, в то время как для асимметричных колебаний оно, наоборот, повышается. Для полос поглощения 1273 и 1176 см^{-1} направление вектора переходного момента для колебаний ν_s совпадает с дипольным моментом группы CF_2 , а для колебаний ν_a оно перпендикулярно ему.

До наложения электрического поля отмеченные дипольные моменты располагаются равномерно относительно оси макромолекулы. Если в электрическом поле происходит поворот диполей относительно оси цепи, то рассматриваемые дихроичные отношения должны изменяться, что и наблюдается экспериментально (рис. 12). Поэтому авторы работы [49] предложили характеризовать структурные изменения, связанные с поворотом диполей, величиной дихроичного отношения отмеченных симметричных и антисимметричных деформационных колебаний. Особое

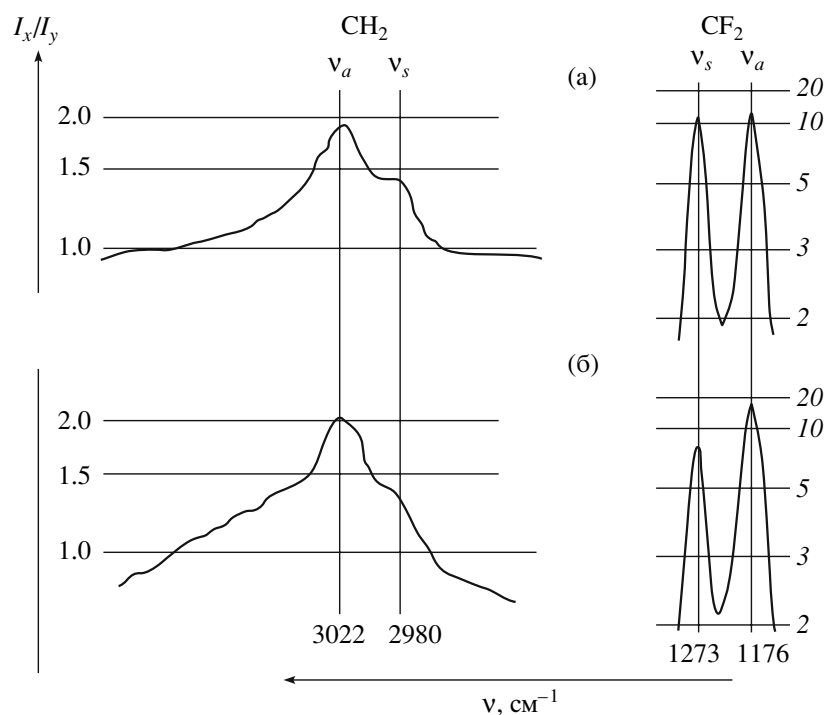


Рис. 12. Изменение дихроичных отношений в области деформационных симметричных ν_s и антисимметричных ν_a колебаний групп CH_2 и CF_2 в цепи ПВДФ в исходном состоянии (а) и после поляризации в поле с напряженностью 60 МВ/м (б) [49].

внимание надо обратить на полосу 1273 см^{-1} , которая к тому же является структурно-чувствительной, поскольку характеризует колебания в длинных последовательностях с конформацией плоского зигзага [42]. На рис. 13а и 13б сопоставлены кривые диэлектрического гистерезиса и полевые зависимости дихроичного отношения отмеченной полосы. Из последнего рисунка видно, что кривые $I_x/I_y(E)$ имеют вид “бабочка”. Это означает, что вращение диполей CF_2 в процессе поляризации носит гистерезисный характер. Положение максимумов на рассматриваемых кривых должно характеризовать коэрцитивное поле, требуемое для переориентации диполей в противоположном направлении. По данным спектроскопического метода отмеченное поле оказывается более высоким, чем по данным диэлектрических измерений (рис. 13а). Причина расхождения кроется, скорее всего, в том, что характер кривых $D(E)$ определяется откликом диполей, находящихся в полярных кристаллах. Метод ИК-спектроскопии чувствителен к конформации цепей безотносительно к тому, в какой фазе находятся полярные группы – в упорядоченной или неупорядоченной. Если часть длинных *транс*-последо-

вательностей находится в анизотропной аморфной фазе (например, по границам с кристаллами), то для их переключения потребуются более высокие коэрцитивные поля. Это обусловлено тем, что отмеченные участки цепей участвуют в интенсивном движении при температуре поляризации [72–74], в связи с чем требуется дополнительная энергия электрического поля для кооперативного переключения спонтанной поляризации в анизотропной аморфной фазе. Косвенным подтверждением справедливости такой гипотезы могут служить данные о том, что увеличение доли неупорядоченной фазы в ПВДФ всегда приводит к росту коэрцитивного поля [53, 75].

Как видно из рис. 13а, для сегнетоэлектрической пленки ПВДФ даже при высоких полях не наблюдается насыщения поляризации. Причину этого авторы работы [49] связывают с зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля (рис. 13в). Видно, что повышение напряженности электрического поля сверх определенного значения приводит к существенному снижению линейной диэлектрической проницаемости. Тогда, следуя формальным соотношениям, измеряемую в

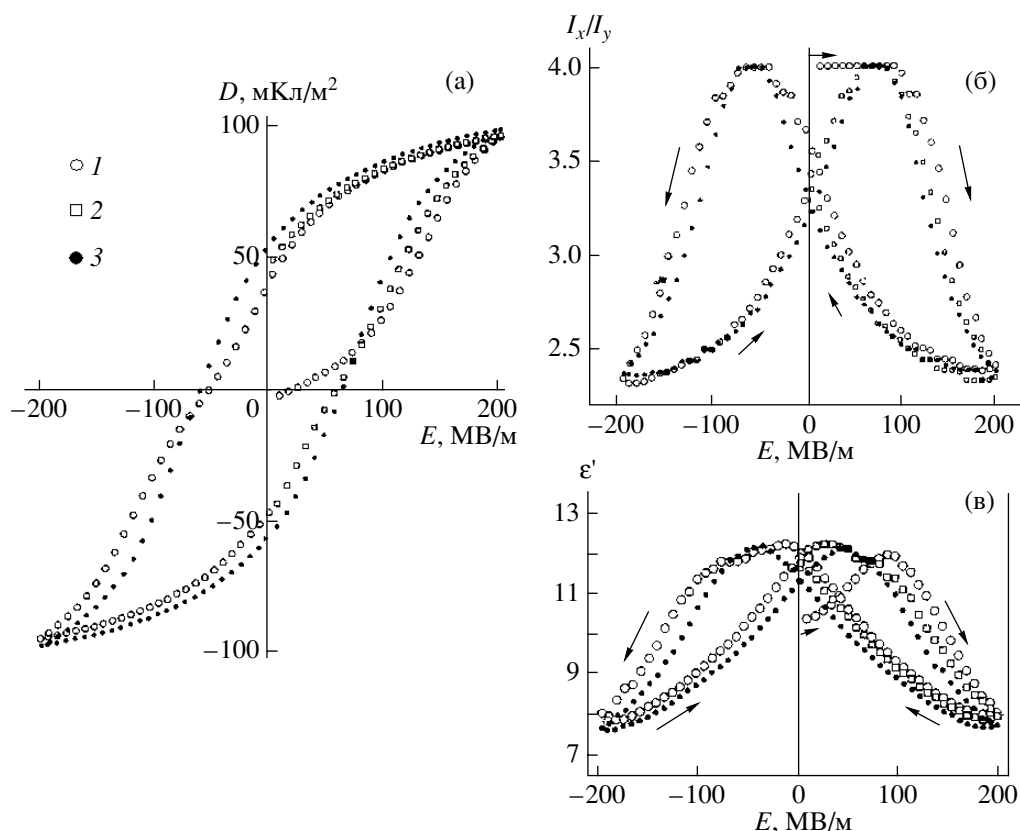


Рис. 13. Полевые зависимости электрической индукции (а), дихроичного отношения полос 1273 и 1176 см^{-1} (б) и линейной диэлектрической проницаемости (в) в текстурированных пленках ПВДФ с полярной β -фазой в первом (1), втором (2) и одиннадцатом (3) цикле поляризации. $T = -5^\circ\text{C}$ [49].

эксперименте электрическую индукцию D можно записать как [49]

$$D = \varepsilon_0 E + P_l + P_h, \quad (17)$$

где P_l и P_h – соответственно линейная и гистерезисная части поляризации. Электрическая индукция D_l для линейной поляризации имеет вид

$$D_l = \varepsilon_0 E + P_l = \varepsilon_0 \int_0^E \varepsilon(E) dE \quad (18)$$

Зная из эксперимента (рис. 13в) функцию $\varepsilon(E)$, по соотношению (18) можно оценить D_l , а с учетом уравнения (17) – получить гистерезисную часть поляризации

$$P_h = D - D_l \quad (19)$$

Полевые зависимости рассчитанных по соотношению (19) значений P_h показаны на рис. 14б. Из него следует, что в отличие от экспериментально полученных кривых $D(E)$ на зависимости

$P_h(E)$ наблюдается явно выраженное насыщение. Справедливость сделанных выводов следует и из сравнения рис. 13а и 14а. В последнем случае измерения проведены при температуре -80°C , при которой, как видно, изменения диэлектрической проницаемости очень малы. Соответственно и на зависимости $D(E)$ в большей степени проявляется эффект насыщения.

На рис. 14а прослеживается роль динамики цепей в аморфной фазе в процессе переключения поляризации в полярных кристаллах, которая ранее обсуждалась в работе [53]. При феноменологическом рассмотрении механизма поляризации в исследуемых системах аморфная фаза часто принимается как инертная матрица, в которую погружены полярные кристаллы. Сопоставление гистерезисных кривых на рис. 13а и 14а показывает, что такое предположение относительно роли аморфной фазы в сегнетоэлектрических характеристиках данного класса полимеров неверно. Как видно, снижение температуры с -5 до -80°C приводит к повышению коэрцитивного по-

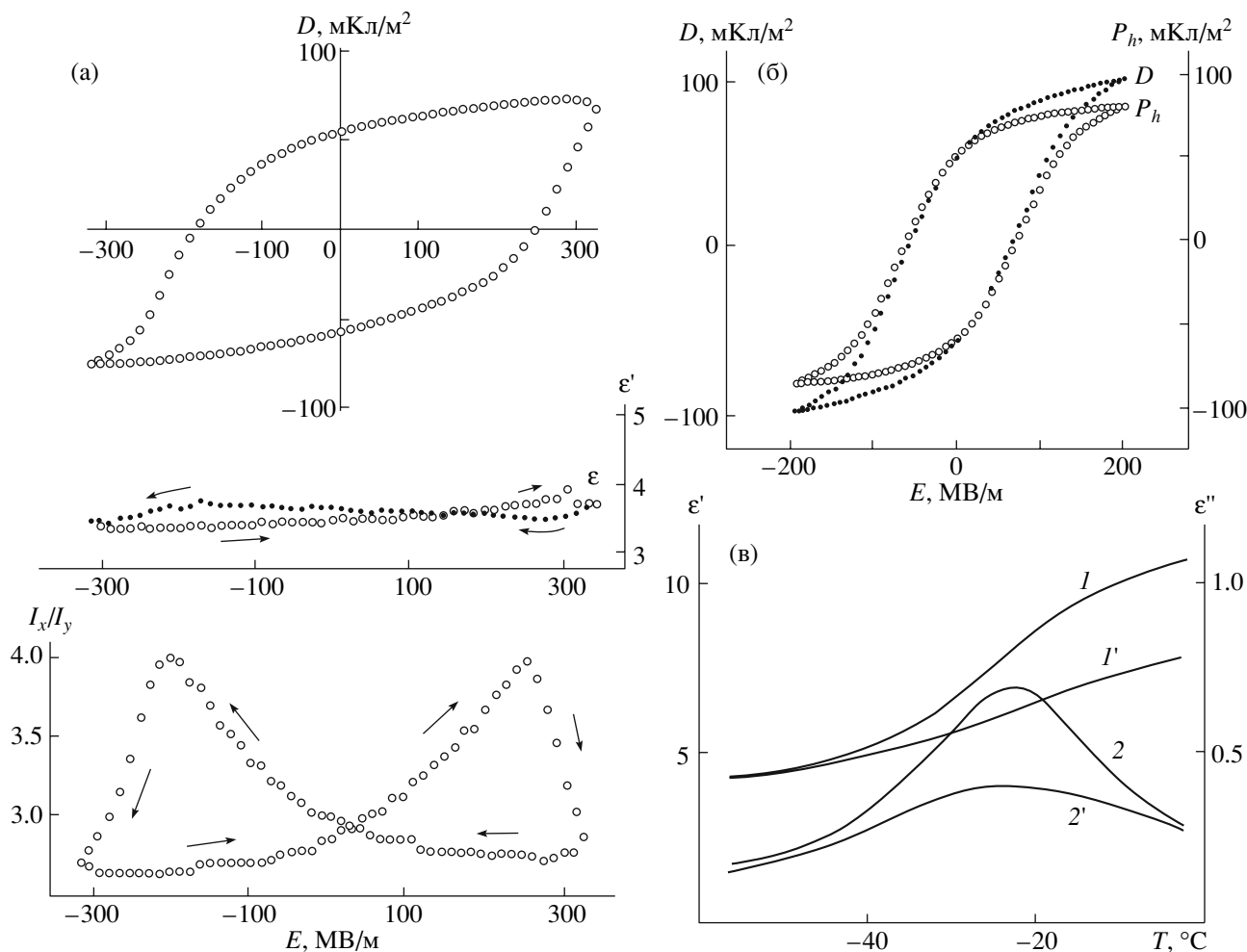


Рис. 14. Полевые зависимости электрической индукции, линейной диэлектрической проницаемости и дихроичного отношения полос 1273 и 1176 см^{-1} при температуре -80°C (а), электрический гистерезис при -5°C (б), а также температурные зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости на частоте 10 Гц для пленок ПВДФ в исходном состоянии (I , 2) и при наложении поля 220 МВ/м (I' , 2') (в) [49].

ля более чем в 2 раза. Так как температура стеклования ПВДФ $\sim -40^\circ\text{C}$ [42, 73, 74], то при -80°C кооперативная микроброуновская подвижность в неупорядоченных областях оказывается замороженной. Подавление при этом ориентационной поляризации сегментов приводит к тому, что компоненты комплексной диэлектрической проницаемости при низкой температуре существенно уменьшаются (кривые 1 и 2 на рис. 14в). Именно это обстоятельство ответственно за наблюдаемое повышение коэрцитивного поля. Действительно, согласно солитонным представлениям о механизме поляризации в рассматриваемых полимерах [76–78], вероятность возникновения кинк-дефекта в кристалле контролируется кооперативной подвижностью в приграничных с ним областях аморфной фазы [79]. Если при низких тем-

пературах она оказывается замороженной, то уменьшается вероятность зарождения конформационного дефекта в полярном кристалле. Согласно представлениям [76–78], это приводит к повышению коэрцитивного поля, что и обнаружено в обсуждаемом эксперименте (рис. 13а и 14а).

Торможение кооперативной сегментальной динамики должно, согласно представлениям [79], сказаться и на максимально получаемой поляризации. Действительно, сопоставление зависимостей $D(E)$ на рис. 13а и 14а показывает, что ниже точки стеклования максимальная электрическая индукция уменьшается. Воспроизводимость данного экспериментального факта не вызывает сомнений, поскольку он отмечен в ряде других работ [80–82]. Более того, сопоставление количе-

ственных характеристик обсуждаемого явления указывает на справедливость высказанного в работе [79] утверждения о том, что величина поляризации контролируется активационным барьером при движении приграничных с кристаллами цепей аморфной фазы. На это указывают следующие факты. Термическая предыстория приготовления испытываемых пленок в работах [49, 80–82] была разной, что должно приводить к различию потенциального барьера при сегментальной подвижности. Поэтому, если в работах [49, 80, 81] понижение максимальной поляризации при температуре -80°C достигает $\sim 20\text{--}30\%$ (рис. 13а и 14а), то в работе [82] уменьшение составляет уже порядок. Анализ скорости переключения поляризации при варьировании температуры в пленках ПВДФ также свидетельствует в пользу представлений о лимитирующей роли подвижности в аморфной фазе для зарождения доменов нового направления через генерацию конформационного дефекта в кристалле. Действительно, согласно данным [80–82], охлаждение пленок ниже точки стеклования при использовании поля одной напряженности сопровождается увеличением времени переключения спонтанной поляризации на порядок.

Рисунок 14в иллюстрирует важную роль электрического поля в измеряемых характеристиках подвижности аморфной фазы. Учитывая, что пленка анизотропна вследствие процесса текстурирования, приведенные значения диэлектрической проницаемости при выбранной геометрии электродов характеризуют компоненту тензора ϵ_{33} . При частоте поля 10 Гц с учетом того, что в ПВДФ $T_g \sim -40^{\circ}\text{C}$, высокие значения действительной составляющей ϵ_{33} в исходной (неполяризованной) пленке при комнатной температуре (кривая 1 на рис. 14в) следует связывать с повышенной ориентационной поляризацией полярных сегментов в аморфной фазе. Из обсуждаемого рисунка следует, что наложение поля в 200 МВ/м при комнатной температуре приводит к существенному понижению ϵ' (ϵ_{33}). Это указывает на значительное понижение ориентационной поляризации. Учитывая, что кооперативная подвижность в ПВДФ при комнатной температуре характеризуется временами релаксации $10^{-6}\text{--}10^{-7}$ с [42, 73, 74], при частоте 10 Гц измеряемая $\epsilon' \sim \epsilon_0$ (статическая диэлектрическая проницаемость). В этом случае снижение в поляризующем поле ϵ'

равносильно уменьшению диэлектрического инкремента $\Delta\epsilon_{33}$ в направлении нормали к плоскости пленки. Такой же вывод о понижении $\Delta\epsilon_{33}$ следует и из сравнения температурных зависимостей фактора потерь (кривые 2 и 2' на рис. 14в), так как площадь под кривой $\epsilon''(T)$ при наложении поля существенно уменьшается.

Известно, что $\Delta\epsilon_{33} \sim N\mu_e^2$, где N – концентрация подвижных сегментов аморфной фазы с эффективным дипольным моментом μ_e . Пленка в направлении нормали к поверхности является как минимум двухфазной системой. Поэтому концентрация N зависит от объемной доли кристаллической фазы в рассматриваемом направлении. Снижение $\Delta\epsilon_{33}$ при наложении поля можно в таком случае связать с повышением степени кристалличности. Данное предположение представляется достаточно обоснованным, поскольку рентгеновский метод показывает, что поле индуцирует рост доли кристаллической фазы [55]. Подчеркнем, что отмеченные структурные изменения преимущественно обратимы по отношению к полю. Так как плотности упаковки цепей в аморфной фазе и в кристалле существенно различны, повышение степени кристалличности в поле (отмеченное по обоим методам) должно сопровождаться заметным изменением размера пленки в направлении нормали к поверхности. Это воспринимается как проявление обратного пьезоэффекта, а обсуждаемые структурные изменения могут помочь в объяснении эффекта гигантской электрострикции в исследуемых полимерах [56].

Особенности структурных изменений при поляризации сополимеров ВДФ

Сополимеры ВДФ как класс сегнетоэлектрических полимеров удобно рассмотреть отдельно, так как они по своим структурным параметрам отличаются от гомополимера [42]. Чаще всего имеют дело с сополимерами ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ), ТрФЭ и гексафторпропиленом (ГФП). Для сополимеров ВДФ–ТФЭ и ВДФ–ТрФЭ при достаточно большой доле второго сомономеров кристаллизация из расплава, как правило, протекает в полярной β -фазе [42, 83], в то время как гомополимер ВДФ образует при этом неполярную α -фазу [42]. Другая особенность структуры отмеченных сополимеров сводится к тому, что формируемая сегнетоэлектрическая фаза харак-

теризуется менее плотной упаковкой в *a*- и *b*-направлениях решетки [42]. Это видно на примере сополимеров ВДФ с ТФЭ. Из табл. 2 следует, что повышение доли ТФЭ в сополимере сопровождается существенным ростом межплоскостного расстояния в направлении нормали к плоскости 110, 200, которая характеризует дальний порядок в направлении, перпендикулярном к оси цепи [84]. Аналогичные данные по таким сополимерам получены ранее и другими авторами [85]. При низком содержании сомономера ТФЭ и ТрФЭ также наблюдаются определенные особенности структурообразования. Например, в сополимерах ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 в зависимости от условий возможна кристаллизация в смеси α - и β -фаз [86]. Еще более критична концентрация сомономера ТрФЭ при формировании структуры в сополимерах ВДФ–ТрФЭ. В них, например, при содержании ТрФЭ до 10 мол. % кристаллизация идет в чистой α -фазе, а при содержании этого сомономера в пределах 10–18% образуется смесь кристаллов α -, β - и γ -фаз [85, 87]. Воздействие полей

Таблица 2. Межплоскостные расстояния в ориентированных сополимерах ВДФ–ТФЭ с различным соотношением сомономеров [84]

ПВДФ, мол. %	Межплоскостные расстояния (нм) для рефлексов		
	200, 110	001	201, 111
100	0.428	0.256	0.222
89	0.438	0.255	0.221
79	0.448	0.256	0.223
71	0.461	0.256	0.224
64	0.475*	0.257	0.226
54	0.482*	0.258	0.227

* Неразделенный дублет.

высокой напряженности на структурообразование в этих сополимерах следует анализировать с учетом таких данных.

На рис. 15 показано влияние циклической поляризации на структурные и электрические характеристики сополимеров ВДФ–ТрФЭ. Как сле-

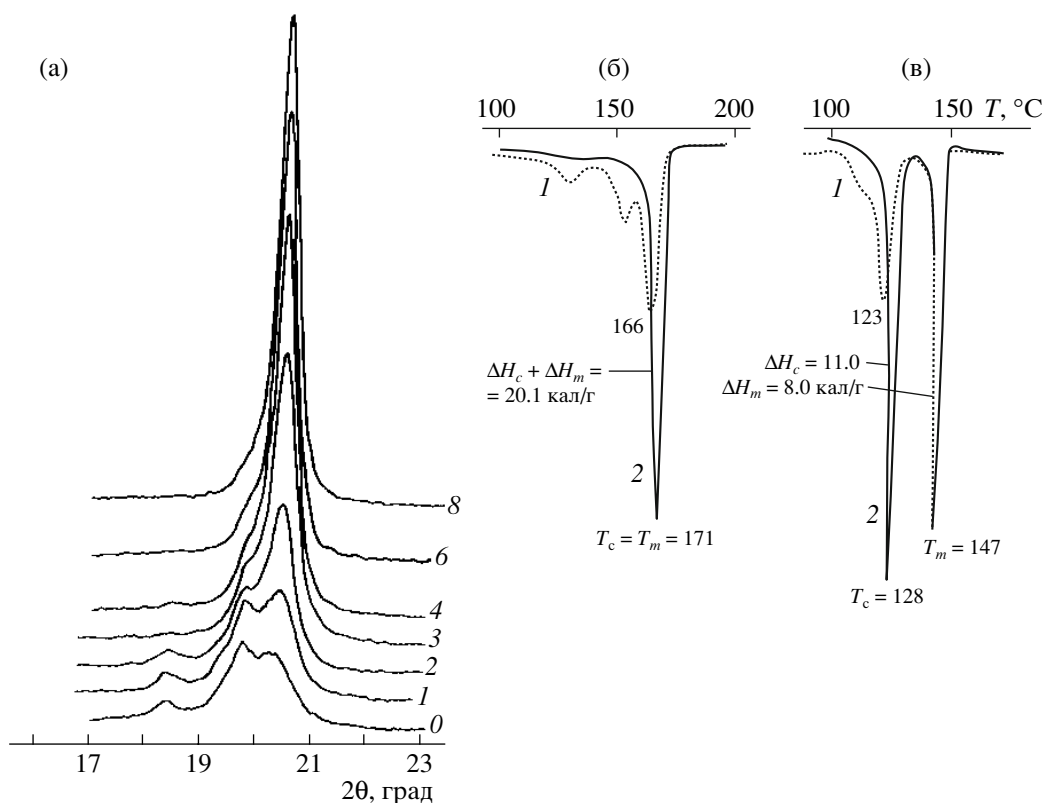


Рис. 15. Структурные изменения в неориентированных отожженных образцах сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 88 : 12 (а, б) и 74 : 26 (в) при поляризации в поле с напряженностью 160 МВ/м по результатам методов рентгеновской дифракции (а) и ДСК (б, в). 1 – исходные образцы, 2 – образцы после поляризации [87]. Цифры у кривых – число циклов поляризации.

Таблица 3. Изменение размера области когерентного рассеяния для рефлекса 110, 200 в процессе поляризации в ориентированных образцах сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 65 : 35 [68]

Образец	E , МВ/м	l , нм	g , %
А	60	19	0.034
В	90	33	0.032
С	200	39	0.030

Таблица 4. Структурные характеристики в изотропных образцах сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27, полученных медленным охлаждением из расплава до (А) и после поляризации в поле 100 МВ/м (В) [88]

Образец	Трикрезилфосфат, %	ϕ , %	2θ , град	d , нм	$\beta_{0.5}$, град
А	0	73	19.85	0.447	0.56
А	5	63	19.87	0.447	0.44
А	10	55	19.90	0.446	0.41
В	0	–	20.10	0.442	0.41
В	5	–	20.10	0.442	0.45
В	10	–	20.03	0.443	0.62

дует из рис. 15а, сополимер с 12 мол. % ТрФЭ в исходном состоянии ($N = 0$) кристаллизуется в смеси α -, β - и γ -фаз. По мере увеличения числа циклов поляризации дифракционная кривая трансформируется таким образом, что остается один рефлекс, соответствующий отражению от плоскости 110, 200 β -фазы. Такой же вывод следует и из рис. 15б, где представлены термограммы для этого же сополимера. Три эндотермических пика в исходной пленке (кривая 1) отвечают плавлению трех различных фаз. После поляризации (кривая 2) остается только одна эндотерма, которая соответствует плавлению и предполагаемому переходу Кюри в полярной β -фазе. Таким образом, как и для гомополимера, в сополимере ВДФ–ТрФЭ под действием поля высокой напряженности протекают твердофазные превращения по типу $\alpha \rightarrow \beta$ и $\gamma \rightarrow \beta$. Вследствие этого образуются кристаллы только одной полиморфной сегнетоэлектрической модификации. Из рис. 15в следует, что повышение доли ВДФ в рассматриваемом сополимере приводит к тому, что кристаллизация протекает только в сегнетоэлектрической фазе. Первая (низкотемпературная) эндотерма на кривой 1 связана с переходом Кюри в этой фазе, в то время как высокотемпературная эндотерма отражает процесс плавления. Видно, что процесс по-

ляризации (кривая 2) заметно изменяет состояние сегнетоэлектрической фазы.

Повышение энтальпии перехода Кюри свидетельствует предположительно об увеличении доли такой фазы после воздействия поля высокой напряженности. Смещение этого перехода на 5 К в сторону более высоких температур косвенно указывает на повышение размера сегнетоэлектрического кристалла в форме полярной β -фазы. Прямые структурные данные в пользу такой гипотезы представлены авторами работ [68, 88] на примере сополимеров ВДФ–ТрФЭ сходного состава. Из табл. 3 следует, что увеличение поляризуемого поля приводит к существенному повышению поперечного размера кристаллов. Та же тенденция отмечена и при поляризации образцов без пластификатора трикрезилфосфата сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27, так как при этом наблюдается уменьшение полуширины рефлекса ($\beta_{0.5}$) [88] (табл. 4). Важная роль в таких структурных превращениях принадлежит степени кристалличности ϕ . Видно, что снижение в сополимере ϕ за счет введения в него пластификатора нарушает такую тенденцию. Более того, при большой концентрации трикрезилфосфата при поляризации наблюдается даже обратный процесс – снижение размера сегнетоэлектрического домена (рост $\beta_{0.5}$).

Поляризация приводит к некоторому снижению дефектности g кристаллов (табл. 3). Можно предположить, что это должно сказаться на средних межплоскостных расстояниях. Характер изменения угловых положений (2θ) основного межцепного рефлекса (табл. 4) подтверждает сказанное. Для сополимера без пластификатора поляризация приводит к более высоким значениям угла, что соответствует уменьшению межплоскостных расстояний d на ~1%. Еще более отчетливо этот эффект можно наблюдать на сополимерах ВДФ–ТрФЭ разного состава [89]. На рис. 16а показаны кривые рентгеновской дифракции в области межцепного рефлекса 200, 110 сегнетоэлектрической фазы в пленках этого сополимера до и после поляризации. Видно, что после воздействия поля высокой напряженности обсуждаемые рефлексы существенно смещаются в сторону более высоких углов. Как следует из табл. 5, этому соответствует уменьшение межплоскостных расстояний d полярной решетки на 2%. На рис. 16б также видно, что наложение поля может также

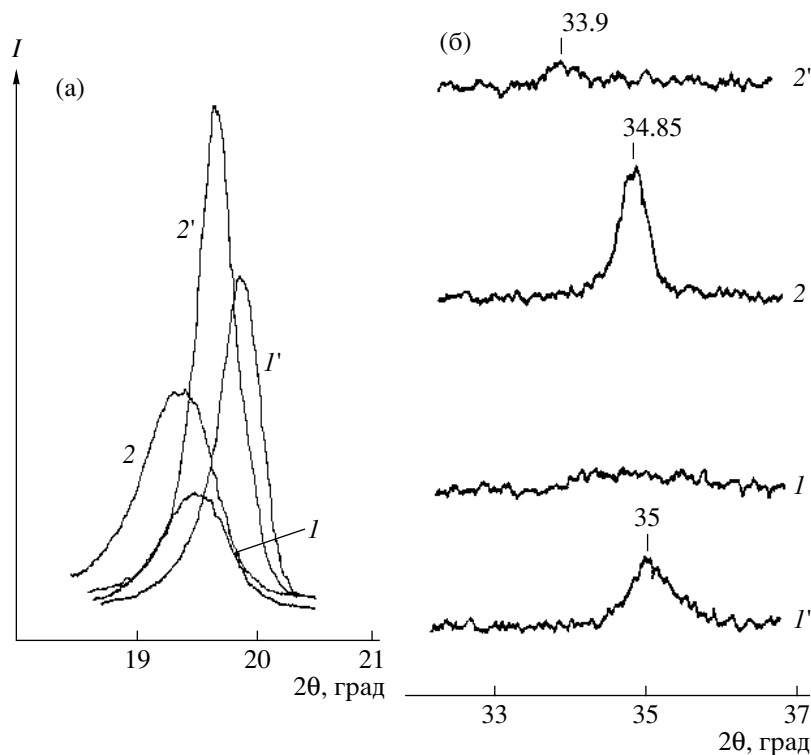


Рис. 16. Дифракционные кривые в области проявления рефлексов 110, 200 (а) и 001 (б) для исходных ($I, 2$) и поляризованных ($I', 2'$) образцов сополимеров ВДФ–ТФЭ с содержанием ТФЭ 25.1 (I, I') и 30.7 мол. % ($2, 2'$) [87].

сказываться на формируемой структуре через изменение параметров внутримолекулярных рефлексов. Для неполяризованных пленок обоих сополимеров (кривые $I, 2$) пик в области $2\theta = 35^\circ$ (характерный для рефлекса 001 [42]) фактически отсутствует. Поэтому в отсутствие ориентации исходные кристаллы сегнетоэлектрической фазы имеют форму тонких пластин с малым размером в направлении расположения оси цепи. Появление указанного рефлекса после поляризации (рис. 16б) свидетельствует о том, что поле заметно индуцирует рост полярных кристаллов в продольном направлении. Снижение полуширины рефлексов 200, 110 (рис. 16а) указывает на то, что повышение степени кристалличности в таких со-

полимерах при поляризации может осуществляться по механизму роста как продольных, так и поперечных размеров сегнетоэлектрических кристаллов.

На примере сополимеров ВДФ–ТФЭ показано (рис. 17), что характеристики перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик и степень структурных превращений при наложении поля могут зависеть от характера упаковки цепей в сегнетоэлектрической фазе. Термограммы переходов в этих сополимерах (рис. 17а) показывают, что низкотемпературная и высокотемпературная эндотермы связаны соответственно с переходом Кюри и плавлением кристаллов. Увеличение доли ТФЭ

Таблица 5. Полевые зависимости углового положения рефлекса 110, 200 и поперечного размера кристалла в сополимерах ВДФ–ТФЭ различного состава; А – исходный образец, Б – образец после поляризации [89]

ТФЭ, мол. %	Образец	$2\theta_{\text{макс}}$, град	$d_{110, 200}$, нм	$l_{110, 200}$, нм	$\Delta l/l$, %
25.1	А	19.5	0.455	13.2	59
	Б	19.87	0.446	21.0	
30.7	А	19.37	0.458	12.0	96
	Б	19.75	0.450	23.5	

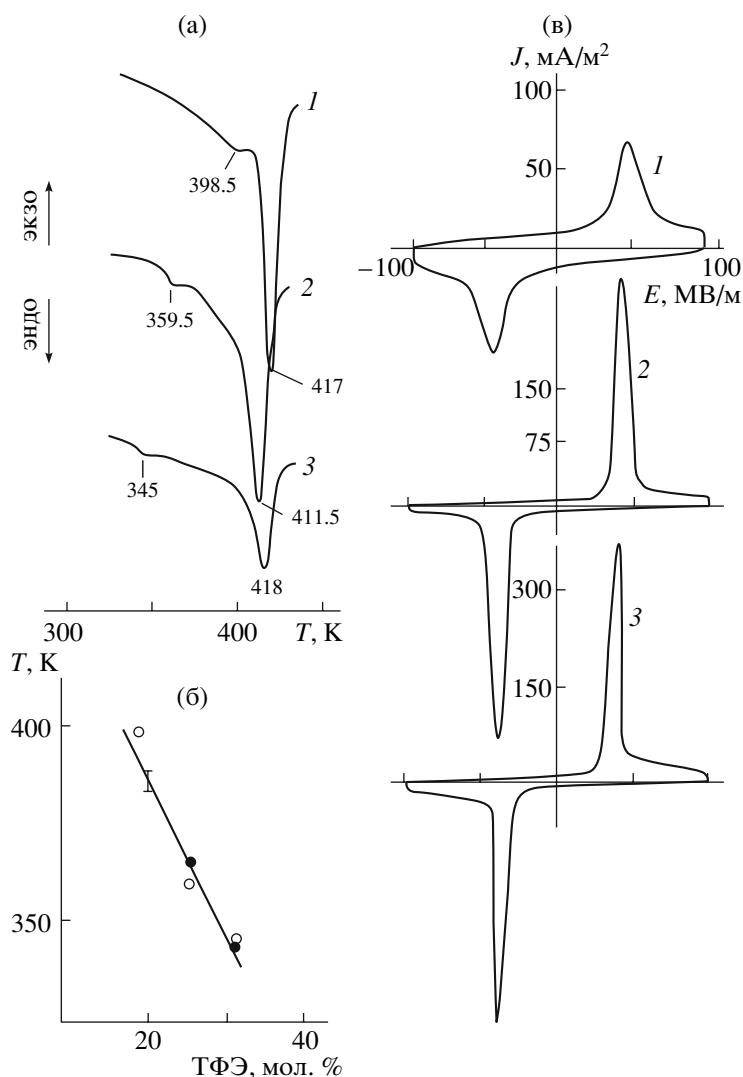


Рис. 17. Кривые ДТА (а), температура Кюри в функции состава сополимера ВДФ–ТФЭ (б) и полевые зависимости тока переключения (в) в образцах сополимера ВДФ–ТФЭ с содержанием ТФЭ 17.8 (1), 25.1 (2) и 30.7 мол. % (3) [89].

приводит к незначительному и незакономерному изменению точки плавления. В то же время переход Кюри при этом существенно смещается к более низким температурам (рис. 17б). Представляется, что такой факт есть следствие повышения межплоскостного расстояния при росте доли ТФЭ в сополимере (табл. 2 и 5). Увеличение параметров a - и b -решетки понижает электростатическую энергию решетки сегнетоэлектрической фазы. Вследствие этого температура фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик должна снижаться, что и наблюдается в эксперименте. На рис. 17в видно закономерное изменение кривых токов переключения по мере увеличения доли ТФЭ в рассматриваемых сополимерах. При этом

усиливается дискретность переключения спонтанной поляризации и заметно возрастает ток в максимуме.

Характер кривых токов реполяризации следует связать с описанными выше структурными изменениями, происходящими при наложении поля. Согласно рис. 17в, при одном и том же поле переключение поляризации наиболее интенсивно протекает в сополимере ВДФ с содержанием с ТФЭ 30.7 мол. %. Если исходить из описанных выше структурных изменений, то в этом сополимере они должны быть выражены также более заметно. Доказательством такого утверждения служит табл. 5, где представлены изменения размера сегнетоэлектрического кристалла (вдоль норма-

ли к плоскости 110, 200) в двух сополимерах с содержанием ТФЭ 25.1 и 30.7 мол. %. В обоих случаях поле индуцирует увеличение размера области когерентного рассеяния. Разница, однако, состоит в том, что изменение размера кристалла в сополимере с более высоким содержанием ТФЭ оказывается существенно больше (96%), нежели в сополимере с 25.1 мол. % ТФЭ (59%). Отмеченное обстоятельство может быть связано, в частности, с ослаблением внутрицепных диполь-дипольных взаимодействий, в результате чего повышается длина некристаллизуемых промежутков между соседними ламелярными кристаллами, укладываемых в стопы [90]. Вследствие этого изменяется динамика цепей в аморфных областях, что влияет на структурообразование при поляризации. Снижение плотности упаковки кристаллов в *a*- и *b*-направлениях при росте доли ТФЭ в сополимере тоже может быть важным фактором при структурных изменениях в поле высокой напряженности. Не исключено, что именно это обстоятельство приводит к неожиданному для авторов работы [91] выводу об особенностях поляризации рассматриваемых сополимеров по результатам метода ЯМР. Многочисленные результаты исследования поляризации гомополимера ВДФ доказывают справедливость 60-градусных переориентаций цепей в решетке. В то же время для сополимеров ВДФ–ТФЭ методом ЯМР показано, что преимущественно это должны быть переориентации на 180° [91].

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПВДФ ИЗ РАСПЛАВА В ПОЛЯХ ВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ

С учетом рассмотренного интересно проанализировать, как скажется наложение поля на кристаллизацию ПВДФ из расплава. Существуют технические сложности проведения таких экспериментов, поскольку в расплаве из-за высокой подвижности носителей трудно реализовать высокие напряженности поля. Тем не менее, в ряде работ эта проблема была преодолена и были получены интересные данные, результаты которых изложены ниже. Так как в блочном состоянии ПВДФ под действием высоких полей протекают твердофазные переходы по типу $\alpha \rightarrow \alpha_p$ и $\alpha \rightarrow \beta$, можно было ожидать, что кристаллизация из расплава при наложении поля также будет приводить к образованию полярных α_p - и β -модифика-

ций. Хотя повышенная проводимость расплава ограничивает создание в нем полей высокой напряженности, тем не менее, оказалось, что можно практически реализовать напряженность всего на порядок ниже той, которую можно создать в твердом ПВДФ.

В отличие от отмеченных выше переходов $\alpha \rightarrow \alpha_p$ и $\alpha \rightarrow \beta$ в блочном ПВДФ кристаллизация из расплава при наложении поля приводит к появлению наряду с обычной α -фазой полярной γ -модификации [92, 93]. Об этом свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, согласно которым интенсивность полос поглощения, характерных для конформации *TGTG*- α -формы, уменьшалась. Одновременно появлялись полосы поглощения 815, 776, 510 и 430 см⁻¹, относящиеся к конформации *T₃GT₃G*- γ -фазы [42]. Было обнаружено, что доля последней фазы (при кристаллизации в поле 7 МВ/м) линейно повышалась с ростом температуры кристаллизации [93]. Напомним, что высокотемпературная кристаллизация из расплава ПВДФ в отсутствие поля сопровождается подобными эффектами. В этом случае при больших переохлаждениях кристаллизация гомополимера протекает в α -фазе, в то время как при небольшом переохлаждении отмечен твердофазный переход по типу $\alpha \rightarrow \gamma$ [42].

Роль приложенного электрического поля для рассматриваемых процессов кристаллизации из расплава исследовалась в работах [94–96]. Из рис. 18е следует, что высокотемпературная кристаллизация ПВДФ в отсутствие поля действительно характеризуется образованием полиморфной γ -модификации, доля которой возрастает с уменьшением переохлаждения расплава. Наложение электрического поля приводит к качественно сходному поведению при некотором изменении количественных характеристик кристаллизации. Видно, что наложение поля сдвигает процесс образования полярной γ -фазы в область более низких температур кристаллизации. Поле существенно интенсифицирует твердофазное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$. Действительно, последняя фаза появляется при более низких температурах кристаллизации, нежели при обычной кристаллизации. Кроме того, при одном и том же переохлаждении доля γ -формы (в смеси с α -формой) при кристаллизации в поле оказывается выше, достигая 100% при малых степенях переохлаждения.

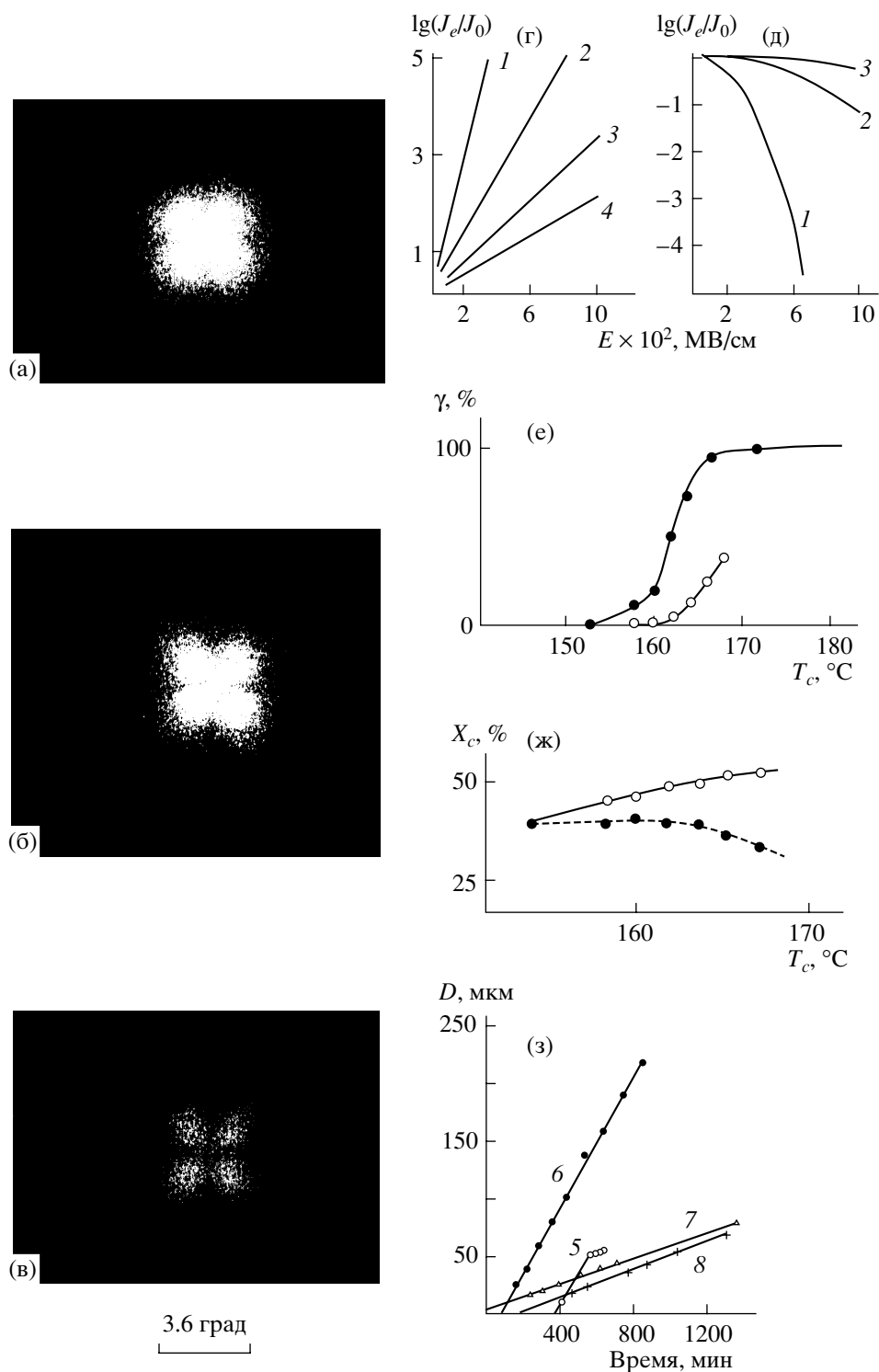


Рис. 18. а–в – Индикатрисы H_V -рассеяния поляризованного света от пленок ПВДФ, кристаллизованных в поле 4 (а), 6 (б) и 8 МВ/м (в) в течение 25 ч при 166°C; г–д – полевые зависимости приведенной скорости зародышеобразования при различных переохлаждениях в γ - (г) и α -фазе (д); г: $\Delta T = 30$ (1), 40 (2), 50 (3) и 60°C (4); д: $\Delta T = 1$ (1), 5 (2) и 15°C (3); е, ж – зависимости доли γ -фазы (е) и полной степени кристалличности (ж) от температуры кристаллизации при наличии и отсутствии поля [95]; $E = 0$ (светлые точки) и 10 МВ/м (темные); з – кинетические кривые роста сферолитов γ -фазы при температуре кристаллизации 158°C и поле 12 МВ/м: дископодобные сферолиты при заблокированном (5) и неблокированном (6) отрицательном электроде, трехмерные сферолиты при наличии поля с заблокированными электродами (7) и при отсутствии поля (8) [96].

Авторы работ [94–96] обсуждали роль поля в характере образующейся морфологии ПВДФ, в частности в особенностях формирующихся сферолитов. Для наблюдения сферолитов часто используют метод малоуглового рассеяния поляризованного света. Результаты такого метода применительно к рассматриваемой проблеме показаны на рис. 18а–18в. Индикатриса H_v рассеяния, как видно, представляет четырехлепестковую фигуру, характерную для рассеяния на сферических оптически анизотропных частицах микронного размера, у которых радиальная ρ_r и тангенциальная ρ_τ поляризуемости различны [97]. Приведенные индикатрисы получены при одинаковом рассеивающем объеме и интенсивности падающего лазерного луча I_0 . Фоторегистрация картин рассеяния на рис. 18а–18в получена соответственно при времени выдержки 1, 3 и 9 с. С учетом этих факторов снижение интенсивности рассеяния при росте напряженности поля в процессе кристаллизации надо связывать с существенным уменьшением рэлеевского фактора рассеяния $R_{H_v}^i$. Если кристаллизация в поле протекает в смеси сферолитов α - и γ -фаз с объемными долями соответственно Φ_α и $(1 - \Phi_\alpha)$, то справедливо соотношение [95]

$$R_{H_v}^i = \Phi_\alpha R_{H_v}(\alpha) + (1 - \Phi_\alpha) R_{H_v}(\gamma), \quad (20)$$

где $R_{H_v}(\alpha)$ и $R_{H_v}(\gamma)$ – рэлеевские факторы для α - и γ -сферолитов. Поляризационная микроскопия показывает, что сферолиты занимают весь объем пленки и потому R_{H_v} произвольной i -й фазы выражается как

$$R_{H_v}(U, \mu, i) = KR_s^3(i)(\rho_r - \rho_\tau)^2(i)f(U, \mu) \quad (21)$$

Здесь $U = (4\pi R_s/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ – нормированный вектор рассеяния, θ и μ – соответственно радиальный и азимутальный угол рассеяния, R_s – средний радиус сферолита, $f(U, \mu)$ – функция, учитывающая угловые зависимости рэлеевского отношения, K – константа.

Анизотропия поляризуемости сферолита в общем случае имеет вид [95]

$$\begin{aligned} (\rho_r - \rho_\tau) = & \Phi_{cs} f_{cs} (\rho_r - \rho_\tau)_c^0 + \\ & + (1 - \Phi_{cs}) f_{as} (\rho_r - \rho_\tau)_a^0 + F_b \end{aligned} \quad (22)$$

В этом выражении $(\rho_r - \rho_\tau)_c^0$ – собственная анизотропия кристаллических ламелей, образующих сферолит и характеризуемых фактором ориентации f_{cs} (по отношению к радиальному направлению сферолита), $(\rho_r - \rho_\tau)_a^0$ – собственная анизотропия аморфной фазы сферолита с фактором ориентации f_{as} , Φ_{cs} – объемная степень кристалличности сферолита, а F_b – анизотропия формы за счет границ аморфная фаза–кристалл. Предполагая, что ламели располагаются строго вдоль радиуса сферолита ($f_{cs} = 1$), а аморфная фаза находится в неориентированном состоянии ($f_{as} = 0$), и пренебрегая анизотропией формы, соотношение (21) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} R_{H_v}^i(U, \mu) = & \\ = Kf(U, \mu) \{ & R^3(\alpha) [(\rho_r - \rho_\tau)_c^0]^2(\alpha) \Phi_{cs}^2(\alpha) + \\ & + R^3(\gamma) [(\rho_r - \rho_\tau)_c^0]^2(\gamma) \Phi_{cs}^2(\gamma) \} \end{aligned} \quad (23)$$

Полученная формула позволяет ответить, за счет каких процессов наложение поля при кристаллизации ПВДФ приводит к снижению интенсивности рассеяния (рис. 18а–18в). Первое слагаемое в формуле (23) описывает вклад в интенсивность рассеяния от сферолитов α -фазы с объемной долей $\Phi_{cs}(\alpha)$, в то время как второе слагаемое – от сферолитов γ -фазы с объемной долей $\Phi_{cs}(\gamma)$. Если при наложении поля в процессе кристаллизации снижается $\Phi_{cs}(\alpha)$ и растет $\Phi_{cs}(\gamma)$ (рис. 18е), то это скажется на $R_{H_v}^i(U, \mu)$. Более существенный вклад в интенсивность рассеяния может дать размер анизотропных частиц той или иной фазы, поскольку их вклад пропорционален третьей степени от радиуса сферолита.

Изучение высокотемпературной кристаллизации ПВДФ в смеси α - и γ -фаз показывает, что скорость роста сферолитов последней фазы, как и их оптическая анизотропия $(\rho_r - \rho_\tau)_c^0(\gamma)$ оказывается ниже, чем в сферолитах α -фазы [42, 98]. В этой связи именно меньший размер сферолитов γ -фазы с малой оптической анизотропией оказывается главным фактором, определяющим уменьшение интенсивности рассеяния при повышении электрического поля (рис. 18а–18в). Более низкая скорость роста кристаллов γ -фазы, чем кристаллов α -фазы, может быть причиной еще

одного фактора влияния поля на кристаллизацию ПВДФ. На рис. 18ж показаны кривые изменения полной степени кристалличности (для смеси α - и γ -фаз) в зависимости от температуры кристаллизации. Повышение последней при кристаллизации в отсутствие поля приводит к ожидаемому увеличению степени кристалличности. Как видно, наложение поля при высоких температурах кристаллизации создает противоположную тенденцию, т.е. степень кристалличности уменьшается. Это может произойти только вследствие снижения со временем скорости роста кристаллов γ -фазы [96], доля которых в таких условиях повышается (рис. 18е).

В работе [94] описанные экспериментальные факты были теоретически обоснованы. Расчеты основываются на концепции гомогенного зародышеобразования N цилиндрических частиц длиной L и сечением A , когда в отсутствие поля изменение свободной энергии ΔF_0 можно найти по соотношению

$$\Delta F_0 = -NLA\Delta f + 2NA\sigma_e + 2L\sqrt{NA\pi}\sigma, \quad (24)$$

где Δf – свободная энергия плавления кристалла единичного объема, а σ_e и σ – соответственно торцевая и боковая поверхностная энергия зародыша. При наложении на полимер электрического поля E изменение свободной энергии выражается как [94]

$$\Delta F = -NLA(\Delta f + PE) + 2NA\sigma_e + 2L\sqrt{NA\pi}\sigma. \quad (25)$$

Для α -фазы с неполярной ячейкой присутствует только индуцированная поляризация P

$$P = P_i = \epsilon_0\epsilon_a \frac{\epsilon_c - \epsilon_a}{\epsilon_c + \epsilon_a} \quad (26)$$

Здесь ϵ_a и ϵ_c – диэлектрическая проницаемость соответственно аморфной фазы и кристалла. Если при высоких температурах кристаллизации формируется еще и γ -фаза, решетка которой имеет спонтанную поляризацию P_s , то для нее справедливо соотношение

$$P = \frac{2\epsilon_a}{\epsilon_a + \epsilon_c} P_s \quad (27)$$

С учетом того, что $P_i \ll P_s$, из выражения (24) следует, что зародышеобразование γ -фазы характе-

ризуется существенным снижением изменения свободной энергии. Скорость зародышеобразования кристаллов критического размера $J \sim \Delta F/kT$, поэтому при прочих равных условиях следует ожидать увеличения концентрации зародышей полярной γ -фазы. Расчет удобно провести для отношения J_e/J_0 , где J_e и J_0 – скорость зародышеобразования при наличии поля и в его отсутствие. Указанное соотношение имеет вид [94]

$$\lg(J_e/J_0) = \frac{8\pi\sigma_e\sigma^2}{2.3kT} \left[\left(\frac{1}{\Delta h\Delta T/T_m^0} \right)^2 - \left(\frac{1}{(\Delta h\Delta T/T_m^0) + PE} \right)^2 \right], \quad (28)$$

где Δh – энтальпия плавления бесконечно большого кристалла, T_m^0 – равновесная температура плавления, а $\Delta T = T_m^0 - T$ – переохлаждение. Полевые зависимости относительного изменения скорости зародышеобразования для обеих фаз, полученные с помощью соотношения (28), представлены на рис. 18г и 18д. Как видно, для полярной γ -модификации рост напряженности электрического поля приводит к повышению скорости зародышеобразования, причем тем в большей степени, чем ниже переохлаждение, а для неполярной α -фазы – к подавлению зародышеобразования. Как это следует из рис. 18е, предсказанное поведение действительно наблюдается в эксперименте.

Предложенная модель расчета и сделанные предположения являются достаточно грубым приближением, поскольку в эксперименте отмечен целый ряд закономерностей, которые не следуют из термодинамического рассмотрения. Например, оптические наблюдения показывают, что сферолиты γ -фазы, полученные в отсутствие поля и при его наложении, различаются по внутренней структуре. Это проявляется в том, что при одном и том же размере сферолита интенсивность деполяризованного рассеяния оказывается выше при кристаллизации в отсутствие поля. Возможно, поле понижает степень кристалличности сферолита или(и) приводит к большей разупорядоченности осей кристаллов вдоль радиуса сферолита. Теория совсем не предсказывает влияния электродов на формирование структуры. Оказалось, что сферолиты, формирующиеся вблизи отрицательного электрода, имеют дискообразную форму из-за некоторого преимуще-

ственного направления роста вдоль поверхности формирующейся пленки. Плотность зародышеобразования вблизи положительного электрода всегда выше, чем у отрицательного. Причина таких эффектов не ясна, но они могут иметь отношение к тому, что для исследованных полимеров поляризация образца вблизи анода всегда выше, чем вблизи катода. При кристаллизации в смеси α - и γ -фаз полярной оказывается только последняя, поэтому описанный факт формально можно приписать тому, что скорость зародышеобразования кристаллов γ -фазы вблизи положительного электрода выше [95].

Наблюдение за кинетикой роста сферолита при кристаллизации в поле показывает, что если в объеме сферолиты растут линейно во времени, то вблизи положительного электрода отмечена явная нелинейность [96]. В цитируемой работе получены также интересные данные о влиянии процесса блокирования электродов при кристаллизации в поле. Частично они отражены на рис. 18з. Прежде всего было найдено, что формирующаяся в поле γ -фаза образует сферолиты двух видов – трехмерные и дискообразные в зависимости от условий на границе металл–диэлектрик. Если образец не находится в контакте с положительным электродом, то образуются только трехмерные сферолиты и преимущественной нуклеации вблизи положительного электрода не наблюдается. При сопоставлении кривых 7 и 8 видно, что трехмерные сферолиты γ -формы растут с той же скоростью и получают такого же размера, что и при кристаллизации без наложения поля (кривая 8). Если образец находится в прямом контакте с обоими электродами (кривая 5 на рис. 18з), то скорость роста образующихся дискообразных сферолитов выше. При блокировании только отрицательного электрода (кривая 6) скорость роста остается такой же высокой, но размер сферолита оказывается в несколько раз больше. Таким образом, количественные характеристики формирования вторичной структуры при получении ПВДФ из расплава в условиях наложения поля не следуют из развитой в работах [94, 95] теории первичной кристаллизации.

Описанное влияние контакта электродов с расплавом полимера, очевидно, указывает на важную роль явлений на границе металл–диэлектрик. При подаче поля высокой напряженности в первую очередь следует учитывать инжекцию за-

ряда из электрода в полимер. Представляется, что именно инжектированные носители влияют на рассмотренные особенности структурообразования. Определенным доказательством такой гипотезы могут служить данные работы [99] по кристаллизации ПВДФ из растворов. Было показано, что увеличение концентрации ряда ионов в растворе сопровождается тенденцией к формированию в образующихся кристаллах полярных модификаций: γ - и даже β -фаз.

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИНДУЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

На рис. 3 показаны гистерезисные кривые изменения оптической плотности структурно-чувствительных полос поглощения 510 и 445 см^{-1} . Их характер изменяется в зависимости от числа циклов поляризации. Это относится, в частности, к изменению среднего угла ориентации диполей при повышении числа циклов поляризации (рис. 4). Как видно на рис. 6, 7, число циклов поляризации сказывается и на частоте структурно-чувствительных полос поглощения. Из рис. 13а и 13в следует, что при этом изменяются и такие макроскопические характеристики, как электрическая индукция и диэлектрическая проницаемость. Кинетика структурных полиморфных превращений в электрическом поле отчетливо наблюдается при изменении числа циклов поляризации и в сополимерах ВДФ–ТрФЭ (рис. 15а).

Кинетические аспекты индуцированных полем фазовых превращений удобно начать обсуждать с наиболее легко интерпретируемых данных, относящихся к образцам, которые кристаллизуются в смеси α - и β -фаз. Как показано выше, такой структурой обладают дуосоно-ориентированные пленки ПВДФ. На рис. 19 показаны зависимости пьезоконстанты e_{31} такой пленки от времени поляризации при различных внешних полях. Как видно, вне зависимости от поляризуемого поля выход на равновесное значение пьезоконстанты требует десятков минут. Известно, что величина рассматриваемой константы пропорциональна остаточной поляризации P_r [33]. Если в исходной пленке находится смесь полярных (β -) и неполярных (α -) кристаллов, то, как показано выше, при наложении поля протекают переходы $\alpha \rightarrow \alpha_p$ и $\alpha \rightarrow \beta$. Если величина P_r опре-

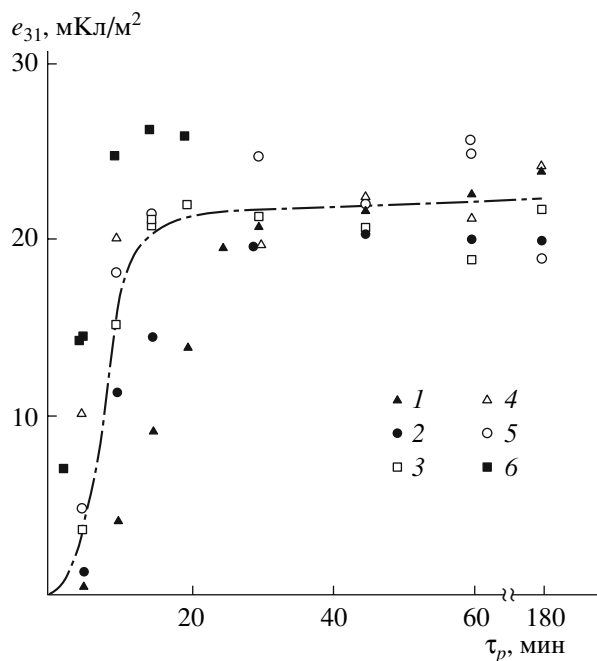


Рис. 19. Кинетическая кривая изменения пьезоконстанты e_{31} при поляризации с диэлектрической прокладкой двуслоно-ориентированной пленки ПВДФ. Напряжение между обкладками конденсатора 10 (1), 15 (2), 18.5 (3), 21.5 (4), 24.5 (5) и 30 кВ (6) [100].

деляется долей полярной β -(α_p)-фазы, то отмеченные полиморфные превращения должны характеризоваться такой же кинетикой. Подтверждение этому было получено методом ИК-спектроскопии [43, 101], где та же двуслоно-ориентированная пленка ПВДФ (с кристаллами в α - и β -форме) поляризовалась в коронном разряде. Было показано, что снижение доли α -фазы (о чем можно судить по уменьшению интенсивности характерных для нее полос поглощения 975, 855, 795, 765, 612, 530 и 410 см^{-1}) и накопление β -фазы (с характерными полосами 840, 510, 470 и 442 см^{-1}) также требует времени порядка минут и десятков минут. Структурные изменения при поляризации можно обнаружить и по рентгеновским данным (рис. 20). Как видно, увеличение числа циклов поляризации (с длительностью 10–20 с и изменением знака потенциала) сопровождается закономерным снижением интенсивности α_p -рефлекса и, наоборот, ростом интенсивности рефлекса β -фазы. Это следует рассматривать как указание на протекание полиморфного $\alpha_p \rightarrow \beta$ -перехода, который интенсифицируется полями большей напряженности. Более высокая поперечная состав-

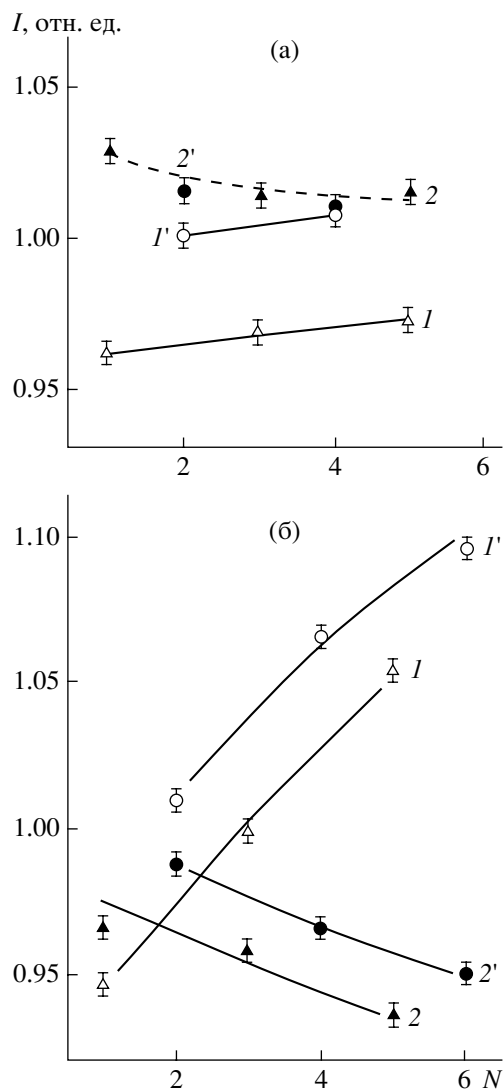


Рис. 20. Изменение интенсивности рефлекса 110 для β - (I, I') и α_p -фаз ($2, 2'$) в зависимости от числа циклов поляризации N в поле с напряженностью 200 (а) и 280 МВ/м (б). $I, 2$ – положительный потенциал, $I', 2'$ – отрицательный [102].

ляющая дипольного момента в цепях последней фазы и может быть причиной повышения пьезоконстанты e_{31} (рис. 19) при поляризации рассматриваемой пленки.

Сопоставление данных рис. 19 и 20 указывает на определенные различия в кинетике фазовых превращений. Как отмечено выше, характерные времена переходов, согласно рис. 19, – это минуты и десятки минут. Напряженность поля при этом равна 900–1100 МВ/м [100]. Однако, согласно работе [102] (как видно из рис. 20), структурные изменения эффективно протекают в гораздо

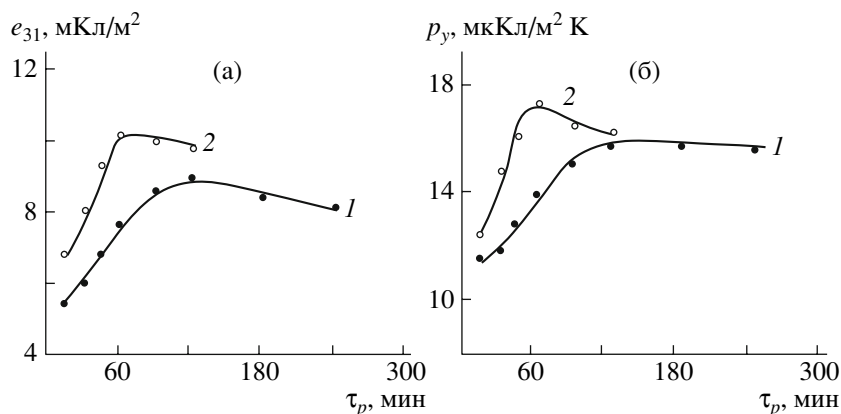


Рис. 21. Кинетика процессов изменения пьезокоэффициента e_{31} (а) и пьрокоэффициента (б) для пластифицированной пленки ПВДФ при температуре поляризации 75 (1) и 90°C (2) [103].

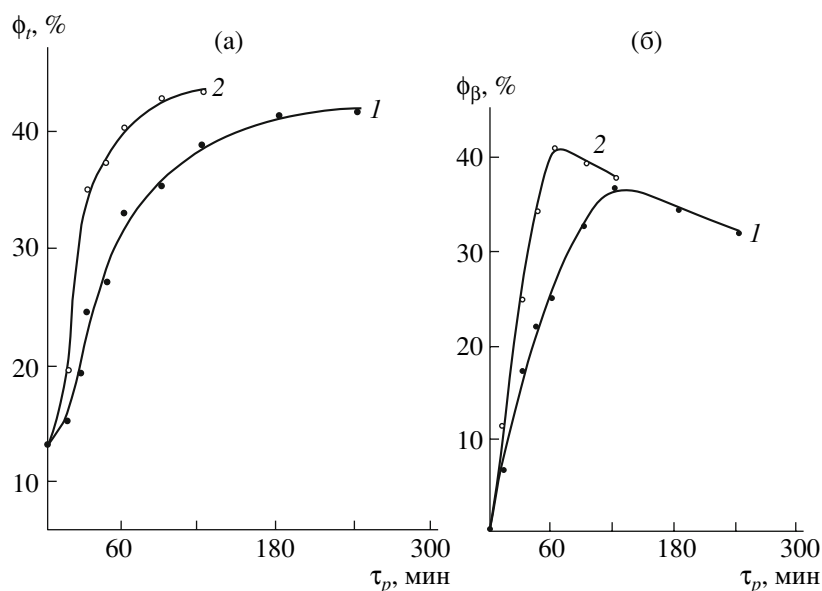


Рис. 22. Кинетика изменения полной степени кристалличности (а) и доли сегнетоэлектрической β -фазы для поляризации пластифицированной пленки ПВДФ при 75 (1) и 90°C (2) [103].

более слабых полях с характерными временами на порядок меньше. Причину следует искать в различных условиях поляризации в сопоставляемых случаях. В работе [100] поляризацию проводили с диэлектрической прокладкой, что позволяло получать высокие напряженности поля. При этом исключались процессы инжекции носителей в полимер из материала электрода, вследствие чего можно было существенно поднять пробойные напряжения. В работе [102] поляризацию проводили на пленках с напыленным алюминием. Инжектируемые носители из металла могут участвовать в формировании пространственного заряда. Последний изменяет локальное поле

вблизи кристаллов. Оно может оказаться выше, чем задаваемое внешним источником напряжения и потому кинетика полиморфных превращений будет ускоряться, что и отмечено экспериментально.

Указанный фактор, по-видимому, не является единственным, сказывающимся на кинетике обсуждаемых превращений. Это следует из данных рис. 21 и 22. На первом рисунке представлены кинетические кривые изменения пьезо- и пьрокоэффициентов в пластифицированной пленке ПВДФ [103]. Характерные времена выхода названных констант на стационарные значения со-

ставляют часы. Структурные изменения в пленке, которые сопровождают процесс поляризации, сводятся к повышению, во-первых, степени кристалличности (рис. 22а), а во-вторых, к накоплению в кристаллической фазе полярной β -модификации (рис. 22б). Как следует из последнего рисунка, характерные времена выхода параметров на равновесные значения также составляют часы. Таким образом, введение пластификатора в поляризуемую пленку замедляет кинетику полиморфных превращений.

Известно, что пластификатор, располагаясь между цепями аморфной фазы, повышает средние расстояния между соседними сегментами макромолекул. Данное обстоятельство, с одной стороны, сильно понижает критические поля при твердофазном превращении [103], а с другой – существенно замедляет кинетику рассматриваемых переходов. Отсюда следует вывод, что для индуцированных полем фазовых превращений в кристаллической фазе совсем не безразличен характер межцепных взаимодействий в аморфной фазе. Возможно причина кроется в фундаментальных закономерностях строения кристаллизующихся полимеров. Цепи в аморфной фазе из-за отсутствия четких границ между кристаллами и аморфными областями могут косвенным образом сказываться на кинетике полиморфных превращений собственно кристаллической фазы. Затронутый вопрос имеет отношение к более общей проблеме сложной иерархической системы формирования порядка в полимерах. Фазовые превращения, например в процессах плавления или кристаллизации, также требуют длительных времен [104].

Представляет интерес рассмотреть кинетические аспекты структурных превращений в поле сополимеров ВДФ–ТрФЭ, которые являются модельными соединениями при изучении сегнетоэлектричества в полимерах [53]. Вначале следует остановиться на данных, полученных для этого сополимера критического состава компонентов, когда он кристаллизуется в неполярной α -фазе [42]. Из сопоставления рис. 15а и 23а следует вывод о прямой связи между микроструктурными превращениями и характером кривой переключения спонтанной поляризации. Видно, что увеличение числа циклов поляризации приводит, с одной стороны, к твердофазному превращению $\alpha \rightarrow \beta$ (рис. 15а), а с другой, – к существенному

изменению кривой тока переключения (рис. 23а). Из рис. 23б следует, что при увеличении числа циклов поляризации возрастает остаточная поляризация, коэффициент электромеханической связи и понижается коэрцитивное поле. Одновременно дискретность процесса переключения поляризации значительно повышается, так как полуширина кривой $J(E)$ уменьшается на порядок (кривая 4 на рис. 23а).

Если рассматриваемые сополимеры в исходном состоянии (до поляризации) кристаллизуются в сегнетоэлектрической β -фазе, то отмеченного изменения кривых переключения спонтанной поляризации может и не наблюдаться. Рассмотрим данные по кристаллизующему в полярной β -модификации сополимеру ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27 [105]. Пленки сополимера готовили кристаллизацией из расплава с последующей закалкой в воду при 20°C. Рентгеновские данные показывают, что исходная изотропная пленка сополимера при таком способе приготовления сразу кристаллизуется в полярной β -фазе, как это отмечено в литературе [42]. На рис. 24 показаны кривые переключения спонтанной поляризации при изменении числа циклов поляризации в поле частотой 10^{-3} Гц и амплитудой 150 МВ/м. Если сравнить эти данные с рис. 23б, то, как видно, получено “аномальное” снижение остаточной поляризации при увеличении числа циклов поляризации. Похожее “аномалии” были отмечены и ранее [106, 107], но они были обнаружены при повышенных температурах поляризации. Траектория такого необычного явления здесь сводилась к роли инжектированных носителей, которые могут экранировать кристалл со спонтанной поляризацией. Авторы работы [105] не склонны связывать отмечаемую “аномалию” с действием инжектированных носителей, поскольку результаты были получены при поляризации в комнатных условиях. Предполагалось, что причина кроется в особых структурных изменениях под действием поля, однако убедительных доказательств такого утверждения нет. Действительно, на рис. 25а показано слабое влияние процесса поляризации на кривые рентгеновской дифракции, т.е. не видно изменения ни размера кристаллитов, ни их объемной доли. Такой вывод подтверждается и данными ДСК (рис. 25б). После поляризации характеристики эндотермы плавления не меняются. Отмечено, правда, некоторое

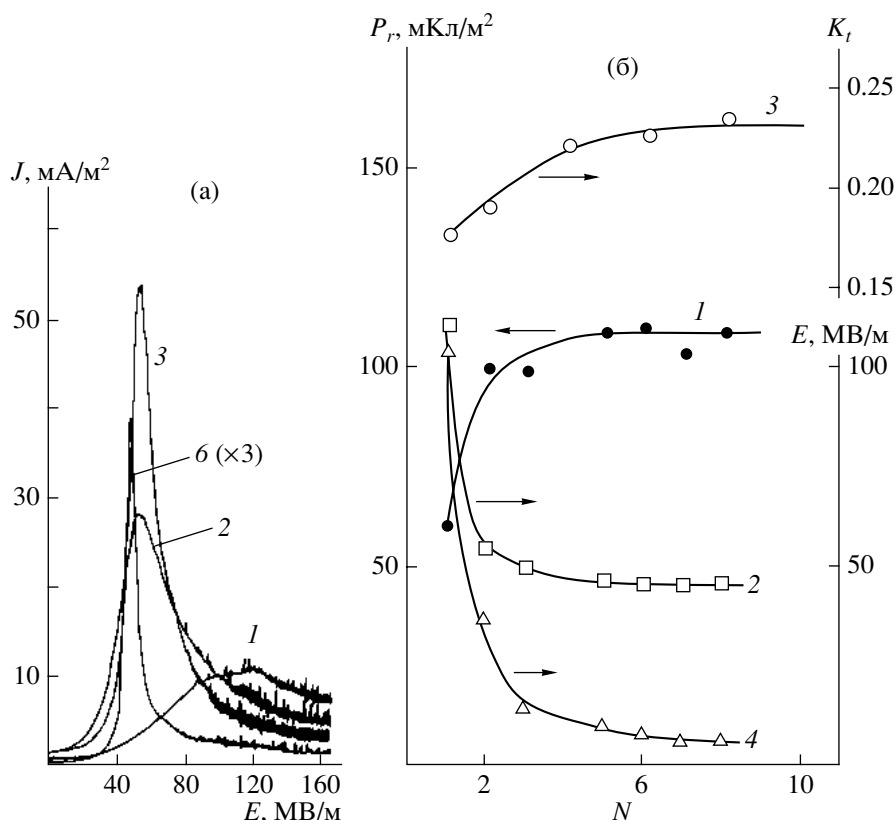


Рис. 23. Полевые зависимости тока переключения спонтанной поляризации в изотропных пленках сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 88 : 12 при различном числе циклов поляризации N (цифры у кривых) (а); показаны также зависимости остаточной поляризации (1), коэфцитивного поля (2), поперечного коэффициента электромеханической связи (3) и полуширины кривой переключения (4) для того же сополимера состава 86:14 от числа циклов поляризации (б) [87]. При значении $N = 0$ увеличение в 3 раза.

изменение параметров перехода Кюри (низкотемпературная эндотерма), который смещается на 7 К в сторону более низких температур. Увеличение числа циклов поляризации N , согласно рис. 24б, приводит к существенному снижению P_r , но не меняет характера низкотемпературной эндотермы (рис. 25б).

Возможные причины отмеченной “аномалии” могут следовать из модели процесса поляризации, основываясь на модели распространения солитонных волн по кристаллам с конформацией плоского зигзага [76–79]. С позиций такой модели лимитирующим фактором для переключения поляризации является стадия зарождения конформационного дефекта в цепях кристаллов. Согласно изложенным в работе [79] представлениям, вероятность зарождения такого кинк-дефекта определяется параметрами подвижности цепей аморфной фазы по границам с кристаллами. Экспериментально показано, что более заторможен-

ное движение таких цепей приводит к снижению вероятности зарождения упомянутого конформационного дефекта в кристалле и, как следствие, к уменьшению остаточной поляризации [79]. Можно предположить, что подвижность в приграничных с кристаллом областях аморфной фазы исходной (неполяризованной) закаленной пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27 в работе [105] характеризовалась малыми значениями активационных параметров, как и в закаленной пленке сополимера ВДФ : ТФЭ состава 94 : 6 [72]. В соответствии с солитонной моделью в первом цикле поляризации сополимера ВДФ–ТрФЭ тогда следует ожидать высокой остаточной поляризации (рис. 24). В терминах обсуждаемой модели снижение остаточной поляризации в последующих циклах поляризации означает, что молекулярное движение аморфных сегментов по границам с кристаллами становится более заторможенным. Подтверждение этому следует из рис. 14в, на котором видно, что наложение поля 220 МВ/м

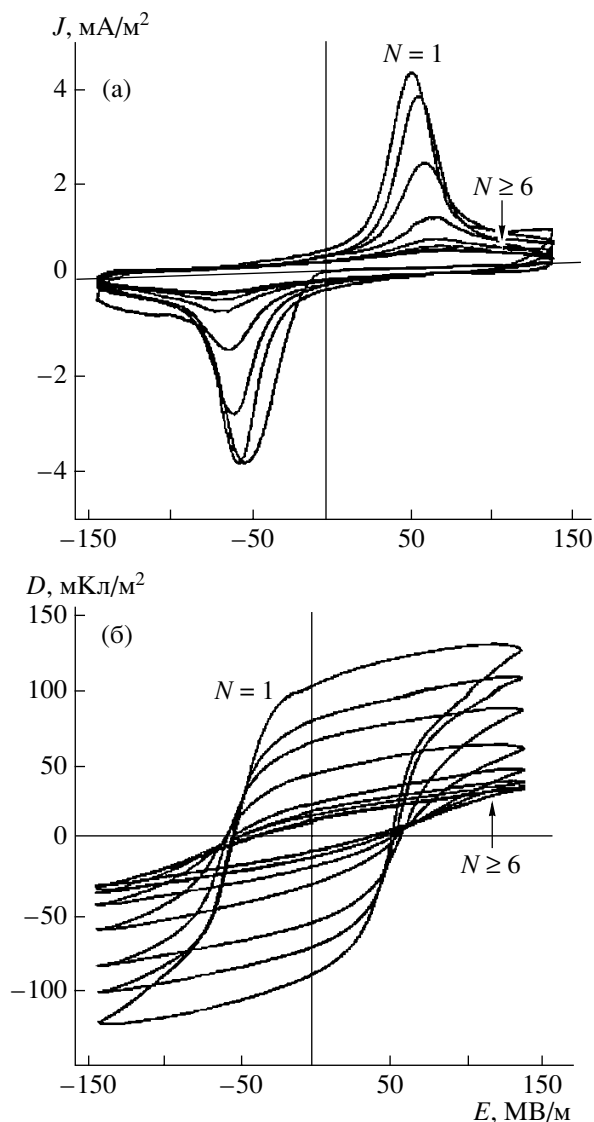


Рис. 24. Полевые зависимости плотности тока (а) и электрической индукции (б) для изотропной закаленной пленки сополимера ВДФ : ТрФЭ состава 73 : 27 от числа циклов поляризации [105].

на пленку значительно снижает интенсивность релаксационного α_a -процесса, связанного с микроброуновской подвижностью в аморфных областях. Аналогичное торможение динамики аморфных областей при подаче на пленку ПВДФ поля высокой напряженности отмечено также в работе [108].

Таким образом, наблюдаемое на рис. 24 “аномальное” снижение остаточной поляризации при увеличении числа циклов воздействия поля можно объяснить изменением характера динамики аморфных сегментов по границам с сегнетоэлек-

трическими кристаллами. В этой связи становится понятным, что рост числа циклов поляризации практически никак не сказывается на параметрах кристаллической фазы, по данным как метода рентгеновской дифракции (рис. 25а), так и ДСК (рис. 25б). Если изменения при поляризации касаются аморфной фазы, то при использовании рентгеновского метода это должно проявиться в параметрах аморфного гало ($2\theta \sim 19^\circ$). Из рис. 25а следует, что после трех циклов поляризации оно характеризуется меньшей полушириной. Это указывает на увеличение длины корреляций флуктуаций в аморфной фазе. В рассматриваемой гипотезе нельзя, конечно, исключить роли инжектированных носителей в снижении P_r при росте числа циклов поляризации, как это предложено в работах [106, 107]. Ясно, что при таких полях инжекция носителей имеет место, но их действие будет преимущественно сказываться на характеристиках аморфной фазы. Действительно, поскольку последняя характеризуется повышенным свободным объемом, носители будут локализоваться именно в неупорядоченных областях. Вследствие низкой дрейфовой подвижности носителей времена установления равновесного состояния образованного ими пространственного заряда могут быть достаточно большими [53].

Увеличение числа циклов поляризации повышает количество инжектированных носителей и способствует формированию равновесного пространственного заряда. Это означает, что полярные и неполярные кристаллы в процессе поляризации оказываются под действием двух полей: внешнего и поля пространственного заряда. Поэтому длительная кинетика в структурных превращениях кристаллов может быть следствием больших времен формирования равновесного пространственного заряда. Тем не менее, так как носители локализуются и дрейфуют в аморфной фазе, не исключены эффекты сольватации, которые должны сказываться на подвижности аморфных сегментов. На границах с полярными кристаллами они могут находиться в промежуточной форме упорядоченности [79], и потому торможение их движения приводит к снижению вероятности возникновения конформационного дефекта в кристалле. С позиций солитонного механизма поляризации это должно ухудшать сегнетоэлектрические характеристики, что и отмечается в эксперименте.

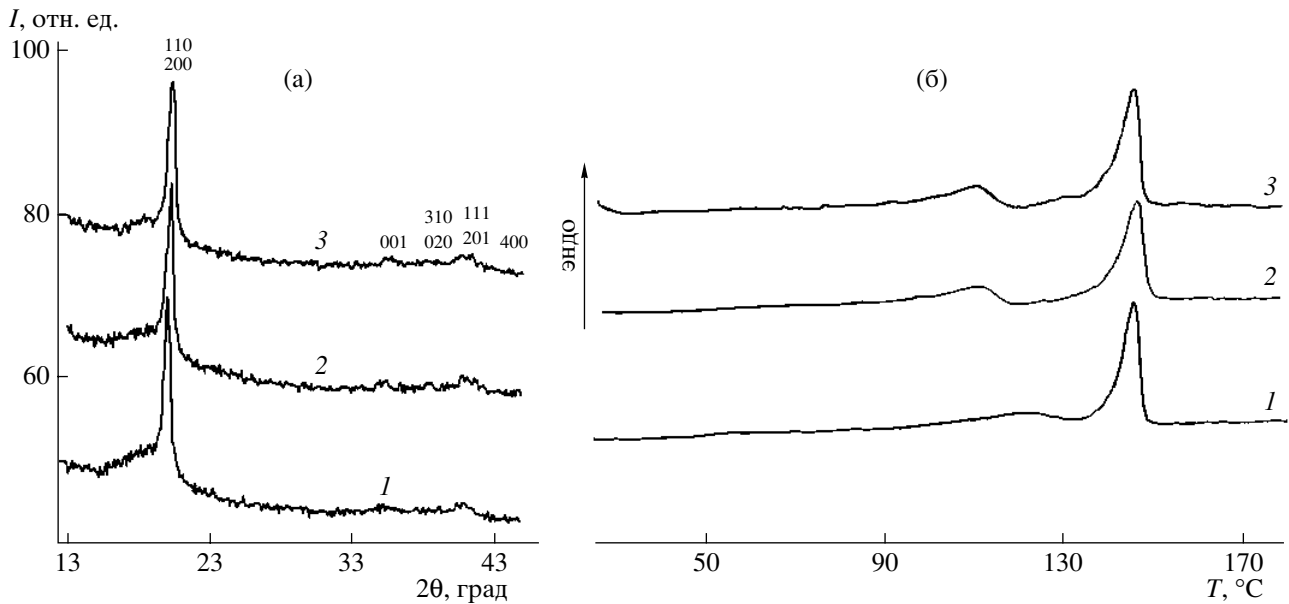


Рис. 25. Кривые рентгеновской дифракции (а) и ДСК (б) для изотропной закаленной пленки сополимера ВДФ–ТрФЭ в исходном состоянии (1), а также после одного (2) и N циклов поляризации (3) [105].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены различные аспекты структурных изменений в классе сегнетоэлектрических полимеров на основе ПВДФ под действием поля высокой напряженности. Проанализированы закономерности инициированных полем полиморфных превращений, которые могут существенно зависеть от исходного фазового состояния. В ряде случаев отмечено более низкое по сравнению с теоретически предсказанным критическое поле для перехода неполярной α -фазы в полярную модификацию. Этот эффект объяснен особой ролью динамики полимерных сегментов на границах кристалл–аморфная фаза. Структурные превращения в рассматриваемых полимерах под действием сильного поля сопровождаются изменением локальных механических напряжений на скелетных связях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bauer S. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. № 10. P. 5531.
2. Wang C.H., Guan H.W., Gu S.H. // J. Non Cryst. Solids. 1994. V. 172–174. P. 705.
3. Firestone M.A., Ratner M.A., Marks T.J. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 6296.
4. Pauley M.A., Wang C.H., Jen A.K.-J. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7064.
5. Jiang X.L., Li L., Kumar J., Tripathy S.K. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 24. P. 3629.
6. Ванников А.В., Гришина А.Д., Рихвальский Р.В., Пономаренко А.Т. // Успехи химии. 1997. Т. 67. № 6. С. 507.
7. Saal S., Haase W. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 278. P. 127.
8. Tirelli N., Suter U.W., Altomare A., Solaro R., Giardelli F., Follonier S., Bossard Ch., Gunter P. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 2152.
9. Dureiko R.D., Schuele D.E., Singer K.D. // J. Opt. Soc. Am. B. 1998. V. 15. P. 338.
10. Joung J.A., Farmer B.L., Hinkley J.A. // Polymer. 1999. V. 40. P. 2787.
11. Borsenberger P.M., Gruenbaum W.T., Magin E.H., Visser S.A., Schildkraut D.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 349.
12. Zhang C., Wang C., Yang J., Dalton L.R., Sun G., Zhang H., Steier H. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 235.
13. Knabke G., Franke H. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 58. № 7. P. 678.
14. Kawai H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1969. V. 8. P. 975.
15. Furukawa T., Date M., Nakajima K., Kosaka K., Seo I. // Jpn. J. Appl. Phys. 1986. V. 25. P. 1178.

16. *Tasaka S., Inagaki N., Okutani N., Miyata S.* // *Polymer*. 1989. V. 30. P. 1639.
17. *Zou D., Iwasaki S., Tsutsui T., Saito S., Kishimoto M., Seo I.* // *Polymer*. 1990. V. 31. P. 1888.
18. *Ohta Y., Chujo R., Kishimoto M.* // *Polymer*. 1990. V. 31. P. 1581.
19. *Inoue Y., Murayama Y., Sakarai M., Jo Y.S., Chujo R.* // *Polymer*. 1990. V. 31. P. 1594.
20. *Inoue Y., Murayama Y., Sakarai M., Jo Y.S., Chujo R.* // *Polymer*. 1990. V. 31. P. 850.
21. *Mathur S.C., Newman B.A., Scheinbeim J.I.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1988. V. 26. P. 447.
22. *Newman B.A., Scheinbeim J.I.* // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. P. 1779.
23. *Scheinbeim J.I., Lee J.W., Newman B.A.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 3729.
24. *Von Berlepsch, Kunstler W., Wedel A., Danz R., Geiss D.* // *IEEE Trans. Elec. Insul.* 1989. V. 24. P. 357.
25. *Takahashi Y., Ukashima S., Ijima M., Fukada E.* // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. № 11. P. 6983.
26. *Tasaka S., Shouko T., Inugaki N.* // *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2*. 1992. V. 3. P. L1086.
27. *Su J., Fhang Q.M., Kim C.H., Ting R., Caps R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 65. P. 1363.
28. *Tajitsu Y., Ishida K., Kanbara S., Ohigashi H., Date M., Fukada E.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 5375.
29. *Tsutsumi N., Okabe Y., Sakai W.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 3249.
30. *Fukada E.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 2775.
31. *Кочервинский В.В.* // *Успехи химии*. 1994. Т. 62. № 4. С. 383.
32. *Wen J.X.* // *Polym. J.* 1985. V. 17. P. 399.
33. *Кочервинский В.В.* // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 4. С. 699.
34. *Day J.W., Hamilton C.A., Peterson R.L., Phelan R.J., Mullen L.O.* // *Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 24. № 10. P. 456.
35. *Bauer F.* // *Ferroelectrics*. 1983. V. 49. P. 231.
36. *Giacometti J.A., Fedosov S., Costa M.M.* // *Braz. J. Phys.* 1999. V. 29. P. 269.
37. *Кравцов А.Г., Brunig H.* // *Высокомолек. соед. Б*. 2000. Т. 42. № 6. С. 1074.
38. *Fukada T., Matsuda H., Kimura T., Shiraga T., Kato M., Nakanishi H.* // *Polym. Adv. Technol.* 2000. V. 11. P. 583.
39. *Ong C.K., Song Z.G., Gong H.* // *J. Phys., Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 9289.
40. *Sessler G.M., Yang G.M.* // *Braz. J. Phys.* 1999. V. 29. P. 233.
41. *Ide J., Tasaka S., Inagaki N.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. V. 38. P. 2049.
42. *Кочервинский В.В.* // *Успехи химии*. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
43. *Kochervinskii V.V.* // *Crystallogr. Reports. Suppl.* 1. 2006. V. 51. № 6. P. S88.
44. *Banic N.C., Taylor P.L., Hopfinger A.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 37. № 1. P. 49.
45. *Buchtemann A., Stark W., Geiss D.* // *Acta Polymerica*. 1988. V. 39. P. 171.
46. *Buchtemann A., Geiss D.* // *Polymer*. 1991. V. 32. P. 215.
47. *Buchtemann A., Muller I., Stark W.* // *Acta Polymerica*. 1992. V. 43. P. 1.
48. *Buchtemann A., Stark W., Kunstler W.* // *Vibrat. Spectrosc.* 1993. V. 4. P. 231.
49. *Takahashi T., Date M., Fukada E.* // *Ferroelectrics*. 1981. V. 32. P. 73.
50. *Southgate R.D.* // *Appl. Phys. Lett.* 1976. V. 28. № 5. P. 250.
51. *Naegele D., Yoon D.Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 1978. V. 33. № 2. P. 132.
52. *Jarvis D.A., Hutchinson I.J., Bower D.I., Ward I.M.* // *Polymer*. 1980. V. 21. P. 41.
53. *Кочервинский В.В.* // *Успехи химии*. 1999. Т. 68. № 10. С. 821.
54. *Takahashi K., Lee H., Salomon R.E., Labes M.M.* // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. № 11. P. 4694.
55. *Geiss D., Ruscher C.* // *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1989. V. 80. P. 119.
56. *Zhang Q.N., Bharti V., Zhao X.* // *Science*. 1998. V. 280. P. 2101.
57. *Liu F.J., Hsu S.L.* // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 1247.
58. *Журков С.Н., Веттегрень В.И., Корсуков В.И., Новак И.И.* // *Физика твердого тела*. 1969. Т. 11. С. 290.
59. *Веттегрень В.И., Кусов А.А.* // *Физика твердого тела*. 1982. Т. 24. С. 1598.

60. *Веттегрень В.И.* // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. С. 1699.
61. *Галь А.Э., Веттегрень В.И., Перепелкин К.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 615.
62. *Wool R.P., Boyd R.H.* // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 10. P. 5116.
63. *Wool R.P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. P. 449.
64. *Bretzlaff R.S., Wool R.P.* // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1907.
65. *Fina L.J., Bower D.J., Ward I.M.* // Polymer. 1988. V. 29. P. 2136.
66. *Kip B.J., van Eijk C.P., Meier R.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1991. V. 29. P. 99.
67. *Ingemey R.A., Strohe G., Veeman W.S.* // Appl. Spectrosc. 1996. V. 50. P. 1360.
68. *Takahashi Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt I. 1994. V. 33. P. 202.
69. *Broadhurst M.G., Davis G.T.* // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 177.
70. *Mason W.P.* // Phys. Rev. 1947. V. 72. P. 854.
71. *Kepler R.J., Anderson R.A.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 1232.
72. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1669.
73. *Гаврилова Н.Д., Кочервинский В.В., Мальшикина И.П., Лотонов А.М., Кузнецова Н.И.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1473.
74. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 27.
75. *Tasaka S., Miyata S.* // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 906.
76. *Dvey-Aharon H., Sluckin T.J., Taylor P.L., Hopfnger A.J.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 3700.
77. *Clark J.D., Taylor P.L., Hopfnger A.J.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 10. P. 5903.
78. *Clark J.D., Taylor P.L.* // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 20. P. 1532.
79. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1263.
80. *Furukawa T., Johnson G.E.* // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 38. № 12. P. 1027.
81. *Furukawa T., Date M., Johnson G.E.* // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 3. P. 1540.
82. *Matsushige K., Imada S., Takemura T.* // Polym. J. 1981. V. 13. P. 493.
83. *Chan H.L.W., Zhao Z., Kwok K.W., Choy C.L., Alcuie C., Boue C., Lewiner J.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 2. P. 541.
84. *Lovinger A.J., Davis D.D., Cais R.E., Komietani J.M.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 78.
85. *Lando J.B., Doll W.W.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1968. V. 2. P. 205.
86. *Kochervinskii V.V., Sulyanov S.N., Dembo K.A.* // J. Appl. Polym. Sci. (in press).
87. *Koga K., Nakano N., Hattori T., Ohigashi H.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. № 2. P. 965.
88. *Winsor D.L., Scheinbeim J.J., Newman B.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 29.
89. *Murata Y.* // Polym. J. 1987. V. 19. P. 337.
90. *Кочервинский В.В., Волков В.В., Дембо К.А.* // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. С. 1019.
91. *Doverspike M.A., Conradi M.S., DeReggi A.S., Cais R.E.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. № 2. P. 541.
92. *Hsu S.L., Lu F.J., Waldman A., Mathukumar M.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2583.
93. *Lu F.J., Hsu S.L.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 326.
94. *Marand H.L., Stein R.S., Stack G.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys.. 1988. V. 26. P. 1361.
95. *Marand H.L., Stein R.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. P. 1089.
96. *Sajkiewicz P.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 313.
97. *Stein R.S., Rhodes M.B.* // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 11. P. 1873.
98. *Кочервинский В.В., Данилюк Т.Е., Мадорская Л.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
99. *Grubb D.T., Cebe P., Choi K.W.* // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 121.
100. *Wang T.T., West J.E.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 8. P. 6552.
101. *Кочервинский В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1978.
102. *Takahashi Y., Nakagawa Y., Miyaji H., Asai K.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1987. V. 25. P. 153.

103. *Scheinbeim J.I., Newman B.A., Sen A.* // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 1454.
104. *Dai P.S., Cebe P., Capel M., Alamo R.G., Mandelkern L.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 4042.
105. *Christie M.C., Scheinbeim J.I., Newman B.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. P. 2671.
106. *Suzuki M., Nakanishi T., Ohigashi H.* // *Reports Progr. Polym. Phys. Jpn.* 1982. V. 25. P. 505.
107. *Davis G.T., Broadhurst M.G., Lovinger A.J., Furukawa T.* // *Ferroelectrics*. 1984. V. 57. P. 73.
108. *Arisawa H., Yano O., Wada Y.* // *Ferroelectrics*. 1981. V. 32. P. 39.

Specifics of Structural Transformations in Poly(vinylidene fluoride)-Based Ferroelectric Polymers in High Electric Fields

V. V. Kochervinskii

*Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia
e-mail: korchval@orc.ru*

Abstract—The behavior of polymorphic transformations in the solid phase under the action of strong electric fields in crystallizable ferroelectric polymers based on PVDF was analyzed. The occurrence of two transitions, $\alpha \rightarrow \alpha_p$ and $\alpha \rightarrow \beta$, was revealed by means of IR spectroscopy in homopolymer films crystallized as a mixture of the nonpolar α phase and the polar β phase. If such films were crystallized into the ferroelectric β phase, the action of the field reduced to the processes of reorientation of chain segments in the all-trans (planar zigzag) conformation. Reversible and irreversible changes in the crystallinity are possible in this case. A shift in the frequency of some skeletal-vibration bands indicates a change in the mechanical stress on atomic bonds. For vinylidene fluoride copolymers in polar crystals, the field can initiate molecular rearrangements, which lead to an increase in the interchain density of chain packing in the lattice. It was assumed that the delayed kinetics of field-induced solid-state transformations is controlled by two factors. On the one hand, the nucleation of the new phase follows the fluctuation mechanism of appearance of conformation defects of the kink link type in the initial crystal. An important role is played in such processes by the dynamics of amorphous-phase tie chains bordering the crystals, when a decrease in their activation energy in micro-Brownian motion processes increases the probability of appearance of a conformational defect in the crystal. On the other hand, the role of space charge (including the charge due to carrier injection from the electrode metal) in the formation of a local electric field is substantial. Allowance for both factors may provide qualitative explanation of the specifics of the kinetics of these structural transformations in an electric field.

ПОЗДРАВЛЕНИЕ

12 мая 2008 г. Президентом Российской Федерации
подписан указ о присуждении
академику Российской академии наук

Алексею Ремовичу Хохлову

**Государственной премии Российской Федерации
в области науки и технологий 2007 года
за фундаментальные научные исследования
в области науки о полимерах**

***Редколлегия и Редакция журнала “Высокомолекулярные соединения”
сердечно поздравляют Главного редактора
с этим знаменательным событием и желают ему
новых творческих достижений и успехов
в научной и педагогической деятельности!***

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 8, с. 1446–1453

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.281.3

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО (ДЕТОНАЦИОННОПОДОБНОГО) РЕЖИМА БЕГУЩЕЙ ВОЛНЫ КРИСОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С ЦИАНИСТЫМ ВОДОРОДОМ¹

© 2008 г. Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, В. В. Барелко

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 25.07.2007 г.

Принята в печать 27.11.2007 г.

Исследовано влияние различных условий инициирования на автоволновой режим сополимеризации ацетальдегида с цианистым водородом. Локальное хрупкое разрушение в нижней части образца позволило реализовать высокоскоростной (“детонационноподобный”) режим распространения бегущей волны сополимеризации. Скорость распространения фронта волны достигает 1870 мм/с для дозы облучения 55 кГр. Однако образующийся в ходе предварительного облучения при 77 К сополимер изменяет свойства твердой матрицы реагентов, и при больших дозах облучения происходит вырождение высокоскоростного режима распространения волны сополимеризации. Скорость распространения волны сополимеризации уменьшается и для дозы облучения 200 кГр составляет 50 мм/с. Такая же скорость распространения наблюдается при инициировании реакции хрупким разрушением в верхней части образца.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании механизма химических реакций вблизи абсолютного нуля температур были обнаружены автоволновые режимы превращения, вызванные локальным хрупким разрушением предварительно радиолитованных твердых образцов в интервале 4.2–77 К [1, 2]. Локальное хрупкое разрушение достаточно протяженного твердого образца инициирует химическую реакцию на свежесформированной поверхности. Температурные или плотностные градиенты, возникающие в ходе реакции, приводят к дальнейшему

последующему диспергированию твердого образца и возникновению активной поверхности, на которой продолжается развитие реакции. Благодаря такой положительной обратной связи волна химического превращения распространяется по всему образцу.

Автоволновые режимы превращения наблюдались для целого ряда цепных химических реакций, в том числе для полимеризации и сополимеризации при 4.2–77 К [3, 4]. Согласно развиваемым представлениям о механизме описанных процессов, предполагается [1, 2], что часть энергии, накопленной в образце в ходе его приготовления (потенциальная энергия упругой деформации) и в результате радиолитов, расходуется в момент хрупкого разрушения на образование

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00259).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

химически активных промежуточных состояний и увеличение молекулярной подвижности реагентов. Таким образом, изучение закономерностей этого особого автоволнового трибохимического механизма, реализуемого в результате использования запасенной в твердом теле механической энергии на инициирование и развитие химических актов превращения, в первую очередь при сверхнизких температурах, при которых традиционный аррениусовский закон не действует, представляется весьма актуальной задачей.

Некоторые аспекты, связанные с влиянием накопленной энергии упругой деформации при радиолизе твердых реакционноспособных матриц на протекание пострадиационных процессов, рассмотрены в работах [5–7]. В частности, обнаружено, что динамика автоволнового режима криополимеризации циклопентадиена существенно зависит от условий запуска волны. Для равных доз предварительного облучения скорость распространения волны полимеризации при инициировании ее хрупким разрушением в нижней части образца оказалась значительно выше, чем при запуске ее в верхней части образца. Авторы работы [6] связывают это явление с тем, что при инициировании волны со дна “механическая разгрузка” образца затруднена постоянно действующей твердой пробкой из непрореагировавшего образца, что обеспечивает более полное использование накопленной в ходе радиолиза энергии на реализацию химических актов превращения в момент хрупкого разрушения и ускоряет продвижение волны. Иными словами, основным механизмом автодиспергирования образца при инициировании волны превращения со стороны свободной поверхности является тепловой (наведение во фронте бегущей волны крутых температурных градиентов, разрушающих образец). При инициировании процесса в нижней части кюветы действует ударноволновой механизм диспергирования вещества во фронте волны, обусловленный различием плотностей исходного и прореагировавшего вещества. Этот механизм, по своей сути, близок к детонационному, точнее к механизму “безгазовой детонации”. Именно по указанной причине тепловая, инициированная сверху волна имеет значительно более низкую скорость по сравнению с “детонационной” волной, запущенной с нижней части образца. Например, для реакции хлорирования бутилхлорида показано,

что при определенных условиях инициирования наблюдаются высокоскоростные режимы распространения волны, отличающиеся по значениям скоростей бегущего фронта от тепловых режимов более чем на два порядка [7].

В настоящем сообщении приводятся данные о влиянии различных условий инициирования на автоволновой режим сополимеризации ацетальдегида с HCN. Реакция представляет особый интерес в связи с возможностью образования макромолекул в условиях космического пространства (низкие температуры и радиация). Взаимодействие простых органических соединений (в частности, ацетальдегида) с HCN следует рассматривать как основу предбиологической химической эволюции вещества: эти превращения приводят к образованию протеинов и других больших молекул в холодной Вселенной.

Первый этап изучения особенностей автоволнового режима криополимеризации ацетальдегида с цианистым водородом был реализован в работе [8]. В этой работе были исследованы особенности бегущей волны превращения в предварительно облученной смеси реагентов (77 К) в условиях теплового режима инициирования, т.е. в режиме “зажигания” фронта волны в верхней части образца. В отличие от традиционной линейной зависимости скорости распространения фронта от дозы радиации, наблюдавшейся в исследованных ранее системах, в данной системе была зарегистрирована иная зависимость скорости. С увеличением дозы облучения скорость волны растет, достигает максимума и затем падает. Для объяснения механизма этой особенности автоволнового процесса в реакции сополимеризации ацетальдегида с HCN была предпринята настоящая работа. В работе изучен ударный, “детонационноподобный” механизм возбуждения и развития волны превращения (т.е. инициирование реакции локальным разрушением образца в нижней закрытой части кюветы). Из приведенного ниже материала, рассмотренного в сопоставлении с результатами первого этапа исследований [8], авторы выдвинули гипотезу, объясняющую особенности зависимости скорости волны от дозы облучения в системе ацетальдегид–HCN, и обосновали ее справедливость в специально поставленных экспериментах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цианистый водород получали разложением ферроцианида калия серной кислотой по методике [9]. Полученный продукт дополнительно очищали низкотемпературной ректификацией, $T_{\text{кип}} = 298.6$ К, $T_{\text{пл}} = 260$ К. Ацетальдегид (х.ч.) сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли на ректификационной колонке ($T_{\text{кип}} = 294$ К).

Радиолиз образцов проводили на установке "Гамматок-100" γ -лучами ^{60}Co при 77 К, мощность дозы облучения 0.5 Гр/с.

Автоволновой режим сополимеризации исследовали в протяженных цилиндрических образцах (длина 100–150 мм, диаметр 5 мм), аналогичных описанным ранее [1, 2]. Локальное хрупкое разрушение образцов осуществляли с помощью константанового микронагревателя, вмороженного в нижнюю часть образца (на дне кюветы). Импульс тока через нагреватель приводит к хрупкому разрушению прилегающей области. Прохождение бегущей волны сополимеризации по образцу регистрировали медь-константановыми термопарами, расположенными по оси образца на определенном расстоянии друг от друга.

Выход полимера определяли гравиметрическим методом после удаления непрореагировавших мономеров в вакууме при комнатной температуре.

Вязкость сополимеров измеряли в МЭК при 293 К. Поскольку полученные сополимеры содержали незначительное количество молекул HCN (0.4–4.0 мол. %), для оценки ММ использовали уравнение $[\eta] = 5.36 \times 10^{-4} M^{0.65}$, применяемое обычно для определения ММ полиацетальдегида. Состав сополимеров вычисляли по содержанию азота, определенному элементным анализом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние условий инициирования на автоволновой процесс сополимеризации ацетальдегида с HCN исследовали для смеси реагентов, содержащих 25 мол. % HCN. При охлаждении до 77 К эта смесь переходит в стеклообразное состояние, температура расстекловывания (размягчения) 90 К, кристаллизации 110–115 К и плавления 140 К. Подробная картина фазовых превращений в интервале 77–200 К для различных исходных соотношений сомономеров приведена в работе [10].

Особенности протекания бегущих волн сополимеризации ацетальдегида с HCN при их инициировании локальным возмущением в нижней части образца рассмотрим, проводя сравнение с результатами исследований [8], в которых волна превращений запускалась сверху. Локальное хрупкое разрушение образца, предварительно радиолитованного при 77 К, приводит к возникновению бегущей волны сополимеризации ацетальдегида с HCN в обоих случаях инициирования реакции (в верхней и нижней частях твердого образца). Фронт волны сополимеризации быстро распространяется по всему образцу (сверху вниз либо снизу вверх), что легко прослеживается визуально по изменению цвета образца.

На рис. 1 приведены зависимости скорости распространения бегущих волн сополимеризации от дозы предварительного γ -облучения при инициировании реакции в нижней и верхней частях образца. Установлено, что критическая доза предварительного γ -облучения, необходимая для возникновения волны реакции, при запуске снизу несколько меньше (10 кГр), чем при инициировании сверху (15 кГр), при этом скорость распространения составляет 6 и 18 мм/с соответственно.

Скорости распространения фронта реакции в интервале доз облучения 10–30 кГр близки между собой для обоих способов инициирования реакции (сверху и снизу). Однако при дальнейшем увеличении дозы предварительного облучения наблюдается существенное различие в скоростях. В случае инициирования реакции в верхней части образца скорость распространения фронта волны сополимеризации монотонно возрастает, достигая ~80 мм/с для дозы облучения 100 кГр, а далее уменьшается до значения 30 мм/с при дозе 220 кГр (рис. 1, кривая 1). При запуске волны превращения в нижней части образца (со дна кюветы) в интервале доз облучения 40–70 кГр наблюдается резкое увеличение скорости распространения волны по образцу. Скорость достигает ~1900 мм/с для дозы облучения 55 кГр (формируется острый максимум), затем наблюдается ее резкое уменьшение, и в интервале доз облучения 100–220 кГр скорость распространения волны принимает приблизительно такое же значение, как при запуске реакции из верхней части образца (рис. 1, кривая 2).

На рис. 2 приведены характерные температурные профили бегущих волн сополимеризации во

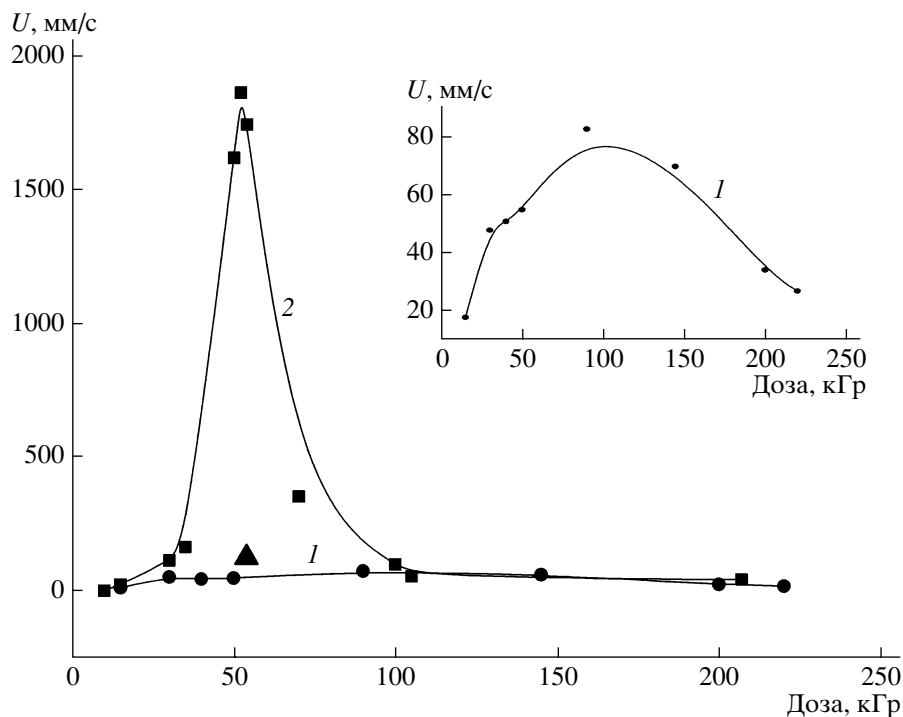


Рис. 1. Зависимость скорости распространения фронта волны реакции от дозы предварительного γ -облучения при 77 К. 1 – инициирование волны в верхней части образца [8], 2 – в нижней части образца. Треугольник – скорость распространения волны в образце с предварительно введенным сополимером (4%). На вставке показана кривая 1 в увеличенном масштабе.

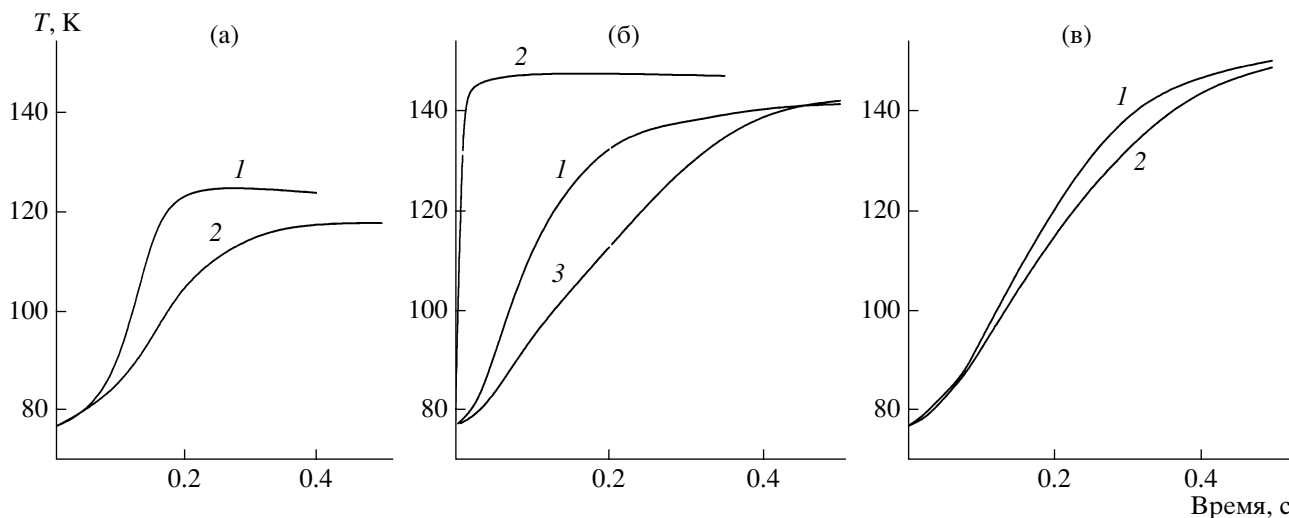


Рис. 2. Временная развертка температурных профилей автоволновых процессов сополимеризации в системе ацетальдегид–НСН при 77 К и дозе облучения 15 (а), 50 (б) и 200 кГр (в). 1 – инициирование волны в верхней части образца, 2 и 3 – в нижней.

временной развертке, зафиксированные с помощью медь-константановых термопар, для различных доз предварительного облучения при инициировании реакции в верхней и нижней частях образцов. Сначала отметим наиболее общие характеристики температурных профилей, при-

сущие обоим способам инициирования бегущих волн сополимеризации. Реакция сополимеризации, как и в случае других автоволновых процессов [8], “включается” в момент локального хрупкого разрушения при 77 К. Температура во фронте волны быстро достигает максимального

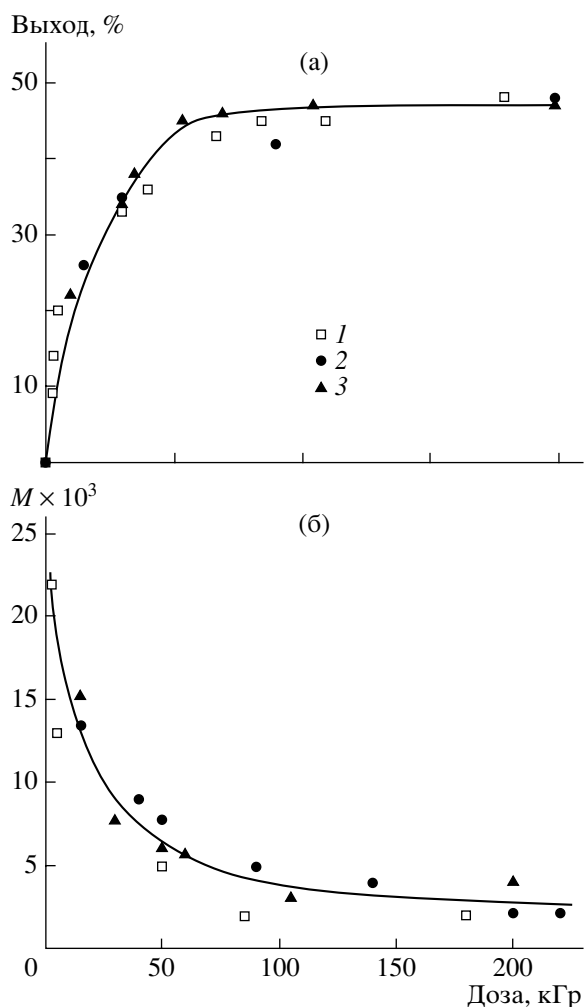


Рис. 3. Зависимость выхода (а) и ММ сополимера (б) от дозы предварительного облучения при 77 К: 1 – термоактивированная полимеризация [10], 2 и 3 – автоволновой процесс, инициированный в верхней [8] и нижней частях образца соответственно.

значения. Следует подчеркнуть, что реакция сополимеризации не прекращается сразу же после прохождения фронта. Спад температуры, как показывают эксперименты при длительной записи изменения температуры после прохождения фронта, затянут во времени. Характеристическое время такого спада в несколько раз превышает тепловую инерционность образца. Это свидетельствует о том, что часть полимера образуется за фронтом волны. Максимальная температура во фронте волны увеличивается от 113 К при запуске снизу (доза облучения 10 кГр) и 124 К при запуске сверху (доза облучения 15 кГр) до 140–150 К при дозе облучения 50–220 кГр. Симбатно с

максимальной температурой фронта волны возрастает и выход сополимера (рис. 3а).

Однако формы температурных профилей существенно зависят от дозы предварительного облучения и условий инициирования реакции (сверху или снизу). В области доз облучения 10–30 кГр параметры температурных профилей для обоих способов инициирования (сверху или снизу) достаточно близки: максимальная температура во фронте реакции достигается за время 0.2–0.4 с, максимальные температурные градиенты составляют 15–30 град/мм, оценка ширины фронта реакции находится в пределах 3–8 мм (рис. 2а, кривые 1, 2). В интервале доз облучения 40–70 кГр вид температурных профилей существенно различается. Если в случае инициирования реакции в верхней части образца время достижения максимальной температуры ~0.4–0.5 с, то при инициировании со дна кюветы максимальная температура достигается за время ~0.02 с (рис. 2б, кривые 1, 2). При дозах облучения более 100 кГр параметры температурных профилей для обоих способов инициирования снова становятся достаточно близкими. Максимальная температура во фронте реакции достигается за время 0.4–0.5 с, максимальные температурные градиенты составляют 10–20 град/мм, оценка ширины фронта реакции находится в пределах 8–15 мм (рис. 2в, кривые 1, 2).

После прохождения волны сополимеризации при 77 К образцы размораживались до комнатной температуры и определялся выход сополимера. С увеличением дозы предварительного облучения выход сополимера возрастает, достигая предельного значения 45–50% (рис. 3а). На рисунке для сравнения приведены также значения выхода сополимера в режиме бегущей волны при инициировании реакции в верхней части образцов [8] и при проведении реакции в режиме термоактивированного постэффекта (при медленном нагревании предварительно облученной системы ацетальдегид–HCN постполимеризация протекает в температурной области расстекловывания системы [10]). Видно, что характер зависимости выхода сополимера от дозы облучения для различных способов проведения реакции приблизительно одинаков.

На рис. 3б приведены зависимости ММ сополимера от дозы предварительного облучения для трех различных режимов проведения реакции – в

режиме бегущей волны (запуск снизу и сверху) и для термоактивированного постэффекта. ММ сополимера с ростом дозы предварительного облучения уменьшается для всех трех указанных режимов проведения реакции приблизительно одинаково. Можно лишь отметить несколько меньшие значения ММ для термоактивированного постэффекта по сравнению с автоволновыми режимами. Возможно, это связано с тем, что в автоволновом режиме сополимеризация начинается при более низких температурах (практически при 77 К), чем в термоактивированной постполимеризации (в основном в температурной области расстекловывания системы, $T_c = 90$ К), что может приводить к увеличению времени жизни активных центров полимеризации.

Измерение содержания азота в полученном сополимере при запуске волны в нижней части образца, как и в случае запуска волны сверху [8], свидетельствует о повышении его концентрации с увеличением дозы предварительного облучения. Расчеты показывают, что для доз предварительного облучения 10–50 кГр в полученных макромолекулах содержится около двух звеньев HCN. При больших дозах облучения 100–200 кГр содержание звеньев HCN возрастает приблизительно вдвое. Эти результаты близки к данным по составу сополимеров, полученных при запуске волны сверху и в режиме термоактивированной постполимеризации в ходе медленного нагревания предварительно облученных образцов [8, 10].

Таким образом, основной отличительной чертой автоволнового режима сополимеризации ацетальдегида и HCN, инициированного локальным воздействием (хрупким разрушением) в нижней части образца, является резкий рост и затем уменьшение скорости распространения фронта реакции в интервале доз предварительного облучения 40–70 кГр. Как уже отмечалось выше, эффект увеличения скорости распространения бегущих волн при инициировании реакции в нижней части образца наблюдался и ранее (см., например, работы [6, 7]).

При анализе механизма бегущих волн превращения центральное место было отведено модели, в основу которой были положены представления о ведущей роли возникающих во фронте превращения крутых температурных градиентов [1, 2]. Именно они вызывали разрушение и диспергиро-

вание примыкающего к фронту слоя реагентов, что и приводило к возбуждению химической реакции. Именно этот механотермический механизм рассматривался как основное звено положительной обратной связи между экзотермической реакцией и разрушением реагирующей матрицы, что и обеспечивало условия для формирования самоподдерживающегося режима послойного (автоволнового) превращения реагентов.

Однако указанный механотермический механизм не рассматривался как единственно возможный. Другой, по своей сути нетепловой, механизм основан на роли изменения плотности вещества в процессе реакции. Этот фактор может быть еще одной физической причиной образования во фронте волны поля напряжений, разрушающих твердую матрицу. Быстрое, локальное изменение плотности в зоне твердофазного превращения, сопровождающее реакцию, может (при определенных условиях эксперимента) служить источником ударного воздействия на соседний участок образца реагентов. Этот удар в свою очередь способен вызвать дальнейшее разрушение матрицы, т.е. включить реакцию в нем. Данный акт приведет к генерации следующего ударного импульса. Описанная схема передачи и обмена энергии по твердому образцу содержит условия для формирования самоподдерживающейся, подпитывающейся за счет энергии химического превращения ударной волны.

Такой ударно-генерируемый автоволновой процесс был реализован для реакции хлорирования бутилхлорида при инициировании процесса из нижней части образца, т.е. со дна кюветы [7]. Оказалось, что в определенном интервале доз облучения (3.0–4.0 кГр) скорость распространения фронта превращения возрастает более чем на порядок (с 8 до 100 см/с). При дальнейшем увеличении дозы предварительного облучения скорость волны достигала 8 м/с при 100 кГр.

Можно предположить, что аналогичный механизм реализуется и в случае инициирования реакции сополимеризации ацетальдегида с HCN в нижней части образца. Однако возникает вопрос, почему после достижения максимума при дозе облучения 55 кГр наблюдается уменьшение скорости распространения волны превращения с увеличением дозы облучения, а в интервале доз 100–220 кГр ее величина приблизительно такая же,

как при запуске реакции из верхней части образца (рис. 1, кривые 1, 2).

Мы предполагаем, что уменьшение скорости распространения волны превращения связано с образованием полимера непосредственно в ходе предварительного облучения системы при 77 К. Полимер пластифицирует (размягчает) твердую матрицу реагентов и затрудняет разрушение образца по хрупкому механизму. Решающая роль хрупкого разрушения в механизме автоволновых криохимических превращений установлена в работах [1, 2]. Действительно, в работе [11] показано, что создание только пластически деформирующего образец напряжений не является достаточным условием для инициирования бегущих волн криохимического превращения. При малых дозах облучения незначительное количество полимера, образовавшегося при 77 К, существенно не влияет на развитие процесса. С увеличением дозы облучения количество образующегося полимера растет, хрупкость образца уменьшается в результате пластификации, и все большую роль начинает играть пластическая деформация образца. Это приводит к замедлению скорости распространения волны превращения не только при инициировании реакции в нижней части образца (для доз облучения более 60 кГр, рис. 1, кривая 2), но становится заметным уменьшение скорости распространения и при инициировании реакции в верхней части образца (для доз облучения более 100 кГр, рис. 1, кривая 1)².

Возможность образования полимеров ацетальдегида при 77 К под действием γ -излучения или фотолиза показана в работах [12, 13]. Накопление полимера непосредственно в ходе γ -облучения при 77 К наблюдалось для сополимеризации HCN с окисью этилена [14]. Образование сополимера происходит практически линейно с радиационно-химическим выходом 20 молекул на 100 эВ поглощенной энергии.

² В качестве альтернативной не лишена оснований и гипотеза, в соответствии с которой образование полимера в ходе предварительного облучения системы при 77 К может приводить к упрочнению ("армированию") образца в результате появления в нем полимерного связующего. Этот фактор так же, как и пластификация матрицы, должен приводить к уменьшению скорости распространения волны. Сошлемся на работы [1, 2], в которых в экспериментах по влиянию высоких давлений на развитие автоволновых криохимических превращений показано, что всестороннее сжатие образца (т.е. его упрочнение) приводит к уменьшению скорости распространения волны.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы осуществлен следующий эксперимент: сравнивали скорость распространения для двух образцов, облученных одинаковой дозой γ -излучения. Однако в один из образцов перед облучением было заранее введено некоторое дополнительное количество полимера. Если замедление скорости превращения связано с образованием полимера в ходе облучения, то равномерное дополнительное его введение в приготовленный образец должно привести к снижению скорости распространения бегущей волны по сравнению с образцом, в который дополнительный полимер не вводили.

Поскольку равномерное распределение вводимого дополнительно полимера по длине протяженного цилиндрического образца затруднительно, а также для максимального приближения вводимого полимера по свойствам к получающемуся в ходе облучения при 77 К сополимеру эксперимент проводили следующим образом. Приготовленный образец подвергали γ -облучению при 77 К небольшой дозой 1 кГр. Далее этот образец медленно нагревали до 142–145 К (температура плавления системы 140 К). В ходе нагревания в соответствии с данными по термоактивированной постполимеризации [10] происходит образование 4% сополимера. Затем образец охлаждали до 77 К и подвергали облучению дозой 55 кГр, и в нем при 77 К с помощью константанового микронагревателя осуществляли локальное хрупкое разрушение в нижней части образца. В соответствии с данными, представленными на рис. 1 (кривая 2) для образца, облученного такой дозой (без введения дополнительного полимера), локальное хрупкое разрушение в нижней части образца приводит к возникновению бегущей волны превращения со скоростью 1870 мм/с. В образце, содержащем дополнительный сополимер, локальное хрупкое разрушение в нижней части образца сопровождается появлением бегущей волны превращения с существенно более низкой скоростью – 130 мм/с (точка в виде треугольника на рис. 1). По своему значению она приближается к скорости распространения волны, иницированной в верхней части образца. Температурный профиль бегущей волны для этого эксперимента представлен на рис. 2б, кривая 3.

Таким образом, в стеклообразном растворе HCN в ацетальдегиде реализован высокоскоростной режим распространения бегущей волны со-

полимеризации. Иницирование сополимеризации ацетальдегида с HCN локальным хрупким разрушением в нижней части образца при 77 К позволяет более полно использовать накопленную энергию твердого тела на реализацию бегущих волн превращения. Скорость распространения фронта волны достигает 1870 мм/с для дозы облучения 55 кГр. Однако образующийся в ходе предварительного облучения при 77 К сополимер изменяет механические свойства твердой матрицы реагентов, и при больших дозах облучения происходит вырождение высокоскоростного режима распространения волны сополимеризации. Скорость распространения волны сополимеризации уменьшается и для дозы облучения 200 кГр составляет 50 мм/с. Такая же скорость распространения наблюдается при иницировании реакции хрупким разрушением в верхней части образца.

Авторы выражают благодарность Л.С. Кирюхиной за проведение элементного анализа полученных сополимеров и А.И. Большакову за ценное замечание и обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barelko V.V., Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M.* // Adv. in Chem. Phys. 1988. V. 74. P. 339.
2. *Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Занин А.М., Кирюхин Д.П.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 3. С. 353.
3. *Кирюхин Д.П., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1604.
4. *Кирюхин Д.П., Баркалов И.М.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
5. *Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Занин А.М., Баркалов И.М.* // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 2. С. 103.
6. *Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Занин А.М., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 24. № 5. С. 1094.
7. *Кирюхин Д.П., Можяев П.С., Барелко В.В.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 2. С. 264.
8. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можяев П.С., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 236.
9. *Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А.* Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.
10. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можяев П.С., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1109.
11. *Кирюхин Д.П., Занин А.М., Барелко В.В., Баркалов И.М.* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 8. С. 1130.
12. *Кирюхин Д.П., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1021.
13. *Mansueto E.S., Wigth C.A.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 1502.
14. *Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1044.

High-Velocity (Detonation-Like) Running Wave Regime of Cryocopolymerization of Acetaldehyde with Hydrogen Cyanide

D. P. Kiryukhin, G. A. Kichigina, and V. V. Barelko

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: kir@icp.ac.ru*

Abstract—The effect of initiation conditions on the self-sustained-wave regime of copolymerization of acetaldehyde with hydrogen cyanide has been studied. The local brittle failure in the bottom of the sample makes it possible to implement the high-velocity (detonation-like) running wave regime of copolymerization. The velocity of propagation of the reaction wave front achieves 1870 mm/s at an irradiation dose of 55 kGy. However, the copolymer formed in the course of preliminary irradiation at 77 K changes the properties of the solid matrix of the reagents and, at high irradiation doses, the high-velocity running wave regime of copolymerization degenerates. The velocity of propagation of the copolymerization wave decreases, and, at an irradiation dose of 200 kGy, it is as low as 50 mm/s. The same velocity of propagation is observed when the reaction is initiated by the brittle failure in the top of the sample.

УДК 541(64+49):547.979

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАБОТАННОГО ПЛАЗМОЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2008 г. **В. А. Титов***, **Е. С. Кривых****, **Т. А. Агеева***, **Т. Г. Шикова***,
А. Б. Соловьева***, **В. А. Тимофеева*****, **И. А. Вершинина****,
В. В. Рыбкин*, **H.-S. Choi******

**Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7*

***Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1*

****Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

*****Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
Daejeon 305-764, Korea*

Поступила в редакцию 25.04.2007 г.

Принята в печать 30.01.2008 г.

Методами инфракрасной спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения, электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследован процесс иммобилизации 5,10,15,20-тетрафенилпорфина, его цинкового и марганцевого комплексов на поверхности полипропилена, модифицированного путем плазмохимической обработки с последующей прививочной сополимеризацией акриламида и 4-винилпиридина. Показано, что иммобилизованные молекулы тетрафенилпорфина и его металлокомплексов проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода в газовую фазу.

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и металлопорфирины, иммобилизованные на поверхности полимерных носителей, используются при создании новых элементов электронных устройств, газовых сенсоров, гетерогенных катализаторов, медицинских материалов и препаратов [1]. В частности, на их основе могут быть получены препараты для дезактивации крови и ее компонентов от патогенных вирусов с использованием метода фотодинамической терапии [2, 3]. Преимущество иммобилизованных фотосенсибилизаторов состоит в том, что при высокой эффективности генерации синглетного кислорода они не загрязняют кровь, предназначенную для переливания.

Иммобилизация порфиринов реализуется через образование ковалентных или ионных связей с активными функциональными группами на поверхности полимера-носителя, а для металлопорфиринов существует возможность координаци-

онного связывания за счет взаимодействия центрального иона металла с электронодонорной группой полимера [1]. Характер связи определяет выбор полимеров-носителей, а для химически инертных полимеров – необходимость предварительной модификации их поверхности для связывания макрогетероциклических соединений.

Эффективным методом модификации полимерных материалов является их обработка в неравновесной газоразрядной плазме, которая приводит к образованию в тонком поверхностном слое полимера требуемых функциональных групп без изменения объемных свойств материала [4]. В работах [5–7] показано, что окисление поверхности пленок ПП в кислородной плазме пониженного давления или в системе плазма атмосферного давления–раствор электролита позволяет иммобилизовать порфирины с активными функциональными заместителями на периферии макрогетероциклических молекул.

E-mail: tageeva@isuct.ru (Агеева Татьяна Арсеньевна).

Функциональные слои для последующей иммобилизации биологически активных веществ могут быть созданы также методом прививочной сополимеризации на активированной под действием плазмы поверхности [8–12]. Преимущество такого метода – преобладание на модифицированной поверхности активных функциональных групп одного типа, природа которых определяется исходным составом прививаемого мономера.

Известно [6], что обработка ПП в плазме пониженного давления в кислороде, а также в системе плазма атмосферного давления–раствор электролита приводит к окислению поверхности. Это дает основание использовать плазмохимическую обработку ПП-пленок как стадию активации, инициирующую процессы радикальной сополимеризации на поверхности материала. В работах [8, 10, 11] показано, что образующиеся при плазмохимическом окислении ряда полимеров гидропероксидные группы способны инициировать прививочную сополимеризацию виниловых мономеров.

Цель настоящей работы – исследование иммобилизации тетрафенилпорфина, его цинкового и марганцевого комплексов на поверхности ПП, модифицированного путем прививочной сополимеризации акриламида или 4-винилпиридина, а также проверка активности иммобилизованных молекул по отношению к фотогенерации синглетного кислорода. Активацию поверхности ПП перед прививочной сополимеризацией проводили в кислородной плазме пониженного давления и в системе плазма атмосферного давления–раствор электролита. Для сравнения осуществлено также термическое окисление полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали пленку изотактического ПП толщиной 20 мкм, полученную в условиях одноосной вытяжки. Тлеющий разряд постоянного тока возбуждали в цилиндрическом стеклянном реакторе диаметром 3 см при давлении кислорода 30–300 Па. Образцы ПП площадью 1800 мм² размещали на термостатированной стенке реактора. Температуру образца поддерживали равной $40 \pm 3^\circ\text{C}$. Ток разряда составлял в разных опытах 20–50 мА, объемный расход газа

соответствовал линейной скорости потока 30 см/с, время обработки изменяли от 30 до 300 с.

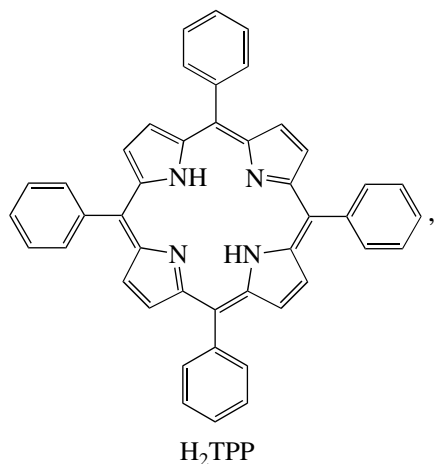
При обработке в плазменно-растворной системе образец ПП 1500 мм², закрепленный в держателе из ПММА, помещали в 0.5 М водный раствор КСl на глубину 2–3 мм. Объем раствора 70 мл. Тлеющий разряд возбуждали в воздухе при атмосферном давлении между анодом из бронзы и поверхностью раствора, которая служила катодом. Расстояние между анодом и жидким катодом составляло 3 мм; ток разряда изменяли от 10 до 50 мА, время обработки – от 1 до 30 мин. Более подробно процедуры плазмохимической обработки и экспериментальные установки описаны в работах [6, 7].

Для сравнения использовали также окисление ПП-материала кислородом воздуха в этиленгликоле при 120°C в течение 3–5 ч. Такой способ использовали в работе [13] для активации поверхности ПП перед прививочной сополимеризацией акриловой кислоты.

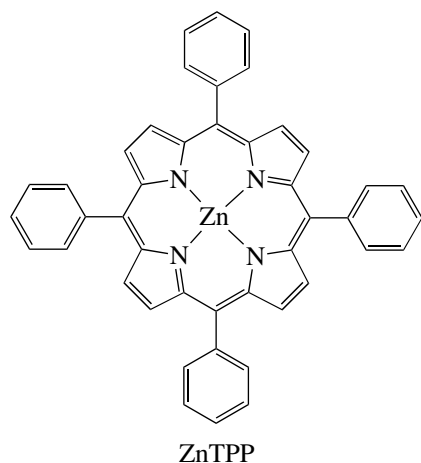
Прививочную сополимеризацию мономеров к активированной поверхности осуществляли в 5–30%-ном растворе в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Модификацию акриламидом проводили в водном растворе в присутствии пероксида водорода, 4-винилпиридином – в хлороформе в присутствии пероксида бензоила или ДАК при 60–80°C в течение 3–6 ч. После завершения процесса пленки отмывали от остаточного мономера и гомополимера чистым растворителем и высушивали при комнатной температуре.

Результаты окисления полимера и прививочной сополимеризации контролировали по ИК-спектрам МНПВО, которые получали на ИК-Фурье спектрофотометре марки Avatar 360 FT-IR ESP фирмы “Nikolet”. Использовали призму МНПВО из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45°, число отражений – 12. Спектры регистрировали с накоплением сигнала по результатам 32 сканирований. Отнесение полос в спектрах выполняли в соответствии с работой [14].

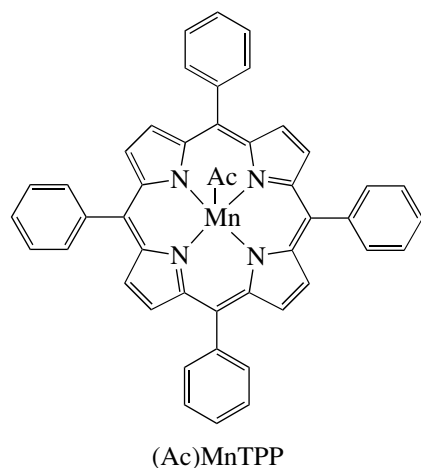
На модифицированную прививочной сополимеризацией поверхность иммобилизовали 5,10,15,20-тетрафенилпорфин



его цинковый



или марганцевый комплексы



Иммобилизацию проводили, выдерживая модифицированный ПП в растворе H_2TPP или его металлокомплекса в хлороформе (концентрация растворов 3×10^{-4} моль/л) при $18 \pm 2^\circ C$ в течение 3–24 ч. Результаты контролировали по электрон-

ным спектрам поглощения образцов, которые регистрировали на спектрофотометре “Lambda 20” фирмы “Perkin-Elmer”. Для повышения уровня полезного сигнала использовали пакеты из четырех–шести пленок. Спектры регистрировали после обработки пленки в растворе порфирина, а также после промывки в хлороформе, в результате которой удалялись молекулы, связанные с поверхностью только слабыми силами физической адсорбции. Поверхностную концентрацию иммобилизованных молекул определяли по оптической плотности характеристических полос в предположении, что сечения фотопоглощения молекул в растворе и на поверхности полимера одинаковы. Для тетрафенилпорфина и его цинкового комплекса использовали полосу Core ($\lambda_{max} = 419$ нм, $\epsilon = 4.985 \times 10^5$ л/(моль см) и 424 нм, $\epsilon = 4.626 \times 10^5$ л/(моль см) для H_2TPP и $ZnTPP$ соответственно), а для $(Ac)MnTPP$ – полосу переноса заряда ($\lambda_{max} = 478$ нм, $\epsilon = 9.58 \times 10^4$ л/(моль см)).

Структуру поверхности полимера на различных стадиях модификации исследовали методом АСМ. Для получения АСМ-изображений использовали сканирующий зондовый микроскоп “Smena” (NT-MDT, г. Зеленоград) и сканирующий зондовый микроскоп “MultiMode™ Nanoscope IIIa(tm)” (Digital Instruments/Veeco Metrology Group). АСМ-исследования осуществляли в полуконтактной моде (tapping mode) в режимах “высоты” (топографии) и “фазового контраста”. Режим топографии фиксирует изменение амплитуды колебаний кантилевера из-за вариаций рельефа поверхности, режим фазового контраста фиксирует сдвиг фазы колебаний при взаимодействии кантилевера с участками поверхности, имеющими различные локальные физико-механические свойства (модуль упругости, адгезию и т.д.). Все измерения проводили кантилевером серии NSG 11 (типа В, радиус закругления 10 нм).

Кинетику генерации синглетного кислорода изучали с помощью методики, подробно изложенной в работах [15, 16]; концентрацию 1O_2 определяли методом полупроводниковых сенсоров. Рабочее давление триплетного кислорода составляло 0.1 мм рт. ст. Источником света служила ртутная лампа ДРШ-500 со светофильтром БС-8. Для калибровки измерительной системы использовали реакцию разложения эндопероксида 9,10-дифенилантрацена, в результате которой образуется контролируемое количество 1O_2 [17].

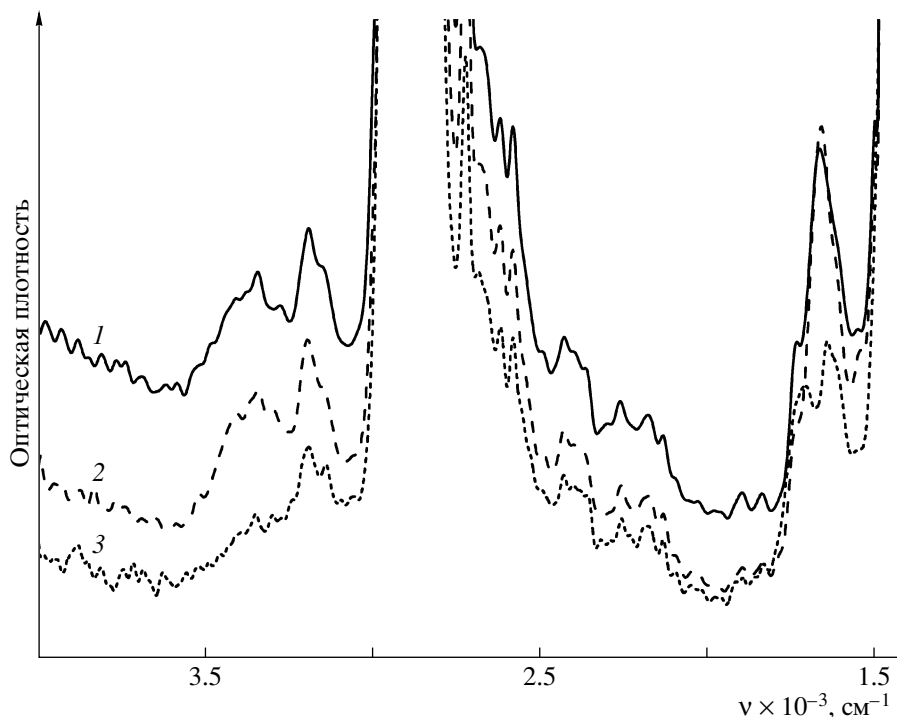


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО пленок ПП с привитым ПАА: 1 – образец ПП после предварительной обработки в плазменно-растворной системе (дистиллированная вода, время обработки 20 мин, ток разряда 40 мА), 2 – образец после окисления в плазме кислорода (время обработки 5 мин, ток разряда 80 мА, давление 100 Па), 3 – образец сравнения, подвергнутый окислению в плазме O_2 , без прививки ПАА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры МНПВО показали, что обработка пленок ПП как в плазме кислорода при пониженном давлении, так и в плазменно-растворной системе ведет к окислению поверхностного слоя. Полосы поглощения в области 1600–1680 и 1700–1750 cm^{-1} указывают на колебания связи $C=O$ в составе различных функциональных групп. С увеличением продолжительности обработки возрастает интенсивность полос, которые отвечают деформационным колебаниям групп OH и валентным колебаниям связей $C-O$ (1000–1400 cm^{-1}). Накопление групп OH в поверхностном слое материала подтверждается также ростом поглощения в области 3000–3800 cm^{-1} .

На рис. 1 представлены ИК-спектры МНПВО модифицированных образцов ПП после прививочной сополимеризации акриламида и отмывки гомополимера. Типичный спектр образца после сополимеризации 4-винилпиридина приведен на рис. 2. Наличие полиакриламида (ПАА) на поверхности ПП подтверждают характерные полосы поглощения в области 3200 и 3300 cm^{-1} (рис. 1),

которые обусловлены валентными колебаниями групп NH , а также полосы 1648 и 1560 cm^{-1} (валентные колебания $C=O$ и деформационные колебания NH в амидной группе Амид I и Амид II соответственно). После прививки поли-4-винилпиридина (ПВП) в спектрах наблюдаются характерные полосы в области 1560, 1415 и 3020 cm^{-1} (валентные колебания $C-C$, $C-N$ и $C-H$ в ароматическом кольце).

Исследования методом АСМ показали, что характерную ламелярную структуру на поверхности исходной пленки различить достаточно сложно, хотя известно, что поверхность использованных ориентированных пленок ПП имеет именно такую структуру с ламелями, расположенными перпендикулярно направлению ориентационной вытяжки. Обработка в системе плазма-раствор электролита в течение 15 мин приводила к вытравливанию инородных включений и аморфных фрагментов поверхности ПП, “обнажая” структурные элементы ламелей – “зерна”. Зернистость может быть связана с различиями в пространственной ориентации отдельных кристаллических фрагментов структуры полимера при их

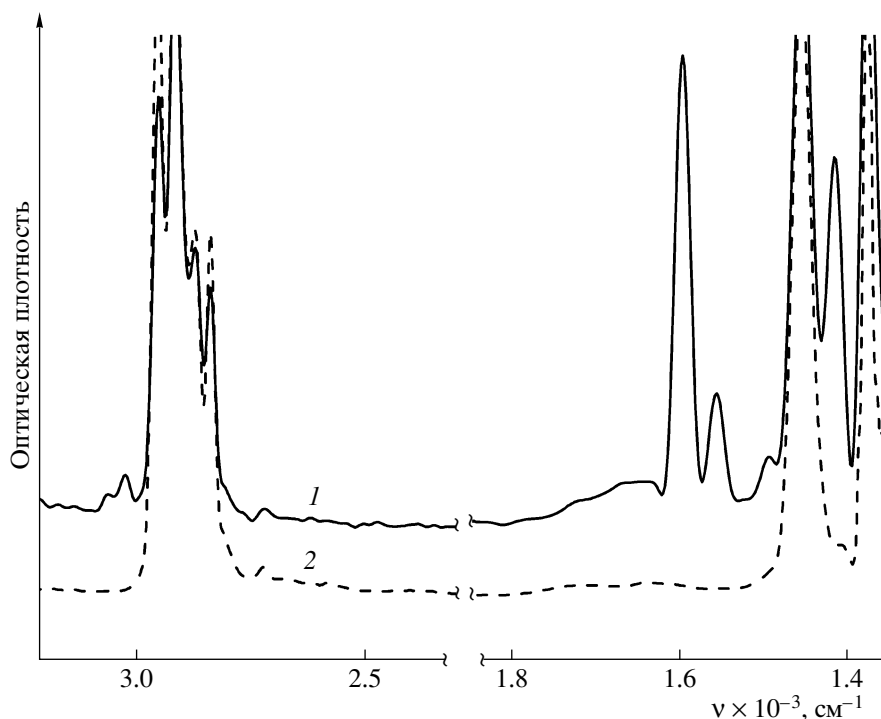


Рис. 2. ИК-спектры МНПВО пленки ПП с привитым ПВП (1) и пленки ПП после окисления в плазме кислорода (2). Условия плазмохимической обработки: время 1 мин, ток разряда 20 мА, давление 30 Па.

укладке в ламелях. Подобные особенности поверхностной структуры полимерных кристаллов на микроуровне наблюдали ранее при использовании оптической микроскопии [18]. При обработке поверхности пленок в кислородной плазме происходит более глубокое травление полимера, и “зерна” частично вытравливаются.

АСМ-исследования показали также, что привитые на поверхности ПП полимеры формируют аморфные области с разной пространственной организацией. На рис. 3а, 3б представлены АСМ-изображения участка поверхности пленки ПП, обработанной в системе плазма–раствор электролита, с привитым ПАА, а на рис. 3в, 3г – участка образца, обработанного в кислородной плазме, с привитым ПВП. Во всех случаях отчетливо видны аморфные области привитого сополимера на поверхности ламелярной (рис. 3а, 3б) и мелкозернистой кристаллической структуры ПП (рис. 3в, 3г). Толщина слоя привитых фаз не превышала 10–20 нм при различной поверхностной конфигурации формирующихся слоев.

Электронные спектры образцов ПП, модифицированных прививочной сополимеризацией акриламида с последующей иммобилизацией мак-

рогетероциклических молекул, приведены на рис. 4 и 5. Там же для сравнения показаны спектры поглощения растворов соответствующих соединений в хлороформе. Характерные полосы в спектрах указывают на наличие макрогетероциклов, иммобилизованных на поверхности полимерного носителя. Промывка образцов в хлороформе уменьшает интенсивность полос за счет удаления молекул, связанных с поверхностью лишь слабыми силами физической адсорбции (рис. 5). Соотношение оптической плотности полос в спектрах образцов после сорбции (A_s) и после промывки (A_w) изменяется в пределах $A_w : A_s = 0.01–0.3$ в зависимости от условий предварительной модификации ПП. Это отношение показывает долю иммобилизованных на поверхности молекул от исходного количества сорбированных из раствора.

В таблице приведены интервалы изменения средней поверхностной концентрации иммобилизованных на поверхности макрогетероциклов, полученные при варьировании параметров плазмохимической активации пленок и условий прививочной сополимеризации. Как и ожидалось, условия предварительной модификации ПП силь-

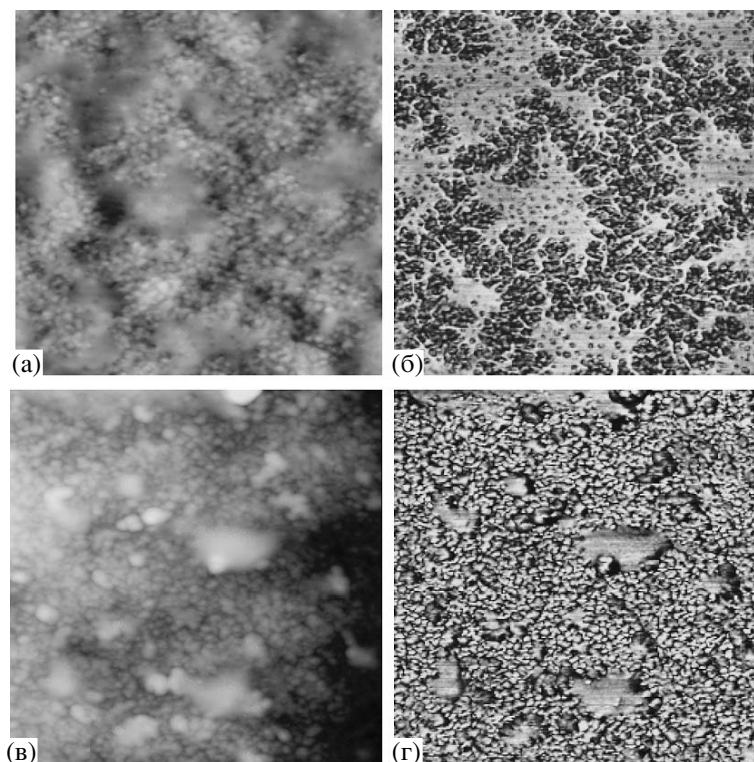


Рис. 3. АСМ-изображение размером 2×2 мкм поверхности пленки ПП после обработки кислородной плазмой и прививочной сополимеризации акриламида (а, б) и 4-винилпиридина (в, г): а, в – топография, б, г – фазовый контраст.

но сказываются на эффективности связывания порфиринов с поверхностью полимера. Систематическое изучение такого влияния и выбор оптимальных режимов предварительной обработки – задача дальнейших исследований. Отметим лишь, что плазмохимическая обработка представляется предпочтительной, поскольку по сравнению с термическим окислением длительность процесса значительно меньше и модификация подвергается лишь тонкий поверхностный слой образца без изменения его объемных свойств. Обработка в си-

стеме плазма–раствор требует несколько большего времени, чем в кислородной плазме пониженного давления, но не сопровождается заметной убылью массы материала за счет образования газообразных или растворимых низкомолекулярных продуктов окисления.

Эксперименты показали, что иммобилизованные на модифицированном ПП молекулы тетрафенилпорфина и его цинкового комплекса при фотовозбуждении генерируют в газовую фазу

Интервалы концентрации H_2TPP и его металлокомплексов, иммобилизованных на поверхности ПП, модифицированного прививочной сополимеризацией

Способ обработки поверхности ПП	Привитой слой	Поверхностная концентрация $c \times 10^{-13}$, см ⁻²		
		H_2TPP	ZnTPP	(Ac)MnTPP
Окисление кислородом воздуха	ПАА	–	3.8–89.0	1.5–3.1
	ПВП	3.1	1.3–82.0	1.6
Обработка в плазме кислорода	ПАА	–	3.0–25.0	9.1–35.0
	ПВП	0.5–8.0	3.0–140	0.3–13.0
Обработка в системе плазма–раствор	ПАА	1.3–1.8	1.8–4.4	–
	ПВП	2.6–8.0	1.1–18.0	1.1–13.0

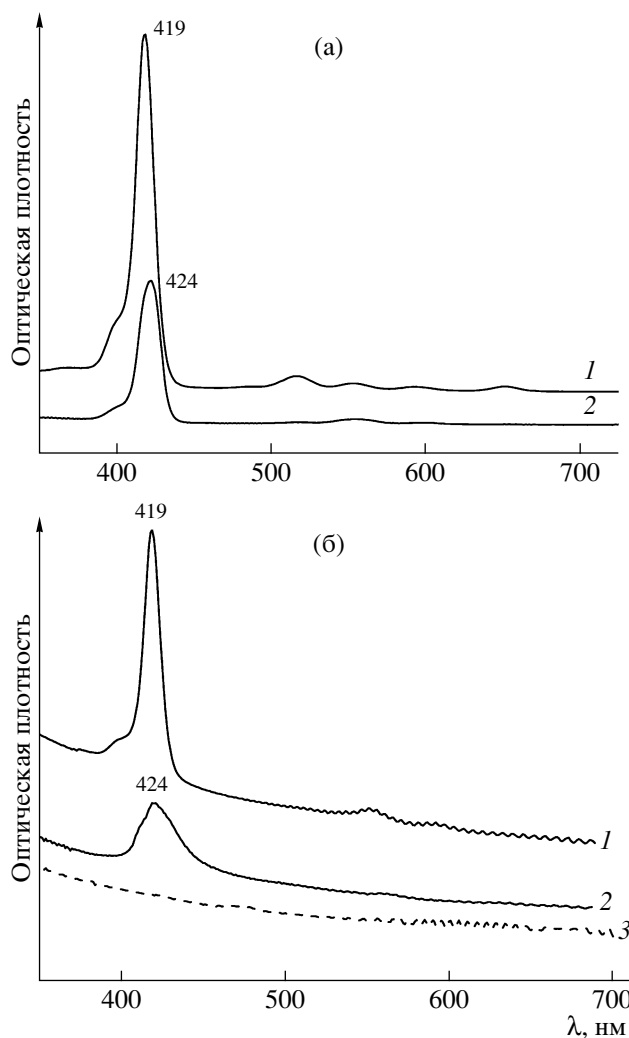


Рис. 4. Электронный спектр поглощения растворов H_2TRP и $ZnTRP$ в хлороформе (а) и сополимера ПП с акриламидом, содержащего иммобилизованные молекулы H_2TRP и $ZnTRP$ (б): 1 – H_2TRP , 2 – $ZnTRP$, 3 – спектр ПП пленки до иммобилизации макрогетероциклов.

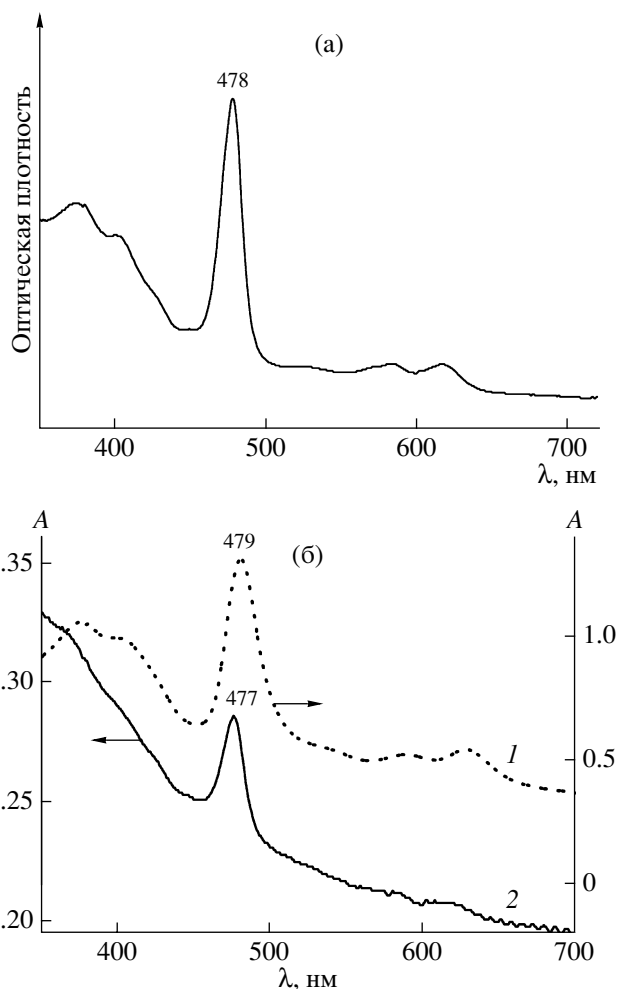


Рис. 5. Электронный спектр поглощения раствора $(Ac)MnTRP$ в хлороформе (а) и сополимера ПП с акриламидом, содержащего иммобилизованные молекулы $(Ac)MnTRP$ (б): 1 – спектр образца до промывки в хлороформе, 2 – после промывки.

синглетный кислород 1O_2 . Температурные зависимости скорости генерации 1O_2 , полученные с H_2TRP и $ZnTRP$ на поверхности сополимера ПП с акриламидом показаны на рис. 6. Скорость генерации в присутствии иммобилизованных молекул H_2TRP при комнатной температуре составляет 2.2×10^{-11} моль/(см² с), что несколько ниже максимальных значений, полученных в работах [15, 16] с использованием тетрафенилпорфина, нанесенного на кварцевые подложки методом термического испарения в вакууме. Эффективные энергии активации процесса составляют 32.2 ± 6 и 23.4 ± 4.6 кДж/моль для $ZnTRP$ и H_2TRP соответственно. Эти значения не противоречат данным

работы [19]. В работах [15, 16, 19] найдено, что скорость генерации 1O_2 проходит через максимум с ростом поверхностной концентрации порфирина; в оптимальной области концентраций ($c_s \sim (4-12) \times 10^{-11}$ моль/см²) эффективная энергия активации составляет 8–12 кДж/моль, однако уменьшение или увеличение концентрации H_2TRP по отношению к оптимальной сопровождается не только уменьшением скорости процесса, но и изменением энергии активации до 20–24 кДж/моль. Зависимость эффективности генерации 1O_2 от поверхностной концентрации авторы [15, 16] связывают с влиянием структуры молекулярно-кристаллических слоев порфирина на константы

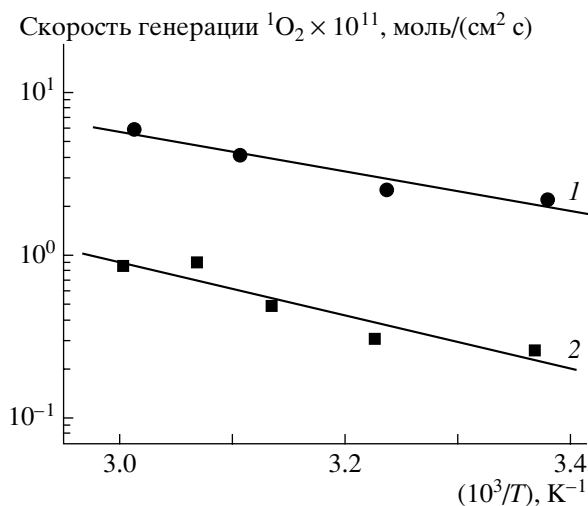


Рис. 6. Температурная зависимость скорости генерации синглетного кислорода в присутствии H_2TRP (1) и $ZnTRP$ (2), иммобилизованных на ПП, модифицированном прививочной сополимеризацией акриламида.

скорости процессов переноса электронно-колебательного возбуждения в приповерхностных слоях фотосенсибилизатора. Наличие корреляции между поверхностной концентрацией и особенностями структуры слоя иммобилизованных молекул доказана с использованием метода АСМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, активация пленок ПП с использованием кислородной плазмы пониженного давления или системы плазма–раствор позволяет модифицировать поверхность путем прививочной сополимеризации ПАА и ПВП с последующей иммобилизацией молекул тетрафенилпорфина и его металлокомплексов. Иммобилизованные молекулы проявляют активность в отношении фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода. Поверхностная концентрация иммобилизованного фотосенсибилизатора зависит от режимов предварительной модификации полимера-носителя; выявление оптимальных режимов – задача наших дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коифман О.И., Агеева Т.А. // Высокомолек. соед. С. 2004. Т. 46. № 12. С. 2187.
2. Ageeva T.A., Berezin D.B., Koifman O.I., Valles M.A. // Abstrs. 9 Congr. of the Eur. Society for Photobiology. Lillehammer, Norway, 2001. P. 218.
3. Zylkowski P., Jelen M., Marszalik P., Piasecki E., Koifman O.I., Ageeva T.A. // Abstrs. American Photobiology Meeting. Quebec, Canada, 2002. P. 100.
4. Куменов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004.
5. Голубчиков О.А., Агеева Т.А., Тумов В.А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 4. С. 166.
6. Titov V.A., Rybkin V.V., Shikova T.G., Ageeva T.A., Golubchikov O.A., Choi H.-S. // Surf. and Coat. Technol. 2005. V. 199. № 2–3. P. 231.
7. Тумов В.А., Шикова Т.Г., Агеева Т.А., Горнухина О.В., Вершинина И.А., Голубчиков О.А. // Электронная обработка материалов. 2004. Вып. 6. С. 140.
8. Suzuki M., Kishida A., Iwata H., Hata Y., Ikada Y. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1804.
9. Lee S.-D., Hsiue G.-H., Chang P.C.-T., Kao C.-Y. // Biomaterials. 1996. V. 17. № 16. P. 1599.
10. Bae J.-S., Seo E.-J., Kang I.-K. // Biomaterials. 1999. V. 20. № 6. P. 529.
11. Choi H.-S., Kim Y.-S., Zhang Y., Tang S., Myung S.-W., Shin B.-C. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 182. № 1. P. 55.
12. Kang I.-K., Kwon B. K., Lee J.H., Lee H.B. // Biomaterials. 1993. V. 14. № 10. P. 787.
13. Новоселова Л.Ю. // Пласт. массы. 2002. № 11. С. 42.
14. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
15. Соловьева А.Б., Котова С.Л., Тимашев П.С., Завьялов С.А., Глаголев Н.Н., Встовский Г.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 104.
16. Solov'eva A., Vstovsky G., Kotova S., Glagolev N., Zav'yalov B., Belyaev V., Erina N., Timashev P. // Microscop. 2005. V. 36. № 6. P. 508.
17. Turro N.J., Chow M.-F., Rigaudy J. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 24. P. 7218.
18. Hoffman J.D., Lauritzen J.I. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1961. V. A65. P. 297.
19. Котова С.Л. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2004.

Immobilization of Tetraphenylporphyrin and Its Metallocomplexes on the Surface of Plasma-Treated Polypropylene

V. A. Titov^a, E. S. Krivykh^b, T. A. Ageeva^a, T. G. Shikova^a,
A. B. Solov'eva^c, V. A. Timofeeva^c, I. A. Vershinina^b,
V. V. Rybkin^a, and H.-S. Choi^d

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
pr. F. Engel'sa 7, Ivanovo, 153000 Russia*

^b *Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia*

^c *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^d *Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 305-764, Korea
e-mail: tageeva@isuct.ru*

Abstract—The immobilization of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and its zinc and manganese complexes on the surface of polypropylene modified by plasmachemical treatment and subsequent grafting copolymerization of acrylamide or 4-vinylpyridine has been studied by multiple attenuated total reflection FTIR spectroscopy, electronic absorption spectroscopy, and atomic force microscopy. It has been demonstrated that the immobilized molecules of tetraphenylporphyrin and its metallocomplexes are active in the photosensitized generation of singlet oxygen to the gas phase.

УДК 541.64:532(5+73)

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ГЕТЕРОЛУЧЕВЫХ ФУЛЛЕРЕН(C₆₀)-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

© 2008 г. **П. Н. Лавренко**, **И. П. Коломиец***, **О. В. Ратникова****, **Л. В. Виноградова****

**Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1*

***Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 13.04.2007 г.

Принята в печать 18.12.2007 г.

Методами молекулярной гидродинамики (поступательная диффузия и вискозиметрия) и электрооптики (эффект Керра) в разбавленных растворах в бензоле исследованы звездообразные гетеролучевые полимеры с центром ветвления фуллереном C₆₀ и равными по ММ лучами из полистирола и поли-2-винилпиридина. Экспериментальные гидродинамические данные интерпретированы с использованием модели регулярных звезд. Определены ММ и гидродинамические размеры звездообразных гетеролучевых полимеров в растворах. Путем сопоставления этих величин с соответствующими параметрами линейных полимеров-аналогов (полистирол и поли-2-винилпиридин) охарактеризована разветвленность макромолекул. При исследовании электрооптических свойств гетеролучевого полимера в бензоле обнаружена склонность макромолекул к агрегированию.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры звездообразной структуры, у которых центром ветвления является молекула фуллерена C₆₀, относятся к перспективному классу высокомолекулярных соединений, сочетающих свойства полимерных цепей со свойствами фуллеренового ядра [1–6]. Надежные структурные исследования таких полимеров весьма ограничены. В работах по применению гидродинамических методов [7, 8] к характеристике звездообразных макромолекул с центром ветвления – молекулой C₆₀ в растворах [9–12] показано, что молекулярные свойства звездообразных полистиролов [11–13] и поли-2-винилпиридинов (П-2-ВП) [14], а также звездообразных молекул с равным числом лучей из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата [15] соответствуют свойствам регулярных модельных звезд, а специфичность архитектуры макромолекул и роль конечного по размерам фуллеренового ядра нивелируются по мере увеличения ММ звезды.

Настоящая работа посвящена исследованию гидродинамических и электрооптических свойств новых звездообразных гетеролучевых полимеров с лучами из ПС и П-2-ВП равной длины, успешно синтезированных недавно методом анионной полимеризации [16, 17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Синтез звездообразных гетеролучевых полимеров с лучами различной природы (ПС и П-2-ВП) и центром ветвления (молекула фуллерена C₆₀) описан в работах [16, 17]. Использовали ПС-предшественник с характеристиками $M_n = 6.35 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.06$. С целью получения регулярных гетеролучевых полимеров теоретическая ММ луча из П-2-ВП задавалась близкой к молекулярной массе ПС-луча ($M_{теор} \sim 7 \times 10^3$). Гетеролучевые полимеры выделяли осаждением в гексан и сушили в вакууме. Полимерные образцы очищали от линейных продуктов (ПС-предшественник и диблок-сополимер ПС-П-2-ВП) путем многократной обработки циклогексаном и метанолом и сушили лиофильно (устранить примеси полностью не удалось из-за высокой растворимости образцов).

E-mail: vinogradovalv@rambler.ru (Виноградова Людмила Викторовна).

Методика гидродинамических исследований

Исследования проводили при 25°C в растворах в бензоле квалификации ч.д.а. с плотностью $\rho_0^{25} = 0.874$ г/мл, вязкостью $\eta_0^{25} = 0.600 \times 10^{-2}$ г/см с и показателем преломления $n_D = 1.5014$. Растворы готовили в течение нескольких часов с перемешиванием. Полноту растворения полимера контролировали по показателю преломления раствора. Растворы характеризовались бурой окраской.

Гидродинамические свойства полимеров в разбавленных растворах исследовали с помощью описанных ранее приемов и методов поступательной диффузии и вискозиметрии [13]. Вязкость растворов измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли экстраполяцией приведенной вязкости раствора $\eta_{уд}/c$ к нулевой концентрации; экстраполяцию выполняли в соответствии с уравнением Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c$, где $\eta_{уд} = (\eta_{отн} - 1)$, $\eta_{отн}$ – относительная вязкость полимерного раствора, k_H – константа Хаггинса.

Изотермическую диффузию макромолекул изучали методом свободной диффузии, судя о трансляционной подвижности макромолекул по скорости расплывания во времени концентрационной границы полимерный раствор–растворитель, для чего использовали диффузомер конструкции Цветкова [18], оснащенный поляризационно-интерферометрической системой регистрации [19]. Коэффициент поступательной диффузии D определяли по изменению дисперсии $\overline{\sigma^2}$ распределения макромолекул $d\overline{\sigma^2}/dx(x)$ в области границы во времени: $D = (1/2)d\overline{\sigma^2}/dt$. Дисперсию $\overline{\sigma^2}$ рассчитывали методом моментов [19] по формуле

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8) \{ \operatorname{argerf}[a(2\pi(j_2/j_0 - (j_1/j_0)^2))^{-1/2}] \}^{-2},$$

где a – двоение шпатов, j_i – i -й момент интерференционной кривой $\delta(x)$, равный

$$j_i = \int_0^{\infty} x^i \delta(x) dx,$$

или, в гауссовом приближении, методом “площадей и максимальных ординат”:

$$\overline{\sigma^2} = (a^2/8) [\operatorname{argerf}(aH/Q)]^{-2}$$

Здесь H и Q – максимальная ордината и площадь под диффузионной кривой, x – абсцисса ($x \geq 0$), argerf – аргумент интеграла вероятности. В результате получали коэффициенты диффузии разных типов усреднения (D_w и D_A), которые в общем случае, для полидисперсного образца, не совпадают друг с другом, и это несовпадение тем сильнее, чем значительнее неоднородность полимера [19].

Эффективное значение инкремента показателя преломления рассчитывали по площади под диффузионной кривой Q по формуле $dn/dc = (\lambda/abh)Q/c$, где λ – длина световой волны (580 нм), b – расстояние между интерференционными полосами, h – длина светового пути в кювете.

Электрооптические исследования

Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛП) света в растворах полимеров в бензоле в импульсном поле измеряли компенсационным методом, детально описанным ранее [20]. В качестве источника света использовали лазерный диодный модуль HLDPM12-655-10 ($\lambda = 655$ нм). Ячейкой Керра служила стеклянная цилиндрическая кювета с оптическими окнами из плавленого кварца и впаянными титановыми электродами длиной 3 см. Электрическое поле в заполненном исследуемой жидкостью 0.3-миллиметровом межэлектродном зазоре создавали, подавая на электроды ячейки прямоугольные импульсы электрического напряжения до 1200 В. Время установления равновесного ЭДЛП полимера в растворе было меньше 12 мс, поэтому измерения проводили при длительности импульсов 13 мс, которые поступали на ячейку с частотой 1 Гц.

Удельную постоянную Керра полимера в растворе вычисляли по формуле

$$K_{уд} = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2} + \frac{K_0}{\rho},$$

где Δn и Δn_0 – ЭДЛП при напряженности поля E в растворе и растворителе соответственно, K_0/ρ – удельная постоянная растворителя, ρ – плотность полимера.

Хроматографический анализ

Эксклюзионную хроматографию полимеров проводили на хроматографе фирмы “Waters” с детекторами 994 UV и 410 RI при 30°C. Фуллеренсо-

державшие фракции детектировали при $\lambda = 330$ нм. Использовали колонки с линейным стирогелем и стирогелями 10^4 и 10^3 Å. Элюентом служил хлороформ с добавкой 0.1% триэтиламина. Для калибровки применяли линейные П-2-ВП и ПС-стандарты. Полученные данные для обоих видов калибровки находились в хорошем соответствии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для гидродинамических исследований были синтезированы два образца звездообразных полимеров с лучами из ПС и П-2-ВП общей формулы $(PS)_n C_{60} (P2VP)_n$ (обозначенные ниже как образец I и образец II) в различных условиях. По данным эксклюзионной хроматографии в неочищенном образце I содержалось две фракции (рис. 1, кривые 1). Фуллеренсодержащая фракция была отнесена к звездообразному гетеролучевому полимеру, не содержащая фуллерен фракция в области более низких значений ММ – к диблок-сополимеру ПС–П-2-ВП. В соответствии с условиями синтеза в образце I ожидаемое значение n составляет 3–5. В образце II, как следовало из данных эксклюзионной хроматографии (рис. 1, кривые 2), доля диблок-сополимера была невелика, и ожидаемое число лучей каждого типа в звездообразной гетеролучевой макромолекуле ближе к $n = 6$. После очистки от линейных примесей образцы характеризовались хроматограммами, близкими к полученным при фотометрическом детектировании ($\lambda = 330$ нм) неочищенных полимеров (рис. 1).

Гидродинамические свойства гетеролучевых полимеров

Диффузионные данные представлены на рис. 2 и 3. Как следует из рис. 2, диффузионные кривые симметричны и по форме близки к гауссовым кривым, что характерно для диффузии незаряженных макромолекул в отсутствие заметных концентрационных эффектов. Поэтому кривые обрабатывали в гауссовом приближении методом “площадей и максимальных ординат”. Зависимости дисперсии диффузионных кривых от времени (рис. 3, светлые точки) надежно аппроксимировались линейными функциями, по наклонам которых рассчитывали коэффициенты диффузии D_A .

Обработка тех же диффузионных кривых методом моментов (темные точки на рис. 3) привела к коэффициентам диффузии D_w , не превышаю-

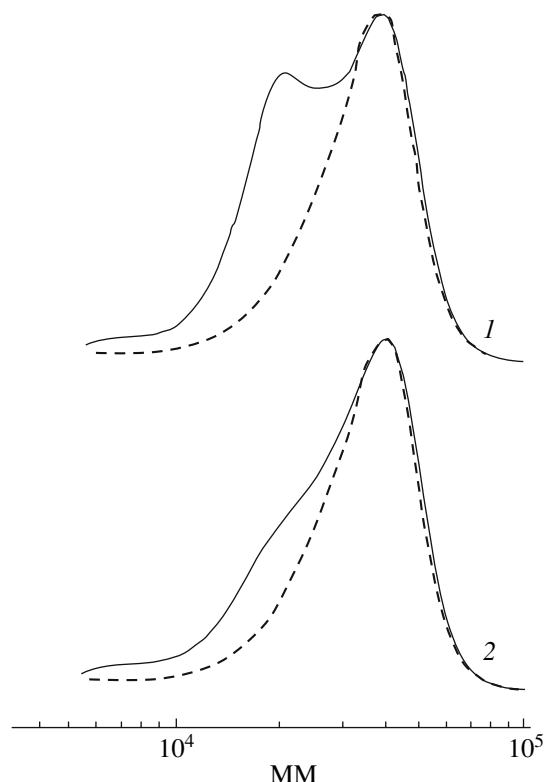


Рис. 1. Хроматограммы продуктов синтеза образцов I (1) и II (2) звездообразных гетеролучевых полимеров $(PS)_n C_{60} (P2VP)_n$. Сплошные кривые – RI-детектирование, штриховые – UV-детектирование ($\lambda = 330$ нм).

щим значений D_A . Таким образом, некоторая неоднородность образцов, зафиксированная хроматографически, в диффузионных экспериментах не проявилась. Причина может заключаться в недостаточной чувствительности данного метода, поскольку чувствительность D к изменению ММ невысока для линейных макромолекул (для П-2-ВП в бензоле $D \sim M^{-0.50}$ [14]) и ослабляется при переходе к звездообразным макромолекулам (в пределе для сферических частиц $D \sim M^{-0.33}$). Соответственно уменьшается и разрешающая (по ММ) способность метода поступательной диффузии.

Значения инкремента показателя преломления dn/dc для обоих образцов гибридных полимеров в бензоле были близки к характеристикам соответствующих гомополимеров (0.09–0.10 мл/г).

Из вискозиметрических данных, представленных на рис. 4, следует, что характеристическая вязкость для образца II ниже, чем для образца I, в качественном соответствии с более высоким коэффициентом диффузии. Важно также отметить

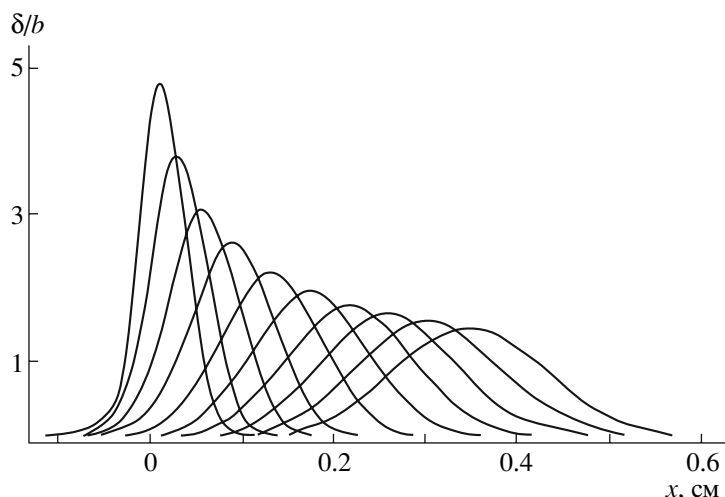


Рис. 2. Типичные диффузионные кривые (контуры интерференционных полос), полученные для образца I звездообразного гетеролучевого полимера в бензоле. Перепад концентрации полимера в области границы $\Delta c = 0.667$ г/дл. Каждая кривая, кроме первой, смещена вправо пропорционально времени ее регистрации.

практическое совпадение (в пределах 4%) светлых и темных точек (1 и 2) на рис. 4, представляющих измерения, повторенные через шесть месяцев, что характеризует высокую стабильность изучаемых полимеров.

По значениям D рассчитывали гидродинамический радиус макромолекул в растворе R_H , равный $kT/6\pi\eta_0 D$, где k – постоянная Больцмана. Гид-

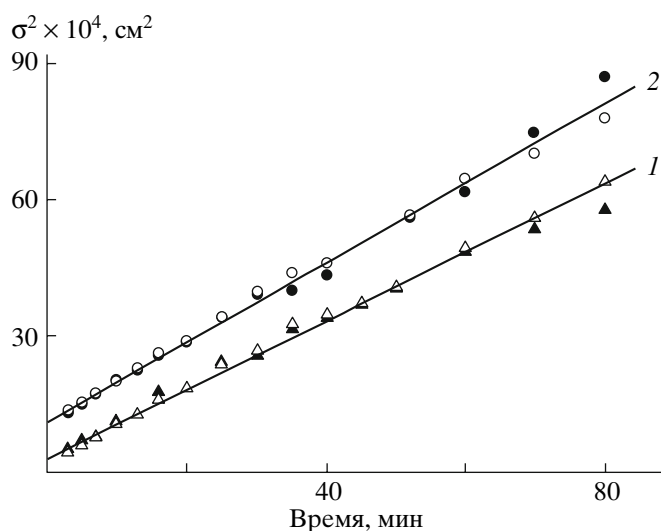


Рис. 3. Дисперсия концентрационной границы σ^2 в зависимости от времени для образцов I (1) и II (2) гетеролучевых полимеров в бензоле при 25°C, вычисленная в гауссовом приближении (светлые точки) или методом моментов (темные). Средняя концентрация полимера в растворе $\bar{c} = 0.334$ (1) и 0.250 г/дл (2). Точки 2 смещены вверх на 10 ед.

родинамические параметры приведены в таблице. Величины ММ образцов определяли по формуле, включающей значения $[\eta]$, D и η_0 [21]

$$M_{D\eta} = (A_0 T / D \eta_0)^3 (100 / [\eta]) \quad (1)$$

Как и при изучении звездообразных П-2-ВП [14], гидродинамический инвариант A_0 был принят равным 3.2×10^{-10} эрг/град моль^{1/3}. Такой выбор подтверждается экспериментальными данными, полученными для четырехлучевого звездообразного ПС (3.0×10^{-10} эрг/град моль^{1/3} [8]) и шестилучевого ПС (3.3×10^{-10} эрг/град моль^{1/3} [11]).

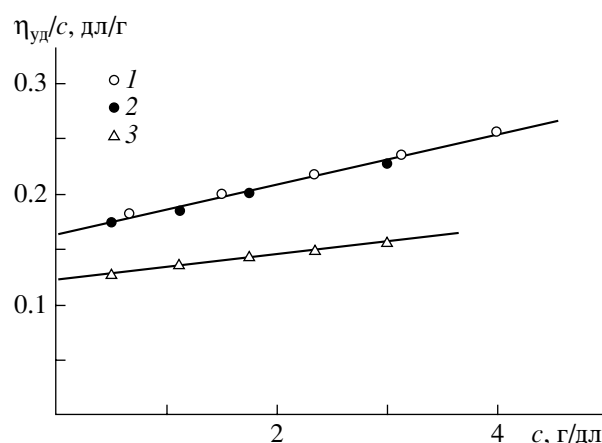


Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ раствора для образцов I (1, 2) и II (3) гетеролучевых полимеров в бензоле при 25°C. Точки 2 – повторные измерения через 6 месяцев хранения образца I в сухом состоянии.

Гидродинамические свойства звездообразных гетеролучевых полимеров $(PS)_n C_{60}(P2VP)_n$ в бензоле при 25°C

Образец	$[\eta]$, мл/г	k_H	R_H , Å	$(dn/dc)_{580}$, мл/г	$M_{D\eta} \times 10^3$	Число ветвлений		
						f_M	f_{PC}	$f_{П-2-ВП}$
I	12.2 ± 0.1	0.77	50 ± 1	0.100 ± 0.005	61 ± 4	9	6	3
II	16.8 ± 0.1	0.76	48 ± 2	0.090 ± 0.010	75 ± 6	11	12	6

Значения $M_{D\eta}$ для образцов I и II приведены в таблице. Полученные гидродинамические данные использовались для характеристики разветвленности молекул изучаемых полимеров путем сравнения ММ и значений характеристической вязкости гетеролучевых звездообразных полимеров и соответствующих линейных гомополимеров.

Выбранный метод синтеза обеспечивал образование именно звездообразных макромолекул, причем по условиям синтеза ММ отдельных лучей из ПС и П-2-ВП имели близкие значения ($\sim 7 \times 10^3$). Поэтому отношение ММ макромолекулы к ММ луча фактически определяет число лучей в макромолекуле f_M . Сопоставление ММ луча с экспериментальными значениями приводит к числу $f_M \sim 9$ для образца I и ~ 11 для образца II (таблица).

Кроме того, разветвленность молекул гибридных полимеров может быть оценена путем сравнения их гидродинамических свойств со свойствами соответствующих линейных аналогов, ПС и П-2-ВП, в эквивалентных условиях (в том же растворителе и при той же температуре). Действительно, увеличение разветвленности макромолекулы сопровождается, как правило, уменьшением асимметрии формы молекулярного клубка, что отражается в понижении $[\eta]$ и в меньшей мере – в уменьшении R_H . В частности, для звездообразных макромолекул с лучами равной длины (модель регулярных звезд) характеристическая вязкость тем меньше, чем больше число лучей (функциональность f центра ветвления звездообразных полимеров, исследованных в настоящей работе, равна $2n$). Так, в случае термодинамически хорошего растворителя, согласно работе [22], существует следующая корреляция:

$$\begin{array}{cccccc} [\eta]_{зв}/[\eta]_{лин} & 0.85 & 0.73 & 0.57 & 0.37 & 0.22 \\ f & 3 & 4 & 6 & 12 & 18 \end{array}$$

Линейным аналогом образца I является ПС^I с $M = 61 \times 10^3$, а для образца II – ПС^{II} с $M = 75 \times 10^3$. Ожидаемые величины характеристической вязкости для линейных гомополимеров стирола оценивали по уравнению, полученному ранее для ПС

в том же растворителе в области невысоких значений ММ [13]:

$$[\eta] = 0.052M^{0.58} \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) характеристическая вязкость для линейного ПС^I должна быть $[\eta]_{лин}^I = 31.6$ мл/г, а для ПС^{II} – $[\eta]_{лин}^{II} = 35.7$ мл/г.

Аналогичное сопоставление вязкостных характеристик образцов I и II с характеристиками их линейных аналогов П-2-ВП выполняли с помощью уравнения [14]

$$[\eta] = 0.038M^{0.56} \quad (3)$$

Согласно уравнению (3), линейные аналоги П-2-ВП^I и П-2-ВП^{II} должны характеризоваться значениями $[\eta]_{лин}^I = 18.2$ и $[\eta]_{лин}^{II} = 20.4$ мл/г.

Значения $[\eta]_{лин}^I$ и $[\eta]_{лин}^{II}$ для обоих типов линейных аналогов выше экспериментальных данных (таблица), полученных для образцов I и II, что соответствует разветвленной структуре молекул исследуемых полимеров.

Если бы макромолекулы звездообразных гетеролучевых полимеров содержали только ПС-лучи, то соответствие полученных экспериментальных гидродинамических данных с теоретическими наблюдалось бы при $f_{PC} = 6$ (образец I) и 12 (образец II).

Если бы гибридный полимер содержал только лучи из П-2-ВП, то, согласно представленной выше зависимости, число лучей $f_{П-2-ВП} = 3$ (образец I) и 6 (образец II).

Различие оценок f , полученных с использованием моделей звездообразных гомо-ПС или гомо-П-2-ВП, может иметь несколько причин. Во-первых, бензол для П-2-ВП – более плохой растворитель, чем для ПС. Поэтому в бензольном растворе гетеролучевого полимера лучи различной природы распрямлены в разной степени (расстояние между концами гауссовых цепей ПС и П-2-ВП в бензольном растворе были бы равны в

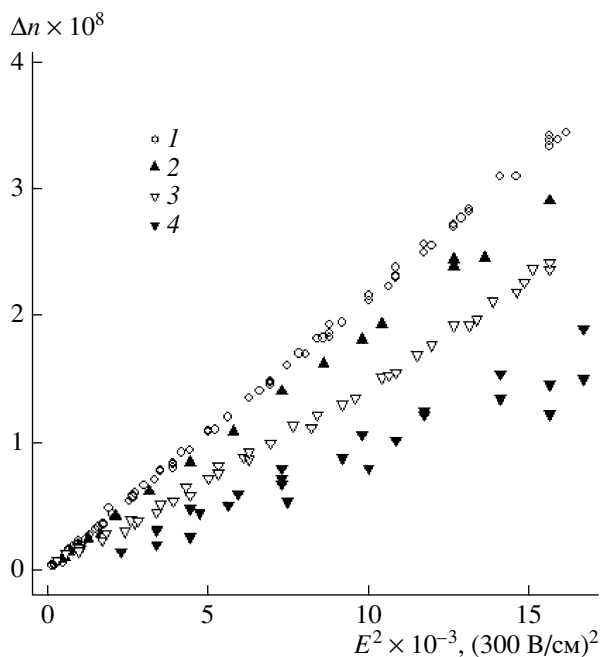


Рис. 5. Зависимость электрического двойного лучепреломления от квадрата напряженности поля E^2 для бензола (1) и бензольных растворов звездообразного гомополимера $C_{60}(P2VP)_n$ (2) и образца II гетеролучевого полимера $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ (3, 4). (3 – равновесное состояние, 4 – переходное состояние через 1 мкс после включения поля).

том случае, если молекулярная масса П-2-ВП была бы примерно на треть выше молекулярной массы ПС). Во-вторых, конфигурация ПС- и П-2-ВП-лучей, близко расположенных друг к другу вблизи центра ветвления, определяется не только термодинамическим качеством растворителя, но и селективным взаимодействием лучей, что не учитывается в выбранной модели. Наконец, в образцах I и II содержались линейные продукты, которые полностью удалить при очистке не смогли, что также повлияло на гидродинамические свойства изучаемых объектов.

Электрооптические свойства

Электрооптические свойства растворителя и растворов полимеров представлены на рис. 5 в виде зависимости ЭДЛП Δn от E^2 . Для растворителя (точки 1) наклон кривой соответствует постоянной Керра бензола $K_0 = \Delta n/E^2 = 2.12 \times 10^{-12}$ (см/300 В)², значение которой близко к табличному. Для растворов полимеров данные представлены точками 2–4. Видно, что все они расположены ниже зависимости, представленной точками 1, т.е. ЭДЛП полимеров или отрицательно по знаку, или меньше

эффекта растворителя. Для исследованного нами ранее [14] звездообразного гомо-поли-2-винилпиридина $C_{60}(P2VP)_n$ в том же растворителе зависимость Δn от E^2 (точки 2) близка к линейной (в соответствии с законом Керра). Из ее наклона было получено

$$(K_{уд})_{C_{60}(P2VP)_n} = -(14 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г}(300 \text{ В})^2$$

Для раствора гетеролучевого полимера $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ было обнаружено, что его ЭДЛП (точки 3, 4) состоит из быстрого и нескольких медленно устанавливающихся эффектов, по-разному зависящих от напряженности электрического поля: точки 3 соответствуют равновесному состоянию, а точки 4 получены для переходного состояния, устанавливающегося за время меньше 1 мкс после включения поля (фронта импульса). Видно, что возникающий при включении поля большой отрицательный эффект (точки 4) в пределах погрешности измерения пропорционален E^2 , тогда как равновесный эффект не подчиняется закону Керра. Это явление явно имеет немолекулярную природу и отражает поведение в электрическом поле агрегатов макромолекул, образующихся в растворе, вероятно, в небольших количествах (они не зафиксированы хроматографически и гидродинамически), но определяющих эффект ЭДЛП.

Время установления равновесного ЭДЛП для раствора гетеролучевого полимера менее 13 мс. Оно больше, чем для гомополимера $C_{60}(P2VP)_n$ (меньше 5 мс), однако в обоих случаях время установления равновесия в электрическом поле более чем на три порядка превышает молекулярное время релаксации. Из этого следует, что растворы звездообразного гетеролучевого полимера и гомополимера не являются полностью молекулярными. Различие времен установления равновесного ЭДЛП, по-видимому, связано с различием в концентрации растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате гидродинамических исследований определены ММ звездообразных гетеролучевых полимеров $(PS)_nC_{60}(P2VP)_n$ и получены количественные характеристики разветвленности макромолекул. Данные, интерпретированные с использованием модели регулярных звезд, согласуются с предложенным в работе [17] механизмом формирования макромолекул.

Неоднозначность в оценке функциональности центров ветвления по гидродинамическим данным связана с тем, что в качестве моделей сравне-

ния рассматривались регулярные звездообразные гомополимеры, ПС и П-2-ВП. Природа реальных гетеролучевых полимеров, сочетающих на общем центре ветвления лучи из ПС и П-2-ВП, отлична от природы звездообразных гомополимеров и может не в полной мере соответствовать выбранной модели. Эти же соображения объясняют склонность гибридных полимеров к агрегированию, зафиксированную в электрооптических исследованиях.

Таким образом, гетеролучевые звездообразные макромолекулы не только сочетают свойства образующих их компонентов, но и характеризуются усложненными специфическими молекулярными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Francois B., Ederle Y., Mathis C. // Synth. Met. 1999. V. 103. P. 2362.
2. Janot J.M., Eddaoudi H., Seta P., Ederle Y., Mathis C. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 103.
3. Бирюлин Ю.Ф., Лебедев В.М., Миков С.Н., Орлов С.Е., Сыкманов Д.А., Шаронова Л.В., Згонник В.Н. // Физика твердого тела. 2001. Т. 42. № 10. С. 176.
4. Koudoumas E., Konstantaki M., Mavromanolakis A., Couris S., Ederle Y., Mathis C., Seta P., Leach S. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 335. P. 533.
5. Venturini J., Koudoumas E., Couris S., Janot J.M., Seta P., Mathis C., Leach S. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2071.
6. Lee T.-W., Park O., Kim J., Kim Y.Ch. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 4281.
7. Grest G.S., Fetters L.J., Huang J.S., Richter D. // Adv. Chem. Phys. 1996. V. 94. P. 67.
8. Shida K., Ohno K., Kawazoe Y., Nakamura Y. // Polymer. 2004. V. 45. P. 1729.
9. Okumoto M., Iwamoto Y., Nakamura Y., Norisuye T. // Polym. J. 2000. V. 32. № 5. P. 422.
10. Shull K.R., Kramer E.J., Fetters L.J. // Nature. 1990. V. 345. P. 790.
11. Weber V., Duval M., Ederle Y., Mathis C. // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.
12. Mathis C., Audouin F., Nuffer R. // Full. Nanotub. Carb. Nanostr. 2004. V. 12. № 1–2. P. 341.
13. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
14. Лавренко П.Н., Коломиец И.П., Ратникова О.В., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1664.
15. Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Амиаров К.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
16. Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Adler H.-J.P. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1595.
17. Виноградова Л.В., Ратникова О.В., Буторина Е.А., Kuckling D., Adler H.-J.P. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 4. С. 655.
18. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
19. Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
20. Kolomiets I.P., Lacey D., Lavrenko P.N. // Molecular and Colloid Electro-Optics / Ed. by S.P. Stoylov, M.V. Stojmenova. New York: Taylor and Francis, 2006. Ch. 20.
21. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
22. Douglas J.F., Roovers J., Freed K.F. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4168.

Hydrodynamic and Electrooptical Properties of Star-Shaped Heteroarm Fullerene (C₆₀)-Containing Polymers in Solutions

P. N. Lavrenko^a, I. P. Kolomiets^a, O. V. Ratnikova^b, and L. V. Vinogradova^b

^a Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University
, ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: vinogradovalv@rambler.ru

Abstract—Star-shaped heteroarm polymers with a C₆₀ branching center and polystyrene and poly(2-vinylpyridine) atoms of equal molecular masses have been studied by the methods of molecular hydrodynamics (translational diffusion and viscometry) and electrooptics (the Kerr effect). The experimental hydrodynamic data are interpreted in terms of the regular star model. The molecular masses and hydrodynamic sizes of star-shaped heteroarm polymers in solutions are estimated. A comparison of these values with the corresponding parameters of linear polymer-analogs (polystyrene and poly(2-vinylpyridine)) makes it possible to characterize the branching degree of macromolecules. The study of the electrooptical properties of the heteroarm polymer in benzene demonstrates the tendency of macromolecules toward aggregation.

УДК 541.64:539.199

МАКРОМОЛЕКУЛЫ В СМЕСИ ПЛОХОГО И АМФИФИЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЕЙ¹

© 2008 г. А. С. Ушакова, Е. Н. Говорун, А. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 25.06.2007 г.

Принята в печать 16.01.2008 г.

Теоретически исследовано глобулярное состояние молекулы гомополимера в смеси плохого растворителя и амфифильного растворителя (субстрата), молекулы которого стремятся ориентироваться в области неоднородности по направлению градиента концентрации растворителя. В объемном приближении рассчитаны размер однородной глобулы и концентрация субстрата в ее объеме. После перехода макромолекулы из клубкового в глобулярное состояние ее объем при понижении температуры сначала уменьшается, а затем начинает расти благодаря проникновению молекул субстрата внутрь глобулы. Концентрация субстрата в глобуле незначительно превышает его концентрацию вне ее при одинаковых вторых вириальных коэффициентах взаимодействия между мономерными звеньями и между молекулами субстрата. В приближении основного состояния исследовано выражение для функционала свободной энергии, зависящей от объемных долей компонентов и ориентации молекул субстрата. Эффект ориентации приводит к сужению поверхностного слоя и уменьшению поверхностного натяжения однородной глобулы, что увеличивает ее стабильность по отношению к переходу в развернутое клубковое состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Смешанные растворители используют при получении и изучении макромолекул так же часто, как и однокомпонентные. Например, растворы ПАВ применяют во многих случаях, вследствие того, что они образуют различные комплексы с макромолекулами. Синтез макромолекул в процессе радикальной полимеризации и сополимеризации протекает в растворах, которые содержат мономерные компоненты. Биологические макромолекулы выполняют свои функции, как правило, также в сложных средах.

Термодинамика полимерных растворов в простейшем случае смеси двух растворителей и гомополимера исследована сначала Shulz и Flory [1]. Затем эти результаты были обобщены с учетом тройных взаимодействий мономерных звеньев и молекул низкомолекулярных компонентов [2].

Рассчитаны второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев макромолекулы, а также параметр избирательной сорбции, характеризующий отличие состава растворителя вблизи макромолекулы от среднего значения в растворе. Удовлетворительное согласие теоретических предсказаний с экспериментальными данными было достигнуто позднее при учете зависимостей параметров парных и тройных взаимодействий от концентрации в обобщенных уравнениях Флори–Хаггинса [3–8].

Тем не менее термодинамический анализ системы в цитируемых работах проведен без учета возможных конформационных изменений в макромолекуле в предположении бесконечно малой концентрации мономерных звеньев. Вместе с тем отмечалось, что при непротиворечивом описании избирательной сорбции подразумевается, что происходит изменение числа контактов мономерных звеньев с растворителем [8] и распространение избирательной сорбции не только на слои, непосредственно прилегающие к полимерной молекуле, но и на соседние [9].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-33146)

E-mail: govorun@polly.phys.msu.ru (Говорун Елена Николаевна).

Метод расчета плотности макромолекулярных глобул и параметров избирательной сорбции для произвольного числа компонентов растворителя и типов мономерных звеньев, однородно распределенных в глобуле, был предложен Кучановым и Руссо применительно к описанию процесса радикальной сополимеризации [10]. Избирательная сорбция мономеров приводит к таким особенностям строения сополимеров, как зависимость состава от ММ, заметная дисперсия по составу и неоднородность распределения звеньев вдоль по цепи макромолекулы (эффект Харвуда) [11–17].

Химическое строение молекул низкомолекулярных веществ, определяющее их реакционную способность, оказывает большое влияние также на тип структуры полимерной системы. В частности, ПАВ могут, например, стабилизировать в растворе полимерные частицы [18–21], пузыри [22, 23] или структуру полимерных пленок на поверхности раствора [24–26]. Наблюдали также слоистые структуры, образованные молекулами ПАВ со встроенными макромолекулами [27–29].

В растворах жидких кристаллов с ПАВ молекулы ПАВ могут адсорбироваться на поверхности ЖК-фазы в растворе, что влияет на ориентацию молекул жидких кристаллов на поверхности. При изменении концентрации ПАВ происходит переход между ЖК-фазами с различной молекулярной организацией [30]. Химическое строение ПАВ влияет также на тип и оптические свойства ЖК-фазы [31].

Структурообразование наблюдали также в растворах только ПАВ. Ламелярные, сферические и цилиндрические мицеллы образуются молекулами амфифильного ПАВ в воде или в более сложных системах, что в большой степени влияет на вязкость раствора [32–36].

Таким образом, взаимодействие между молекулами в системах с ПАВ приводит к определенной их пространственной ориентации и соответственно к структурообразованию.

Как известно, простейшую модель молекулы, учитывающую ее строение, можно представить в виде “гантельки”, части которой по-разному взаимодействуют с полимером или растворителем.

Считая, что одна часть является гидрофобной, а другая – полярной, будем называть такие молекулы амфифильными. В области, в которой концентрация растворителя (воды) не постоянна, такие молекулы должны ориентироваться полярными группами в сторону увеличения концентрации растворителя.

Ранее эффект ориентации связей между гидрофобной и полярной частями был изучен теоретически [37] и методами компьютерного моделирования [38] для макромолекул с составными амфифильными мономерными звеньями, находящихся в обычном однокомпонентном растворе. Показано, что эффект ориентации уменьшает поверхностное натяжение глобул таких макромолекул, что в свою очередь приводит к большей стабильности глобул по отношению к переходу в развернутое клубковое состояние. В случае очень сильного различия между составными частями мономерного звена предсказывается образование глобул разной формы: сферической, цилиндрической, дискообразной и тороидальной, ожерелья из небольших глобул.

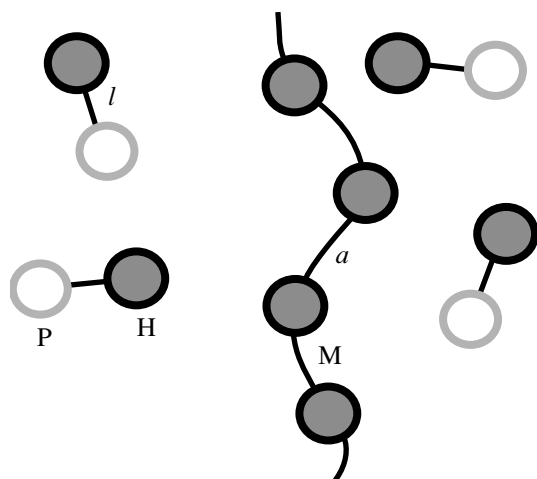
В настоящей работе исследуются глобулы молекул гомополимера в растворах, содержащих низкомолекулярное амфифильное вещество. Такая система может служить, например, моделью ферментативного комплекса, в котором глобулярный белок-фермент является катализатором реакций низкомолекулярных веществ (субстрата) в живых клетках [39, 40]. Поэтому в дальнейшем для краткости будем называть низкомолекулярное амфифильное вещество субстратом.

Методы теории среднего поля, развитые в работе [37] для учета эффекта ориентации связей, соединяющих гидрофобные и полярные части амфифильного звена, обобщаются на растворы макромолекул, содержащие амфифильный субстрат. Исследуется случай, когда молекулы субстрата и мономерные звенья характеризуются одинаковым вторым вириальным коэффициентом взаимодействия в плохом растворителе. В зависимости от концентрации амфифильного субстрата и способности его молекул к ориентации исследуются объемные и поверхностные свойства глобул, а именно: размер, избирательная сорбция субстрата, поверхностное натяже-

ние и изменение температуры перехода клубок-глобула.

МОДЕЛЬ И РАСЧЕТ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ГЛОБУЛЫ

Рассматривается макромолекула из N мономерных звеньев в растворе, содержащем амфифильный субстрат. Объем молекулы субстрата и мономерного звена равен v , средняя объемная доля субстрата в растворе – φ_s , объем молекулы растворителя – v_s . Молекулы субстрата состоят из гидрофобной Н и гидрофильной Р частей одинакового объема, соединенных связью длиной l , макромолекула описывается гауссовой моделью со среднеквадратичным расстоянием a между звеньями:



Качество растворителя предполагается плохим для макромолекулы, т. е. в растворе без субстрата макромолекула принимает глобулярную конформацию вследствие эффективного притяжения мономерных звеньев друг к другу: энергия взаимодействия $\epsilon_{MM} < 0$. Полярные группы молекул субстрата притягиваются к молекулам растворителя, что должно приводить к ориентации Н-Р-связей в областях изменения концентрации растворителя, в частности в поверхностном слое глобулы. Соответственно введем энергию притяжения полярных групп к молекулам растворителя $\epsilon_{Ps} < 0$, энергию притяжения гидрофобных групп молекул субстрата $\epsilon_{HN} < 0$ и энергию взаимодействия мономерных звеньев с Н-группами молекул субстрата ϵ_{MH} . Все энергии взаимодействия будем выражать в единицах kT , где k – константа Больцмана, T – температура.

Рассматривается однородный изотропный раствор субстрата. Тогда плотность свободной энергии f_s раствора в решеточной модели равна

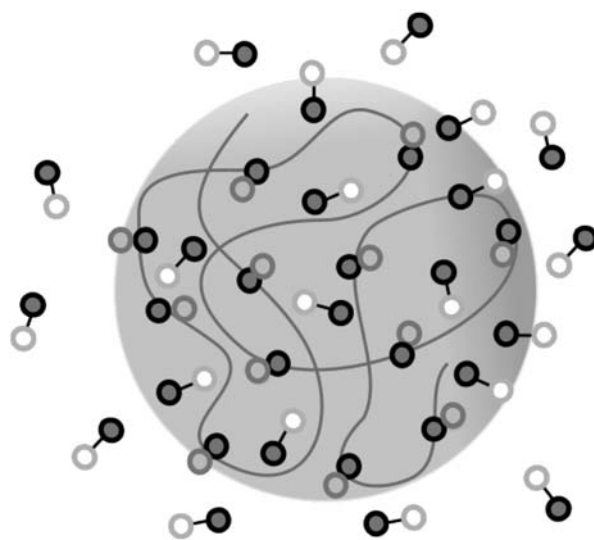
$$\frac{f_s v}{kT} = \varphi_s \ln \varphi_s + \frac{v}{v_s} (1 - \varphi_s) \ln (1 - \varphi_s) + \frac{\epsilon}{2} \varphi_s^2 \quad (1)$$

Здесь $\epsilon = \epsilon_{HN}/2 - 2\epsilon_{Ps}$ – обобщенная энергия взаимодействия молекул субстрата в растворителе. Условие устойчивости однородного состояния раствора – положительное значение второй производной свободной энергии $\partial^2 F / \partial \varphi_s^2$:

$$-\epsilon < -\epsilon_{cr} = \frac{1}{\varphi_s} + \frac{v}{v_s} \frac{1}{1 - \varphi_s} \quad (2)$$

Рассмотрим глобулу макромолекулы при значении ϵ , далеком от критического ϵ_{cr} , когда молекулы субстрата хорошо смешиваются с растворителем и однородно распределены по всему объему.

Пусть макромолекула образует однородную глобулу объемом V , φ_p – объемная доля мономерных звеньев в глобуле. В состоянии термодинамического равновесия объемные доли молекул субстрата в растворе φ_s и в толще глобулы φ_{in} могут различаться.



Запишем свободную энергию глобулы в объемном приближении (при $N \rightarrow \infty$), пренебрегая свободной энергией поверхностного слоя глобулы.

Представим глобулу, содержащую молекулы субстрата, как систему разорванных звеньев в рамках решеточной модели. В дальнейшем для простоты будем считать, что энергии взаимодей-

ствия мономерных звеньев друг с другом, мономерных звеньев с молекулами субстрата и молекул субстрата друг с другом одинаковы: $\epsilon_{MM} = \epsilon_{MH} = \epsilon$. Свободную энергию системы F удобно отсчитывать от энергии клубковой конформации макромолекулы в растворе. Полная свободная энергия состоит из свободной энергии F_{in} мономерных звеньев и молекул субстрата внутри глобулы и свободной энергии F_{out} окружающего раствора: $F = F_{in} + F_{out}$. Выражения для объемных плотностей свободных энергий $f_{in} = F_{in}v/V$, $f_{out} = F_{out}v/V_{out}$ имеют вид

$$\frac{f_{in}v}{kT} = \frac{\epsilon}{2}(\varphi_p + \varphi_{in})^2 + \frac{v}{v_s}(1 - \varphi_p - \varphi_{in})\ln(1 - \varphi_p - \varphi_{in}) - \frac{v}{v_s} + \varphi_{in}\ln\varphi_{in} \quad (3)$$

$$\frac{f_{out}v}{kT} = \frac{\epsilon}{2}\varphi_s^2 + \frac{v}{v_s}(1 - \varphi_s)\ln(1 - \varphi_s) - \frac{v}{v_s} + \varphi_s\ln\varphi_s$$

Условиями равновесия системы являются равенство химических потенциалов молекул субстрата ($\mu_{out} = \mu_{in}$) и равенство осмотических давлений внутри и снаружи глобулы ($p_{out} = p_{in}$). Приравняв химические потенциалы: $\left. \frac{\partial f_{in}}{\partial \varphi_{in}} \right|_{\varphi_p = \text{const}} = \frac{\partial f_{out}}{\partial \varphi_s}$, получаем

$$\epsilon(\varphi_p + \varphi_{in} - \varphi_s) - \frac{v}{v_s}\ln\left(\frac{1 - \varphi_p - \varphi_{in}}{1 - \varphi_s}\right) + \ln\frac{\varphi_{in}}{\varphi_s} = 0 \quad (4)$$

Принимая равными осмотические давления внутри и снаружи глобулы $f_{in} - \varphi_{in}\frac{\partial f_{in}}{\partial \varphi_{in}} - \varphi_p\frac{\partial f_{in}}{\partial \varphi_p} = f_{out} - \varphi_s\frac{\partial f_{out}}{\partial \varphi_s}$, получаем

$$-\frac{\epsilon}{2}[(\varphi_p + \varphi_{in})^2 - \varphi_s^2] + \frac{v}{v_s}\ln\left(\frac{1 - \varphi_p - \varphi_{in}}{1 - \varphi_s}\right) + \frac{v}{v_s}(\varphi_p + \varphi_{in} - \varphi_s) - (\varphi_{in} - \varphi_s) = 0 \quad (5)$$

Кроме того, должны выполняться условия устойчивости системы – вторые производные свободной энергии по числу молекул субстрата и растворителя в глобуле должны быть положительными:

$$\epsilon + \frac{1}{\varphi_{in}} + \frac{v}{v_s}\frac{1}{(1 - \varphi_p - \varphi_{in})} > 0$$

$$(\varphi_p + \varphi_{in})^2\left(\epsilon + \frac{v}{v_s}\frac{1}{(1 - \varphi_p - \varphi_{in})}\right) + \varphi_{in} > 0 \quad (6)$$

Численное решение системы уравнений (4), (5) и неравенств (6) позволяет проанализировать зависимости равновесных объемных долей φ_{in} и φ_p от параметров φ_s , ϵ и v/v_s . Вблизи точки перехода макромолекулы в клубковое состояние можно получить эти зависимости также аналитически, используя вириальное разложение свободной энергии.

Будем считать, что объемная доля мономерных звеньев φ_p и разность долей молекул субстрата внутри и снаружи глобулы $\Delta\varphi = \varphi_{in} - \varphi_s$ малы: $\varphi_p, |\Delta\varphi| \ll 1$. Запишем свободную энергию глобулы F_0 в виде ряда по φ_p и $\Delta\varphi$:

$$\frac{F_0v}{kTV} = \frac{1}{2}B(\varphi_p + \Delta\varphi)^2 + \frac{1}{6}C(\varphi_p + \Delta\varphi)^3 + \frac{1}{2}\frac{\Delta\varphi^2}{\varphi_s} - \frac{1}{6}\frac{\Delta\varphi^3}{\varphi_s^2} \quad (7)$$

Здесь $B(\epsilon, \varphi_s) = \epsilon + \frac{v}{v_s}\frac{1}{1 - \varphi_s} = B_0(\epsilon) + \frac{v}{v_s}\frac{\varphi_s}{1 - \varphi_s}$,

$C(\varphi_s) = \frac{v}{v_s}\frac{1}{(1 - \varphi_s)^2}$, B_0 – второй вириальной коэф-

фициент взаимодействия мономерных звеньев в плохом растворителе, не содержащем субстрат. Минимизируя свободную энергию F_0 по $\Delta\varphi$ и φ_p и учитывая, что объем глобулы $V = Nv/\varphi_p$, определим равновесные значения свободной энергии глобулы и объемных долей $\Delta\varphi_0$ и φ_{p0} :

$$\frac{F_0}{NkT} = -\frac{3\tilde{B}^2}{8\tilde{C}}, \quad \varphi_{p0} = -\frac{3\tilde{B}}{2\tilde{C}}, \quad \Delta\varphi_0 = \frac{3\tilde{B}^2}{2\tilde{C}}\varphi_s, \quad (8)$$

где $\tilde{B}(\epsilon, \varphi_s) = \frac{B}{1 + B\varphi_s}$, $\tilde{C}(\varphi_s) = C\frac{1 + B^3\varphi_s/C}{(1 + B\varphi_s)^3}$ – эф-

фективные второй и третий вириальные коэффициенты. При минимизации достаточно рассматривать только линейный член разложения $\Delta\varphi$ по степеням φ_p :

$$\Delta\varphi = -\varphi_p\varphi_s B/(1 + B\varphi_s).$$

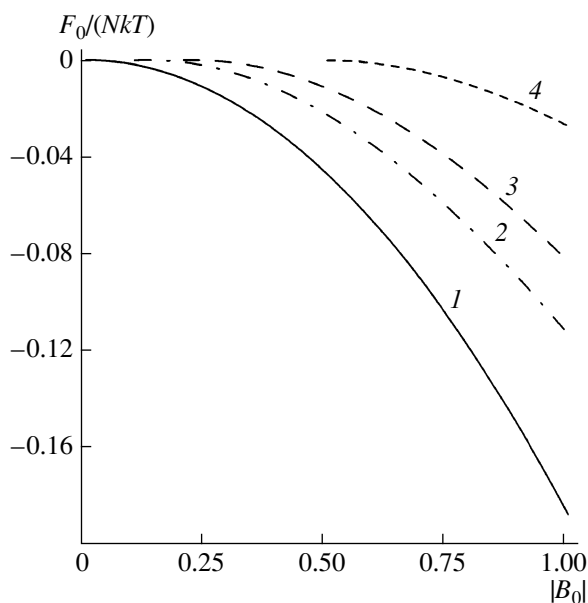


Рис. 1. Зависимость свободной энергии F_0 глобулы от второго вириального коэффициента B_0 взаимодействия мономерных звеньев и молекул субстрата. Отношение объема v мономерного звена и молекулы субстрата к объему v_s молекулы растворителя равно двум. $\varphi_s = 0$ (1), 0.06 (2), 0.1 (3) и 0.2 (4).

Макромолекула переходит из клубкового в глобулярное состояние при понижении температуры, что соответствует уменьшению второго вириального коэффициента. На рис. 1 показана зависимость свободной энергии глобулы от второго вириального коэффициента взаимодействия B_0 мономерных звеньев и молекул субстрата при различных значениях объемной доли субстрата в растворе φ_s ; нулевое значение свободной энергии соответствует клубковому состоянию макромолекулы. Зависимость объемной свободной энергии от B и B_0 квадратичная, т.е. переход макромолекулы в глобулярное состояние при наличии в растворе субстрата является фазовым переходом второго рода, как и для макромолекулы в чистом растворителе. Условие перехода клубок–глобула $\tilde{B} = B = 0$ выполняется при значении второго вириального коэффициента $B_{0tr} = -\frac{v}{v_s} \frac{\varphi_s}{1 - \varphi_s}$. С повышением φ_s значение B_{0tr} увеличивается по модулю, т.е. температура перехода клубок–глобула понижается. Таким образом, добавление амфифильного субстрата в раствор способствует пере-

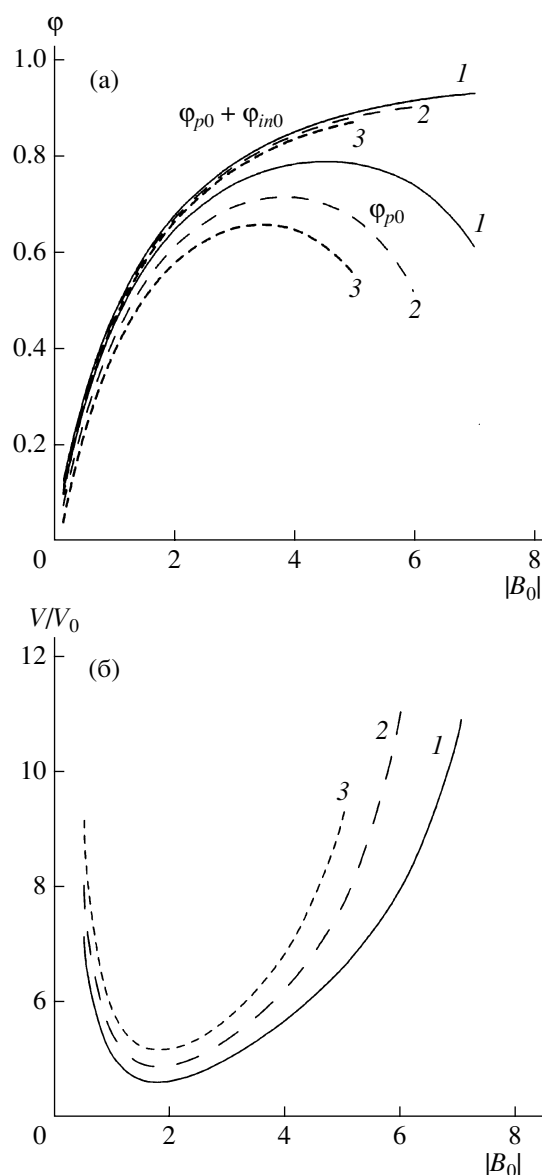


Рис. 2. Зависимость объемной доли мономерных звеньев и суммы объемных долей звеньев полимера и молекул субстрата в глобуле (а), а также зависимости отношения объема V глобулы в смешанном растворителе к объему V_0 глобулы в чистом растворителе (б) от второго вириального коэффициента B_0 ; $v : v_s = 2$. $\varphi_s = 0.02$ (1), 0.04 (2) и 0.06 (3).

ходу макромолекулы из глобулярного в клубковое состояние.

На рис. 2а представлен график зависимости объемной доли мономерных звеньев и суммы объемных долей мономерных звеньев и молекул субстрата от второго вириального коэффициента B_0 ($B, B_0 < 0$). Рост $|B_0|$ соответствует эффективно-му усилению притяжения между мономерными

звеньями и молекулами субстрата. Суммарная объемная доля $\varphi_{p0} + \varphi_{in}$ звеньев полимера и молекул субстрата монотонно увеличивается с ростом $|B_0|$, т.е. происходит все большее выталкивание молекул плохого растворителя из глобулы, при этом число молекул субстрата в глобуле монотонно возрастает.

Объемная доля φ_{p0} звеньев макромолекулы после перехода клубок–глобула сначала повышается с увеличением $|B_0|$, т.е. глобула становится более плотной, как было бы и в однокомпонентном плохом растворителе. Однако в дальнейшем при некотором значении второго вириального коэффициента B_{0m} объемная доля φ_{p0} проходит через максимум, а затем уменьшается. Соответственно отношение объема V глобулы в смешанном растворителе к объему V_0 глобулы в чистом растворителе проходит через минимум (рис. 2б). Набухание глобулы с ростом $|B_0|$ при $|B_0| > |B_{0m}|$ происходит из-за усиления притяжения молекул субстрата к мономерным звеньям, которое приводит к большему проникновению субстрата внутрь глобулы.

Эффект избирательной сорбции субстрата – повышения объемной доли субстрата в толще глобулы по сравнению с объемной долей φ_s в растворе – проиллюстрирован на рис. 3. С увеличением φ_s разность $\Delta\varphi_0$ сначала возрастает при малых φ_s благодаря притяжению молекул субстрата к мономерным звеньям в глобуле. Однако затем $\Delta\varphi_0$ проходит через максимум и уменьшается, поскольку с ростом φ_s снижается концентрация мономерных звеньев в глобуле; при значении объемной доли субстрата, соответствующем переходу в клубковое состояние, разность $\Delta\varphi_0$, как и $\Delta\varphi_{p0}$, обращается в нуль.

Зависимости $\Delta\varphi_0$ от φ_s представлены для нескольких значений второго вириального коэффициента B_0 . При этом большее по модулю из рассматриваемых значений соответствует большей концентрации мономерных звеньев в глобуле, а следовательно, и более сильной избирательной сорбции. Численные значения $\Delta\varphi_0$ невелики в исследованном случае при одинаковых параметрах взаимодействия мономерных звеньев друг с другом, молекул субстрата друг с другом и мономерных звеньев с молекулами субстрата. Однако можно ожидать гораздо более сильной избира-

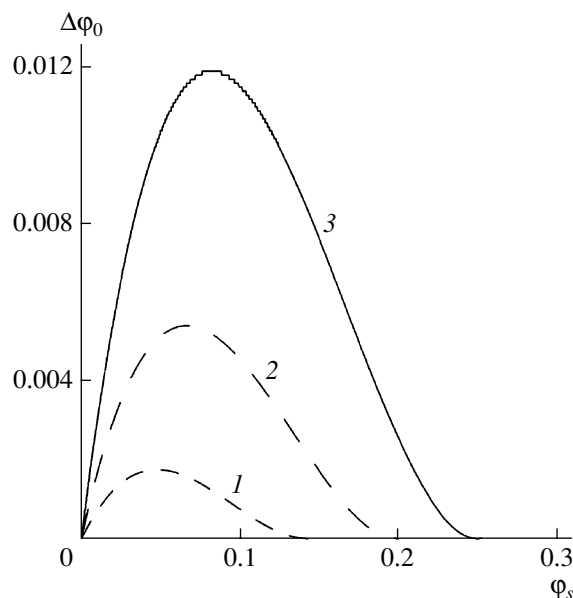


Рис. 3. Зависимость разности $\Delta\varphi_0$ объемных долей субстрата в глобуле и окружающем растворе от объемной доли в растворе φ_s ; $v : v_s = 2$. $B_0 = -1/3$ (1), $-1/2$ (2) и $-2/3$ (3).

тельной сорбции субстрата в глобуле при различных параметрах взаимодействия.

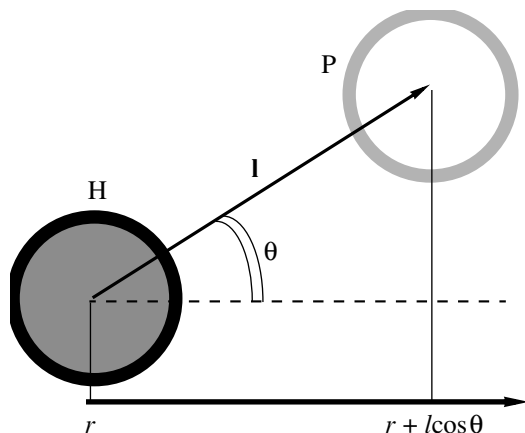
Отметим также, что объем глобулы в смешанном растворителе при всех рассмотренных параметрах в несколько раз превышает объем глобулы в чистом растворителе даже при малой объемной доле субстрата в растворе.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГЛОБУЛЫ

Предположим, что макромолекула образует большую сферическую глобулу, \mathbf{r} – радиальный вектор, проведенный из центра глобулы. Будем считать, что объемная доля молекул субстрата $\varphi_{in}(\mathbf{r})$ и мономерных звеньев $\varphi_p(\mathbf{r})$ в толще глобулы меняется плавно в зависимости от \mathbf{r} ($a|\nabla\varphi_p|$, $a|\nabla(\Delta\varphi)| \ll 1$). Условие нормировки имеет вид
$$Nv = \int d^3r \varphi_p(\mathbf{r}).$$

Амфифильные молекулы субстрата стремятся ориентироваться своими R-группами таким образом, чтобы увеличить число контактов с молекулами растворителя. Будем считать, что ориентация Н–Р-связи определяется градиентом объемной доли растворителя и не зависит от ориентации связей соседних молекул. Пусть Н–

Р-связь молекулы субстрата (вектор \mathbf{l}) составляет некоторый угол θ с радиальным направлением:



Введем функцию распределения молекул субстрата по углу θ в точке с координатой \mathbf{r} : $f_{in}(\theta, \mathbf{r})$. Если радиус-вектор Н-группы равен \mathbf{r} , то радиус-вектор группы Р этого же звена – $\mathbf{r} + \mathbf{l}$. Условие нормировки для функции $f_{in}(\theta, \mathbf{r})$ имеет вид

$$\int d\Omega_1 f_{in}(\theta, \mathbf{r}) = 1 \quad (9)$$

Полная энергия глобулы зависит от объемных долей звеньев полимера и молекул субстрата и функции распределения по ориентациям:

$$F = E - TE_{conf} - TS_{orient}, \quad (10)$$

где E – энергия взаимодействия, S_{conf} – конформационная энтропия Лифшица, S_{orient} – ориентационная энтропия молекул субстрата.

Энергию взаимодействия, отсчитанную от энергии клубковой конформации, можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{E_V}{kT} = & \int d^3 r \left\{ \varepsilon \varphi_p \left(\frac{\varphi_p}{2} + \varphi_{in} \right) - \frac{\varepsilon}{2} \varphi_s^2 + \right. \\ & + \int d\Omega_1 \varphi_{in} f_{in}(\theta, \mathbf{r}) \left(\frac{\varepsilon_{HH}}{4} \varphi_{in} + \varepsilon_{Ps} \varphi_{sol}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) - \varepsilon_{Ps} \right) + \\ & + \varphi_{in} \ln \frac{\varphi_{in}}{\varphi_s} + \frac{V}{V_s} (1 - \varphi_p - \varphi_{in}) \ln \frac{(1 - \varphi_p - \varphi_{in})}{(1 - \varphi_s)} + \\ & \left. + (\varphi_{in} - \varphi_s) \left(\frac{V}{V_s} - 1 \right) + \frac{V}{V_s} \varphi_p \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

Здесь φ_{sol} – объемная доля растворителя. Из условия несжимаемости $\varphi_{sol}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = 1 - \varphi_p(\mathbf{r} + \mathbf{l}) - \varphi_{in}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) \approx \varphi_{sol}(\mathbf{r}) - (\mathbf{l} \nabla)(\varphi_p + \varphi_{in})$, тогда выражение (11) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} \frac{E_V}{kT} = & \int d^3 r \left\{ \frac{\varepsilon}{2} (\varphi_p + \varphi_{in})^2 - \frac{\varepsilon}{2} \varphi_s^2 - \right. \\ & - \int d\Omega_1 \varphi_{in} f_{in}(\theta, \mathbf{r}) \varepsilon_{Ps} (\mathbf{l} \nabla)(\varphi_p + \varphi_{in}) + \\ & + \varphi_{in} \ln \frac{\varphi_{in}}{\varphi_s} + \frac{V}{V_s} (1 - \varphi_p - \varphi_{in}) \ln \frac{(1 - \varphi_p - \varphi_{in})}{(1 - \varphi_s)} + \\ & \left. + (\varphi_{in} - \varphi_s) \left(\frac{V}{V_s} - 1 \right) + \frac{V}{V_s} \varphi_p \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

Конформационная энтропия Лифшица S_{conf} и ориентационная энтропия S_{orient} отличны от нуля только в областях с ненулевым градиентом объемной доли мономерных звеньев. В таких областях обедняется набор конформаций полимерной цепи, а также возникает направление преимущественной ориентации Н–Р-связей молекул субстрата. Конформационная энтропия Лифшица [41] при условии, что градиент объемной доли мал, описывается выражением

$$\frac{S_{conf}\{\varphi_p\}}{k} = \frac{a^2}{6V} \int d^3 r \sqrt{\varphi_p} \Delta_r (\sqrt{\varphi_p}) \quad (13)$$

Согласно теории нематического упорядочения жидких кристаллов, предложенной Onsager [42], ориентационную энтропию можно представить в виде

$$\frac{S_{orient}}{k} = - \int d^3 r \int d\Omega_1 \varphi_{in} f_{in}(\theta, \mathbf{r}) \ln 4\pi f_{in}(\theta, \mathbf{r}) \quad (14)$$

Минимизация выражения для свободной энергии (9) по $f_{in}(\theta, \mathbf{r})$ позволяет определить равновесное распределение молекул субстрата по ориентациям:

$$f_{in}(\theta, \mathbf{r}) = A \exp[\varepsilon_{Ps} \mathbf{l} \nabla(\varphi_p + \varphi_{in})], \quad (15)$$

где константу A легко найти из условий нормировки (9)

$$A = \frac{1}{4\pi} \frac{\varepsilon_{Ps} (\mathbf{l} \nabla)(\varphi_p + \varphi_{in})}{[\varepsilon_{Ps} (\mathbf{l} \nabla)(\varphi_p + \varphi_{in})]} \quad (16)$$

Распределение молекул субстрата по ориентации представлено на рис. 4 для различных значений градиента суммарной объемной доли ϕ мономерных звеньев и молекул субстрата. Чем больше градиент ϕ , тем уже распределение звеньев по углу θ и тем значительнее ориентационный вклад в свободную энергию глобулы.

Подставляя функцию распределения по ориентациям (15), (16) в выражения (12), (14), запишем свободную энергию (10) следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{FV}{kT} = & \int d^3r \left\{ \frac{\varepsilon}{2} (\varphi_p + \varphi_{in} - \varphi_s)^2 + \right. \\ & + v/v_s (1 - \varphi_p - \varphi_{in}) \ln \frac{(1 - \varphi_p - \varphi_{in})}{(1 - \varphi_s)} + \\ & + \varphi_{in} \ln \frac{\varphi_{in}}{\varphi_s} + (\varphi_{in} - \varphi_s) (v/v_s - 1) + \frac{v}{v_s} \varphi_p + \\ & \left. + \frac{a^2 (\nabla \varphi_p)^2}{6 \cdot 4 \varphi_p} - \varphi_{in} \ln \frac{\text{sh} |\varepsilon_{Ps} \mathbf{IV}(\varphi_p + \varphi_{in})|}{|\varepsilon_{Ps} \mathbf{IV}(\varphi_p + \varphi_{in})|} \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

При малой объемной доле звеньев полимера φ_p и малой разности объемных долей $\Delta\varphi = \varphi_{in} - \varphi_s$ молекул субстрата свободная энергия глобулы представима в вириальном разложении. Если, кроме того, градиенты объемных долей можно считать малыми, то последнее слагаемое также можно разложить в ряд. Введем параметр ориентации $b = 2l\varepsilon_{Ps}/a$, тогда условие малости градиентов примет вид $a|b\nabla(\varphi_p + \Delta\varphi)| \ll 1$. Теперь выражение для свободной энергии (17) можно преобразовать:

$$\begin{aligned} \frac{F(\varphi_p, \Delta\varphi)V}{kT} = & \int d^3r \left\{ \frac{B}{2} (\varphi_p + \Delta\varphi)^2 + \frac{C}{6} (\varphi_p + \Delta\varphi)^3 + \right. \\ & + \frac{1}{2} \frac{\Delta\varphi^2}{\varphi_s} - \frac{1}{6} \frac{\Delta\varphi^3}{\varphi_s^2} + \frac{a^2 (\nabla \varphi_p)^2}{24 \varphi_p} - \\ & \left. - \frac{a^2 b^2}{24} (\Delta\varphi + \varphi_s) (\nabla(\varphi_p + \Delta\varphi))^2 \right\}, \end{aligned} \quad (18)$$

где коэффициенты B и C определяются теми же соотношениями, что и для вириального разложения (8) объемной свободной энергии.

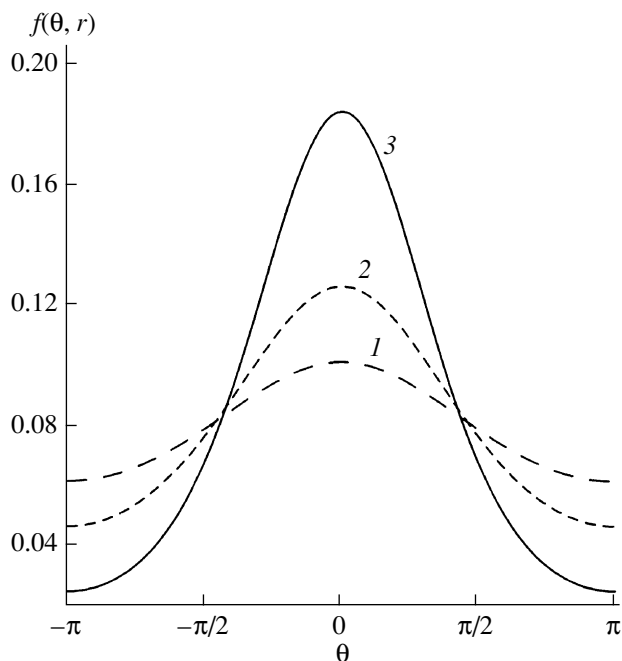


Рис. 4. Функция распределения молекул субстрата по углу θ между Н-Р-связью и радиальным направлением для различных значений градиента ϕ , суммарной объемной доли звеньев полимера и молекул субстрата: $\phi = \varphi_p + \varphi_{in}$. Энергия притяжения Р-групп к молекулам растворителя $\varepsilon_{Ps} = -4$. $\mathbf{IV}\phi = -1/16$ (1), $-1/8$ (2) и $-1/4$ (3).

Эффект ориентации амфифильных молекул субстрата приводит к появлению последнего слагаемого в выражении (18) – отрицательного вклада в свободную энергию, зависящего от градиентов объемных долей молекул субстрата и мономерных звеньев и от значения параметра ориентации b . При небольших по модулю значениях b ($b^2\varphi_p\varphi_s < 1$) величина этого ориентационного вклада не превышает положительного значения предпоследнего слагаемого, обусловленного конформационной энтропией цепи, также зависящего от градиента объемной доли мономерных звеньев. Тогда минимум свободной энергии (18) обеспечивается однородным распределением мономерных звеньев и молекул субстрата в объеме глобулы, как и в случае неамфифильного субстрата, однако поверхностное натяжение σ такой глобулы зависит от ориентации Н-Р-связей молекул субстрата.

С увеличением модуля параметра ориентации отрицательный ориентационный вклад на-

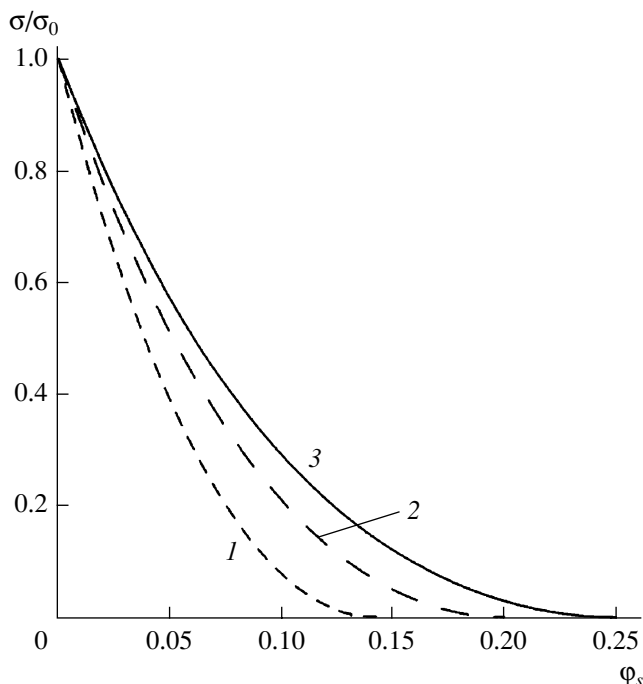


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения глобулы σ от объемной доли субстрата ϕ_s в отсутствие эффекта ориентации ($b = 0$). B_0 – второй вириальный коэффициент взаимодействия мономерных звеньев в отсутствие субстрата в растворе, равный $-1/3$ (1), $-1/2$ (2) и $-2/3$ (3). σ_0 – поверхностное натяжение глобулы в растворе без субстрата, $\nu : \nu_s = 2$.

чинает превалировать, и энергетически выгодным может оказаться неоднородное распределение мономерных звеньев в объеме глобулы. Изучение возможности микроструктурирования на основе анализа выражения для свободной энергии, содержащего ориентационный вклад (18), будет служить предметом дальнейших исследований.

Для однородной глобулы рассчитаем поверхностное натяжение с учетом эффекта ориентации амфифильных молекул субстрата: $\sigma = (F - F_0)/S$, где S – площадь поверхности. Пренебрегая искривлением поверхности, будем считать объемные доли ϕ_p и $\Delta\phi$ функциями только одной координаты x по оси, направленной перпендикулярно поверхности глобулы. Пользуясь выражениями (8) и (18) и условием нормировки $N\nu = \int d^3r \phi_p(\mathbf{r})$, представим поверхностное натяжение в виде функционала объемных долей:

$$\frac{\sigma\nu}{kT} = \int dx \left\{ \frac{B}{2}(\phi_p + \Delta\phi)^2 + \frac{C}{6}(\phi_p + \Delta\phi)^3 + \frac{3\tilde{B}^2}{8\tilde{C}}\phi_p + \frac{1}{2}\frac{\Delta\phi^2}{\phi_s} - \frac{1}{6}\frac{\Delta\phi^3}{\phi_s^2} + \frac{a^2\phi_p'^2}{24\phi_p} - \frac{a^2b^2}{24}(\phi_p' + \Delta\phi')^2(\Delta\phi + \phi_s) \right\} \quad (19)$$

Минимизируя выражение (19) по $\Delta\phi(x)$ и $\phi_p(x)$ с учетом граничных условий $\phi_p(-\infty) = \phi_{p0}$, $\Delta\phi(-\infty) = \Delta\phi_0$ и $\phi_p(\infty) = \Delta\phi(\infty) = 0$, получаем систему уравнений на равновесные профили объемных долей мономерных звеньев и субстрата в поверхностном слое:

$$\begin{cases} B(\phi_p + \Delta\phi) + \frac{\Delta\phi}{\phi_s} + \frac{a^2b^2}{12}\phi_s(\phi_p'' + \Delta\phi'') = 0 \\ B(\phi_p + \Delta\phi) + \frac{C}{2}(\phi_p + \Delta\phi)^2 + \frac{3\tilde{B}^2}{8\tilde{C}} + \frac{a^2\phi_p'^2}{24\phi_p^2} - 2\phi_p''\phi_p + \frac{a^2b^2}{12}\phi_s(\phi_p'' + \Delta\phi'') = 0 \end{cases} \quad (20)$$

В отсутствие эффекта ориентации ($b = 0$) решение системы уравнений (20) и соответствующее значение поверхностного натяжения можно записать в виде

$$\phi_p(x) = \frac{\phi_{p0}}{2} \left(1 - \operatorname{th} \frac{x\phi_{p0}\sqrt{\tilde{C}}}{a} \right), \quad (21)$$

$$\Delta\phi(x) = -\tilde{B}\phi_s\phi_p(x)$$

$$\frac{\sigma_0\nu}{kT} = a\frac{\phi_{p0}^2\sqrt{\tilde{C}}}{12}, \quad (22)$$

где эффективные вириальные коэффициенты задаются соотношениями (8).

Зависимость поверхностного натяжения от объемной доли молекул субстрата в растворе при $b = 0$ изображена на рис. 5. Как уже было показано выше, при увеличении концентрации субстрата в растворе происходит набухание и разворачивание полимерной глобулы. При этом поверхностное натяжение уменьшается и обращается в

нуль в точке перехода макромолекулы в клубковое состояние.

При $b \neq 0$ система уравнений (20) для профилей объемных долей мономерных звеньев $\varphi_p(x)$ и избытка молекул субстрата $\Delta\varphi(x)$ решена численно. На рис. 6 представлен профиль $\varphi_p(x)$, когда присутствует эффект ориентации и при наличии субстрата и без них. Эффект ориентации составных звеньев приводит к сужению поверхностного слоя, поскольку отрицательный ориентационный вклад пропорционален квадрату градиента объемной доли мономерных звеньев, и увеличение этого градиента является энергетически выгодным. Кроме того, профиль становится несимметричным, т.е. более крутым при $\varphi_p > \varphi_{p0}/2$. Последнее связано с тем, что в этом случае большее количество молекул субстрата ориентируются в области ненулевого градиента объемной доли. Можно заключить также, что при добавлении субстрата профили объемных долей становятся более пологими, и объемная доля полимера в глобуле уменьшается.

Значение коэффициента поверхностного натяжения уменьшается из-за эффекта ориентации амфифильных молекул субстрата в поверхностном слое – последний вклад в выражении (19) отрицателен. При малых значениях $|b|$ можно рассчитать поправку к поверхностному натяжению σ_0 (22), обусловленную эффектом ориентации ($b^2\varphi_{p0}\varphi_s \ll 1$):

$$\sigma = \sigma_0(1 - b^2\varphi_{p0}\varphi_s/6) \quad (23)$$

Таким образом, относительное уменьшение поверхностного натяжения $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ пропорционально квадрату параметра ориентации и произведению $\varphi_{p0}\varphi_s$. Уменьшение поверхностного натяжения приводит к большей стабильности глобулы по отношению к переходу в клубковую конформацию, т.е. к изменению температуры перехода клубок–глобула. Пусть T_{tr0} и T_{tr} – температуры перехода клубок–глобула соответственно без учета эффекта ориентации ($b = 0$) и с учетом этого эффекта. Свободная энергия глобулы F отсчитывается от клубкового состояния макромолекулы, т.е. температура перехода соответствует нулевой свободной энергии:

$$(F_0 + \sigma_0 S)|_{T=T_{tr0}} = (F_0 + \sigma S)|_{T=T_{tr}} = 0, \quad (24)$$

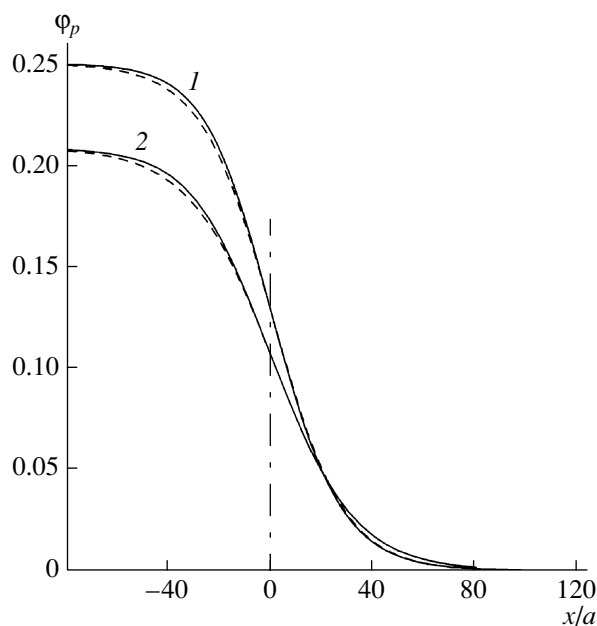


Рис. 6. Профиль объемной доли мономерных звеньев в поверхностном слое глобулы без учета ориентации молекул субстрата (пунктирные линии) и с учетом ориентации (сплошные). $\varphi_{p0} = 0.25$ и $\varphi_s = 0$ (1), $\varphi_{p0} = 0.21$ и $\varphi_s = 0.02$ (2). $B_0 = -2$, $\nu : \nu_s = 2$.

где $S = 4\pi R^2 = 4\pi(N\nu/\varphi_{p0})^{2/3}$ – площадь поверхности глобулы, а выражения для F_0 и φ_{p0} задаются соотношениями (8).

Используя уравнения (23) и (24), найдем разность значений $\Delta\tilde{B}$ эффективного второго вириального коэффициента, соответствующих переходу клубок–глобула с учетом и без учета эффекта ориентации ($\Delta\tilde{B}/\tilde{B} \ll 1$ при рассматриваемых температурах перехода):

$$\Delta\tilde{B} \approx -\frac{a^3 b^2 \varphi_s (1 - \varphi_s)}{\nu N(\nu/\nu_s)^{1/2}}$$

Считая, что изменение второго вириального коэффициента пропорционально разности температур перехода $\Delta T = T_{tr} - T_{tr0}$, $\Delta T \approx \Delta\tilde{B}/\tilde{B}'$, и что $\tilde{B}' \equiv \left. \frac{\partial \tilde{B}}{\partial T} \right|_{T_{tr0}} \approx \left. \frac{\partial B_0}{\partial T} \right|_{T_{tr0}} \equiv B'_0$ ($\tilde{B} \approx B \ll 1$), найдем сдвиг температуры перехода

$$\Delta T \approx -\frac{a^3 b^2 \varphi_s (1 - \varphi_s)}{\nu B'_0 N(\nu/\nu_s)^{1/2}} \quad (25)$$

Поскольку температура перехода из-за присутствия субстрата в растворе не близка к θ -температуре, значение B_0 при некоторой температуре T , скорее всего, нельзя аппроксимировать линейной зависимостью от $\tau = (T - \theta)/\theta$. Предполагая только, что $B'_0 > 0$, можно заключить, что $\Delta T < 0$, т.е. эффект ориентации молекул субстрата приводит к уменьшению температуры перехода клубок-глобула.

Ранее был исследован стабилизирующий эффект ориентации Н-Р-связей для глобул амфифильных макромолекул, звенья которых состоят из гидрофобной и полярных групп, в однокомпонентном плохом растворителе [37]. Также рассматривается случай малой объемной доли мономерных звеньев вблизи температуры перехода клубок-глобула, который в растворе без субстрата происходит вблизи θ -температуры, соответствующей $B_0 = 0$. Относительное изменение коэффициента поверхностного натяжения в этом случае $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0 = -b^2 \phi_{p0}^2 / 12$ пропорционально квадрату параметра ориентации и квадрату объемной доли мономерных звеньев.

По изменению поверхностного натяжения из-за эффекта ориентации можно рассчитать разность значений ΔB_0 второго вириального коэффициента, соответствующих переходу с учетом и без учета ориентации, и, полагая, что $B_0 \approx (v/a^3)(T - \theta)/\theta$, найти соответствующий сдвиг температуры перехода:

$$\Delta B_0 \approx -\frac{a^{9/2} b^2}{v^{3/2} N^{3/2} (v/v_s)^{5/4}}, \quad (26)$$

$$\frac{\Delta T_0}{\theta} \approx -\left(\frac{a^3}{v}\right)^{1/2} \frac{b^2}{N^{3/2} (v/v_s)^{5/4}}$$

Сдвиг температуры перехода ΔT клубок-глобула из-за ориентации амфифильных молекул субстрата (формула (25)) больше по порядку величины по сравнению с ΔT_0 (выражения (26)): $\Delta T \sim 1/N$, а $\Delta T_0 \sim 1/N^{3/2}$. Это объясняется тем, что число молекул субстрата в поверхностном слое во много раз больше числа мономерных звеньев в нем, так как объемная доля мономерных звеньев мала. Следовательно, относительное изменение $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ коэффициента поверхностного натяжения, обусловленное эффектом ориентации мо-

лекул субстрата, превышает соответствующее значение за счет эффекта ориентации амфифильных мономерных звеньев (при $\phi_s \ll \phi_{p0}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе теоретически исследовано глобулярное состояние молекулы гомополимера в смеси плохого и амфифильного растворителя (субстрата). Благодаря эффективному притяжению полярных групп субстрата к молекулам плохого растворителя, составные молекулы субстрата ориентируются в области неоднородности по градиенту концентрации растворителя.

С учетом эффекта избирательной сорбции субстрата были рассчитаны объемные и поверхностные характеристики глобулы, в частности размеры, поверхностное натяжение и сдвиг температуры перехода клубок-глобула, возникающий из-за эффекта ориентации связей между гидрофобными и полярными группами.

Размер глобулы и концентрация субстрата в ее объеме вычислены посредством минимизации свободной энергии в объемном приближении. В частности, показано, что после перехода макромолекулы из клубкового в глобулярное состояние объем глобулы при понижении температуры сначала уменьшается, а затем начинает расти благодаря проникновению молекул субстрата внутрь глобулы. Поскольку концентрация субстрата в глобуле превышает его концентрацию вне ее, должна наблюдаться избирательная сорбция, однако в исследованном случае одинаковых вторых вириальных коэффициентов, характеризующих взаимодействие между мономерными звеньями и между молекулами субстрата, численные значения параметра избирательной сорбции невелики.

Для изучения эффекта ориентации связей, соединяющих гидрофобные и полярные группы молекул субстрата, исследовано приближение основного состояния, в котором свободная энергия F системы рассматривается как функционал объемных долей мономерных звеньев и молекул субстрата и функции ориентационного распределения связей. Минимизация F по этой функции позволяет в явном виде рассчитать зависимость свободной энергии глобулы от объемных долей. Амфифильные молекулы ориентируются поляр-

ными группами преимущественно по направлению градиента концентрации растворителя, при этом величина градиента определяет ширину ориентационного распределения.

Показано, что эффект ориентация амфифильных молекул субстрата уменьшает свободную энергию глобулы. При небольшом значении параметра ориентации глобула остается однородной по объему, а поверхностная энергия уменьшается. Поверхностный слой сужается и меняется форма профиля объемной доли мономерных звеньев. Сдвиг температуры перехода клубок-глобула за счет эффекта ориентации пропорционален величине $\phi_s(1 - \phi_s)/N$.

При достаточно большой ориентационной способности амфифильных молекул субстрата однородное распределение мономерных звеньев в объеме глобулы не будет термодинамически стабильным. При этом возможно формирование микроструктуры за счет энергетического выигрыша при ориентации амфифильных молекул субстрата в области неоднородности. В дальнейшем развитый в работе подход планируется применить к исследованию структурообразования в объеме глобулы и в концентрированных полимерных растворах, содержащих ПАВ. В таких системах неоднократно экспериментально наблюдались, например, слоистые структуры, построенные из ПАВ со встроенными макромолекулами [27–29].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shulz A.R., Flory P.J.* // J. Polym. Sci. 1955. V. 15. № 79. P. 231.
2. *Read B.E.* // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. P. 382.
3. *Pouchly J., Zivny A., Solc K.* // J. Polym. Sci. C. 1968. V. 23. P. 245.
4. *Chu S.G., Munk P.* // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 879.
5. *Pouchly J., Zivny A.* // Makromol. Chem. 1983. B. 184. № 10. S. 2081.
6. *Figueruelo J.E., Celda B., Campos A.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2504.
7. *Masegosa R.M., Prolongo M.G., Horta A.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1478.
8. *Pouchly J., Zivny A.* // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 1. S. 37.
9. *Pouchly J.* // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. № 6. P. 1085.
10. *Kuchanov S.I., Russo S.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4511.
11. *Harwood H.J.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 10. № 11. P. 331.
12. *Park K.Y., Santee E.R., Harwood H.J.* // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 7. P. 651.
13. *Toppet S., Slinckx M., Smets G.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1975. V. 13. № 8. P. 1879.
14. *Klumperman B., Brown P.G.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6100.
15. *Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Смирнова Л.А., Баженова Н.Н., Славницкая Н.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 483.
16. *Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Копилова Н.А., Свешишникова Т.Г., Изволенский В.В., Гребнева М.В.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 410.
17. *Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Копылова Н.А., Свешишникова Т.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 542.
18. *Hecht E., Hoffmann H.* // Langmuir. 1994. V. 10. № 1. P. 86.
19. *Nandan B., Lee C., Chen H., Chen W.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 24. P. 10117.
20. *Sharma S., Kunieda H., Esquena J., Abreu C.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 299. № 1. P. 297.
21. *Xing S., Zhao G.* // E-polymers. 2007. № 018.
22. *Hoffmann H., Thunig C., Schmiedel P., Munkert U.* // Langmuir. 1994. V. 10. № 11. P. 3972.
23. *Oberdisse J., Couve C., Appell J., Berret J., Ligoure C., Porte G.* // Langmuir. 1996. V. 12. № 5. P. 1212.
24. *Hamley I.W.* Introduction to Soft Matter: Polymers, Colloids, Amphiphiles, Liquid Crystals. Chichester: Wiley, 2000.
25. *Nylander T., Samoshina Y., Lindman B.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 123. № 16. P. 105.
26. *Diez-Pascual A., Compostizo A., Crespo-Colin A., Rubio R., Miller R.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 307. № 2. P. 398.
27. *Radlinska E., Gulik-Krzywicki T., Lafuma F., Langevin D., Urbach W., Williams C., Ober R.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 21. P. 4237.
28. *Ficheux M.-F., Bellocq A.-M., Nallet F.* // Colloids Surf. A. 1997. V. 123. P. 253.

29. Akiba I., Masunaga H., Murata S., Sasaki K. // E-polymers. 2006. № 036.
30. Brake J., Mezera A., Abbott N. // Langmuir. 2003. V. 19. № 16. P. 6436.
31. Brake J., Mezera A., Abbott N. // Langmuir. 2003. V. 19. № 21. P. 8629.
32. De Gennes P.G., Taupin C. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 13. P. 2294.
33. Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces. London: Acad. Press, 1991.
34. Lipowsky R. // Nature. 1991. V. 349. № 7. P. 475.
35. Ficheux M.-F., Bonakdar L., Lead-Caideron F., Biette J. // Langmuir. 1997. V. 14. № 10. P. 2702.
36. Acharya D., Sharma S., Rodrigues-Abreu C., Aramaki K. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 41. P. 20224.
37. Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R. // J. Phys. Condens Matter. 2006. V. 18. № 3. P. 915.
38. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 10103.
39. Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975.
40. Nio L., Chang K.-C., Wilson S., Tran P., Zuo F., Swinney D. // Biochemistry. 2007. V. 46. № 16. P. 4775.
41. Лифушиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
42. Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.

Macromolecules in a Blend of Poor and Amphiphilic Solvents

A. S. Ushakova, E. N. Govorun, and A. R. Khokhlov

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia
e-mail: govorun@polly.phys.msu.ru*

Abstract—The globular state of the homopolymer macromolecule in a blend composed of a poor solvent and an amphiphilic solvent (substrate), whose molecules tend to be aligned with the solvent concentration gradient in the inhomogeneity region, was theoretically studied. The size of a homogeneous globule and the substrate concentration in its volume were calculated in terms of a bulk approximation. After the transition of the macromolecule from the coil to the globule state, its volume first decreases with a decrease in temperature and then begins to grow due to substrate molecules penetrating the globule. The substrate concentration in the globule insignificantly exceeds that outside the globule at identical second virial coefficients of interaction between monomer units and between substrate molecules. The expression for the free energy functional depending on the volume fractions of the components and on the orientation of substrate molecules was examined in the ground-state approximation. The orientation effect leads to narrowing of the surface layer and to a decrease in the surface tension of the homogeneous globule, thereby increasing its stability with respect to the transition to the unfolded-coil state.

УДК 541.64:546.26

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН–ФУЛЛЕРЕНОВАЯ САЖА¹

© 2008 г. Б. М. Гинзбург*, А. О. Поздняков*, Д. Г. Точильников*,
Ш. Туйчиев**, А. А. Шепелевский*

*Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

**Таджикский государственный национальный университет
734025 Душанбе, пр. Рудаки, 17

Поступила в редакцию 16.05.2007 г.

Принята в печать 21.02.2008 г.

Исследовано влияние добавок фуллереновой сажи на антифрикционные и противоизносные свойства ПТФЭ при трении скольжения по стали и смазывании водой. Структура модифицированного ПТФЭ и фуллереновой сажи проанализирована методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии. Предложен гипотетический механизм упрочняющего действия фуллереновой сажи при трении.

ПТФЭ – один из лучших антифрикционных материалов, однако он обладает повышенным износом и хладотекучестью под нагрузкой, что допускает его использование лишь при малых нагрузках. Износостойкость ПТФЭ можно повысить введением наполнителей. В качестве наполнителей ПТФЭ применяют кокс, графит, стекловолокно, угольные волокна, порошки бронзы, меди, свинца и их окислов, а также сочетания указанных компонентов [1, 2]. Композиции ПТФЭ с углеродными волокнами и графитом, хотя и обладают наилучшими противоизносными свойствами, но имеют высокую стоимость, а технология их изготовления более сложна, чем технология получения других композиций.

Из материалов на основе ПТФЭ наибольшее применение в настоящее время получили материалы с различной концентрацией порошковых углеродных наполнителей. Для опорных поверхностей узлов трения наиболее предпочтительным наполнителем является кокс [1, 3].

Наиболее распространенная композиция Ф-4К20 [3] содержит 80% ПТФЭ марки Ф-4 и 20% каменноугольного кокса (здесь и далее – мас. про-

центы). Эта композиция обладает высокой износостойкостью, малой деформируемостью под нагрузкой и малой гигроскопичностью. Основным недостатком Ф-4К20 является сравнительно высокий коэффициент трения (например, при одинаковых контактных давлениях и аналогичных условиях трения по стали он в 2–3 раза выше, чем у Ф-4).

Добавками углеродных наполнителей обычно достигают компромисса – теряют в антифрикционных свойствах, но при этом увеличивают износостойкость. Введение в Ф-4 более 20% наполнителя приводит к резкому уменьшению прочности композита при растяжении и сжатии.

В работах [4, 5] исследовано влияние малых добавок фуллерена C_{60} и фуллереновой сажи на трибологические свойства жидких минеральных масел. При этом показано, что значительно более дешевая фуллереновая сажа оказывает практически такое же положительное влияние, что и чистый фуллерен. Был сделан следующий вывод: роль фуллерена сводится к инициированию процессов трибополимеризации нефтяных и парафиновых олигомеров, содержащихся в минеральных маслах, и формированию защитной полимерной пленки на поверхности трения. Однако механизмы увеличения прочностных и противоизносных характеристик твердых смазочных ма-

¹ Работа посвящается светлой памяти Николая Альфредовича Платэ.

E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru (Гинзбург Борис Моисеевич).

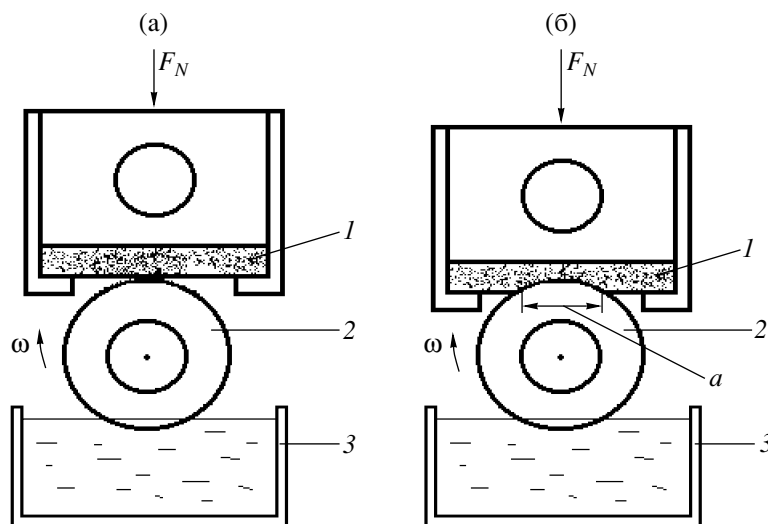


Рис. 1. Схемы трибологических испытаний. а – схема 1, линейный начальный контакт; б – схема 2, конформный начальный контакт. 1 – образец, 2 – подвижный ролик, 3 – водяная ванна.

териалов при введении в них малых добавок фуллереновой сажи оставались неясными.

В настоящей работе исследовано влияние малых добавок (1–10%) фуллереновой сажи на антифрикционные и противоизносные свойства ПТФЭ марки Ф-4 (ГОСТ 10007-80, Россия) при граничном трении скольжения. Исследуемые материалы проанализированы методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии. Предложена гипотеза, объясняющая механизм упрочняющего действия фуллереновой сажи при трении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Использовали фуллереновую сажу, выпускаемую Научно-производственной компанией “НеоТекПродакт” (Санкт-Петербург, Россия) [6]. Фуллереновую сажу вводили в количестве 1, 3, 5 или 10% в материал Ф-4.

Исследования проводили на стандартной роликовой машине трения 2070 СМТ-1. Испытуемый образец представлял собой плоскую пластину с прямоугольным сечением и толщиной 10 мм.

В качестве контртела к пластине подвели ролик с диаметром 46 и шириной 16 мм, изготовленный из износостойкой хромоникельмолибденовой стали марки 18Х2НЧМА (ГОСТ 4543–71) и вращающийся со скоростью 400 мин⁻¹, что соответствовало линейной скорости скольжения 1 м/с.

Рабочая цилиндрическая поверхность ролика, обработанная круглым шлифованием, имела шероховатость $R_a = 0.65$ мкм и во время испытаний была погружена на 6 мм в водяную ванну. Вязкость воды в условиях испытаний настолько мала [7], что всегда осуществлялось граничное трение [8]. Ширина ролика всегда превосходила ширину образца.

Использовали две схемы начального фрикционного контакта (рис. 1). По схеме 1 начальный контакт цилиндр–плоскость между контртелами осуществлялся по линии, вдоль образующей подвижного цилиндрического ролика (рис. 1а). Далее на образец подавали ступенчато увеличивающуюся нормальную нагрузку F_N (от 100 до 1600 Н через каждые 100 Н); на каждой ступени нагрузку поддерживали постоянной в течение 300 с. При испытаниях по схеме 1 определяли объемный износ V_f на каждой ступени и сумму этих объемов $\sum V_f$ на всех ступенях; работу сил трения A_f на каждой ступени и суммарную работу сил трения $\sum A_f$ на всех ступенях; несущую способность P_m материала (или верхний предел рабочих давлений).

По схеме 2 (рис. 1б) на поверхности образца тем же роликом предварительно выработывали канавку износа площадью 30–50 мм², так что далее испытания проводили на конформных контртелах с приработанным фрикционным контак-

том. На образец подавали последовательно ступенчато увеличивающиеся нормальные нагрузки F_N (от 100 до 800–1200 Н через каждые 100 Н). Так же, как и по схеме 1, продолжительность испытаний на каждой ступени составляла 300 с. В результате испытаний по схеме 2 определяли средний коэффициент трения f_{av} на каждой ступени и линейную интенсивность изнашивания I_h на каждой ступени.

По всем вариантам проводили от трех до шести испытаний. Трибологические показатели определяли как средние арифметические значения. Относительные среднеквадратические ошибки лежали в пределах 5–10%. Другие детали методики испытаний описаны ранее [9].

МЕТОДИКА РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования методом широкоугольной рентгенографии проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение) с графитовым кристаллом-монокроматором и Ni-фильтром, используя схему Брегга–Брентано. Из фуллереновой сажи прессованием готовили таблетки толщиной ~2 мм. По измеренным значениям ширины рефлексов оценивали средние размеры кристаллитов L_{hkl} в направлении $[hkl]$ по формуле Шеррера [10]:

$$L_{hkl} = B / [(2 \cos \theta) / \lambda] \Delta \theta, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, B – константа, близкая к единице, 2θ – угол рассеяния, $\Delta \theta$ – полуширина рефлекса.

Съемку малоугловых дифрактограмм проводили на установке КРМ-1 со щелевой коллимацией первичного пучка рентгеновского излучения; ширина пучка составляла 5' у основания контура. Использовали CuK_α -излучение, фильтрованное Ni. Диапазон исследованных углов рассеяния простирался от 12' до 2°. В качестве подложки применяли гидратцеллюлозную пленку толщиной 7.5–10 мкм, на поверхность которой наносили тонкий слой силикатного клея, после чего поверхность более или менее равномерно посыпали тонким слоем исследуемого порошка и раскатывали порошок стеклянным валиком. Контрольная подложка вместе с тонким слоем клея не давала за-

метного рассеяния в измеряемом интервале углов рассеяния по сравнению с фоном.

Измерения проводили по методике “на просвет”: образец устанавливали в центре гониометра перпендикулярно первичному пучку и снимали кривую рассеяния $I_s(2\theta)$; затем образец помещали перед первой щелью и снимали контур первичного пучка с учетом его поглощения образцом $I_a(2\theta)$. Для всех образцов кривые $I_a(2\theta)$ были одинаковы в пределах ошибок измерений, так что нормировку к одинаковой интенсивности первичного пучка не проводили. Далее из кривой $I_s(2\theta)$ вычитали кривую $I_a(2\theta)$; указанные “разностные” дифрактограммы представлены ниже в качестве экспериментальных кривых $I(s)$ или $I(2\theta)$, где $s = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$, 2θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения.

Согласно теории Гинье, распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от разбавленных систем однородных и одинаковых по размеру частиц описывается формулой [11]

$$I(s) = n^2 \exp(-4\pi^2 R_g^2 s^2 / 3), \quad (2)$$

где $I(s)$ – интенсивность рассеяния, n^2 – рассеивающая способность в расчете на одну рассеивающую частицу, R_g – радиус инерции, $s \approx 4\pi\theta/\lambda$, учитывая малость угла рассеяния. Формула (2) справедлива, если произведение $R_g s$ заметно меньше единицы. Логарифмируя формулу (2), получим соотношение

$$\lg I = \lg n^2 - (4\pi^2 R_g^2 s^2 / 3) \lg e \quad (3)$$

Поэтому сначала экспериментальные кривые рассеяния строили в обычных координатах (интенсивность–угол рассеяния), а затем перестраивали в координатах Гинье (логарифм интенсивности–квадрат угла рассеяния). По тангенсу α угла наклона кривых в координатах Гинье определяли радиусы инерции рассеивающих элементов. Для используемого CuK_α -излучения имеем [11]

$$R_g \approx 0.644(-\alpha)^{1/2} \quad (4)$$

Экспериментально ранее было установлено [11], что по крайней мере для двух систем рассеивающих частиц, каждая из которых имеет более или менее узкое распределение по размерам, в

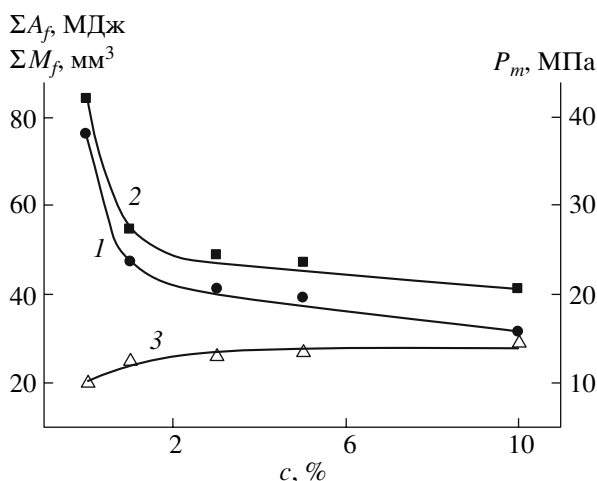


Рис. 2. Зависимость суммарной работы сил трения (1), суммарного объемного износа (2) и несущей способности (3) от концентрации фуллереновой сажи для композита на основе фторопласта Ф-4 при трении скольжения по схеме 1.

координатах Гинье получается ломаная кривая с двумя соответствующими прямолинейными участками.

Теория Гинье разработана для случая точечной коллимации, и в принципе при использовании щелевой коллимации необходимо вводить коллимационную поправку. Однако в работе [11] упоминается, что в частном случае экспоненциальной зависимости интенсивности от угла рассеяния линейный ход зависимости $\lg I(s^2)$, причем с тем же наклоном, сохраняется для любой высоты коллимационных щелей.

Действительно, перепишем формулу (2) в виде

$$I(q) = I_0 \exp(-R^2 q^2 / 3) \quad (5)$$

($q = 2\pi s$). При щелевой коллимации интенсивность рассеяния равна

$$\tilde{I}(q) = \int_{-a}^{+a} I(\sqrt{q^2 + x^2}) W(x) dx, \quad (6)$$

где $2a$ – высота щели, x – координата вдоль щели, $W(x)$ – функция щели. Преобразуем выражение (6) к виду

$$\tilde{I}(q) = \int_{-a}^{+a} I_0 \exp(-R^2(q^2 + x^2)/3) W(x) dx \quad (7)$$

Выносим за знак интеграла величину, не зависящую от x :

$$\tilde{I}(q) = I_0 \exp(-R^2 q^2 / 3) \int_{-a}^{+a} \exp(-R^2 x^2 / 3) W(x) dx \quad (8)$$

Так как получившийся интеграл равен некоторой постоянной величине K , то в итоге имеем

$$\tilde{I}(q) = K I_0 \exp(-R^2 q^2 / 3), \quad (9)$$

что и требовалось показать.

В случае малоугловых измерений гониометр вращали вручную и проводили при каждом фиксированном угле рассеяния набор 1000 импульсов, так что относительная погрешность измерений интенсивности составляла ~3–4%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

При испытаниях по схеме 1 введение в Ф-4 фуллереновой сажи в количестве 1 и 10% способствует уменьшению энергопотерь на трение соответственно на ~40 и ~60%, снижению объемного износа на ~35 и 50%, увеличению допустимых рабочих давлений (несущей способности) на 25 и 45% (рис. 2). Таким образом, добавка фуллереновой сажи существенно улучшает триботехнические показатели Ф-4 при трении по стали и смазывании водой, причем основные изменения происходят при концентрации фуллереновой сажи 1–3%. Добавка большего количества сажи, на наш взгляд, нецелесообразна.

При испытаниях по схеме 2 в диапазоне рабочих давлений 1–10 МПа добавка сажи снижает величину коэффициента трения до значений $f_c = 0.015$ – 0.02 (рис. 3) и величину линейной интенсивности изнашивания до значений $I_h = (0.40$ – $2.9) \times 10^{-8}$ (рис. 4), т.е. обеспечивают снижение f_c в 1.5–2 раза и I_h в 2–7.5 раза.

Следует отметить, что добавка 1% фуллереновой сажи к Ф-4 приводит в условиях смазывания водой к значительному увеличению износостойкости (материал становится по этому показателю лучше, чем Ф-4К20, рис. 4, кривые 2 и б) при одновременном снижении коэффициента трения.

Отметим также, что эффективность добавок фуллереновой сажи невелика при малых давле-

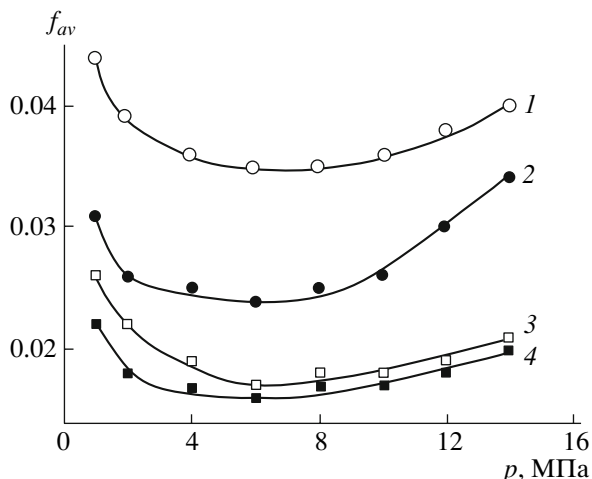


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения Φ-4, модифицированного фуллереновой сажей, от контактного давления при трении скольжения по стали и смазывании водой (схема 2). Концентрация сажи 0 (1), 1 (2), 3 (3) и 5% (4).

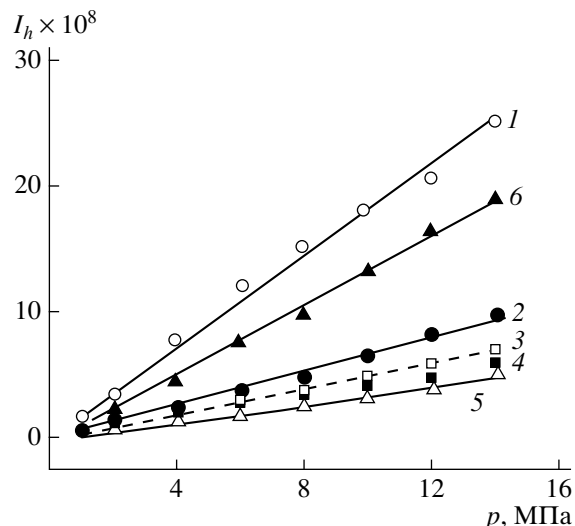


Рис. 4. Зависимость линейной интенсивности изнашивания от контактного давления при трении скольжения по стали и смазывании водой (схема 2) для Φ-4 (1), композита на основе Φ-4 с фуллереновой сажей (2–5) и Φ-4К20 (6). Концентрация фуллереновой сажи в композите 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 10% (5).

ниях на контакте, но сильно возрастает с повышением давления (рис. 4). Поэтому, чтобы делать определенные выводы об эффективности фуллереносодержащих добавок, необходимо проводить испытания в достаточно широком интервале давлений.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Широкоугольные рентгенограммы образцов Φ-4 с введенной фуллереновой сажей показывают, что структура фторопласта практически не меняется, все основные рефлексы сохраняют свое положение, интенсивность и форму (рис. 5). Очевидно, фуллереновая сажа находится в матрице Φ-4 в виде отдельной не смешивающейся на молекулярном уровне фазы; на рентгенограммах ввиду малых количеств сажи слабо проявляется только рефлекс 002 решетки графита.

Рассмотрим широкоугольные рентгенограммы фуллереновой сажи (рис. 6). На них проявляются четыре рефлекса, из которых первые три соответствуют гранецентрированной кубической решетке фуллерена C_{60} , а четвертый – рефлексу 002 решетки графита. Размеры кристаллитов, рассчитанные по формуле Шеррера для кристаллитов фуллерена C_{60} в фуллереновой саже, со-

ставляют ~ 25 нм по ширине рефлекса 111 и ~ 20 нм по ширине рефлекса 220. Размер кристаллитов графита примерно вдвое больше.

Прежде чем рассмотреть результаты малоугловых измерений, отметим, что, согласно расчетным и экспериментальным данным, молекула фуллерена C_{60} представляет собой усеченный икосаэдр и имеет внутреннюю полость с нулевой электронной плотностью [12]; диаметр внутренней полости составляет 0.4 нм, а внешний диаметр – 0.714 нм [13]. С учетом указанных размеров в первом приближении молекулу C_{60} можно

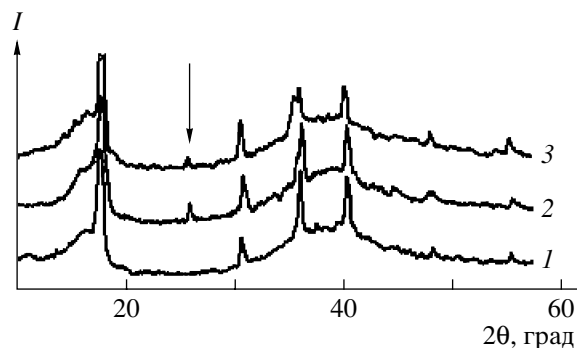


Рис. 5. Широкоугольные рентгенограммы Φ-4 (1), Φ-4 + 1% фуллереновой сажи (2), Φ-4 + 3% фуллереновой сажи (3). Стрелкой указан рефлекс 002 решетки графита.

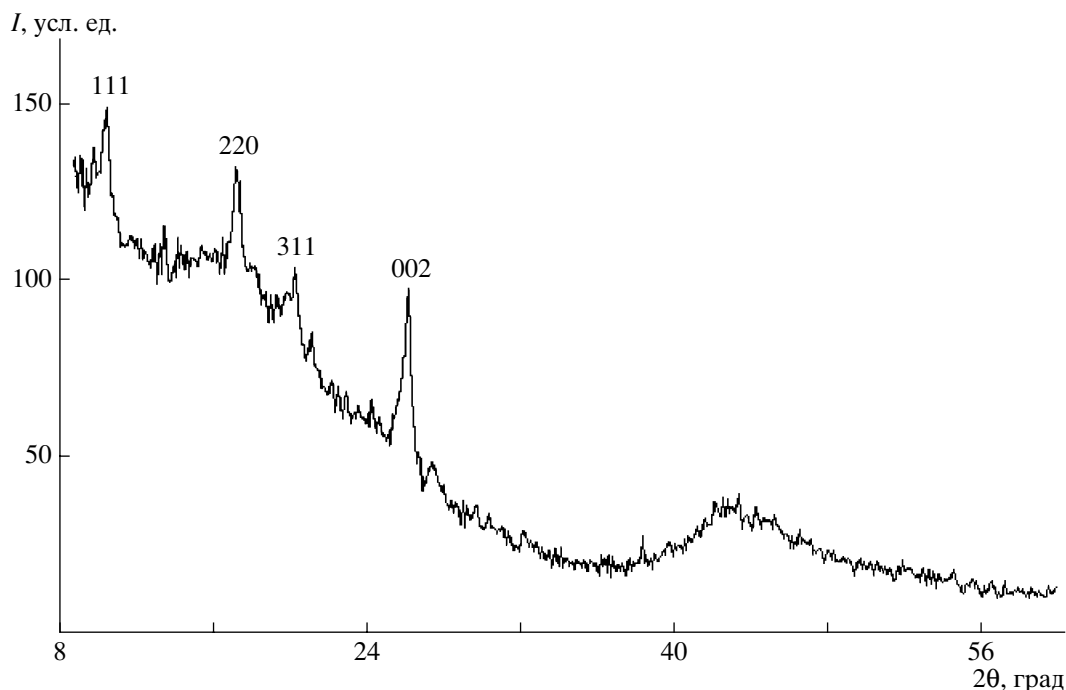


Рис. 6. Широкоугольная рентгенограмма фуллереновой сажи. 111, 220 и 311 – рефлексы, соответствующие гранецентрированной кубической решетке C_{60} , 002 – наиболее сильный рефлекс решетки графита.

моделировать сферической оболочкой с равномерным распределением плотности; тогда ее радиус инерции равен 0.30 нм. Эти оценочные данные для отдельной молекулы C_{60} и других структурных элементов приведены в таблице.

На рис. 7А показаны малоугловые рентгенограммы фуллерена C_{60} и фуллереновой сажи, а на рис. 7Б – те же рентгенограммы, перестроенные в координатах Гинье.

Обращает на себя внимание равенство наклона линейных участков кривых *a* и *б* (рис. 7Б) в их самой “малоугловой” части; соответствующий этим наклонам радиус инерции составляет ~10 нм. Если принять, что рассеивающие частицы являются однородными по плотности кубами, то длина ребра куба равна 20 нм, что хорошо согласуется с данными широкоугольной рентгенографии о размерах кристаллитов C_{60} как в порошке фуллерена, так и в порошке фуллереновой сажи.

Обратимся ко второму участку на кривой *a* рис. 7Б. Здесь проведено две прямых линии. Наклон одной из них дает радиус инерции ~0.9 нм, а наклон второй – ~0.3 нм. Первое значение хорошо согласуется с размерами конгломератов, состоящих из двух элементарных ячеек гранецен-

трированной кубической решетки C_{60} (таблица). Наклон второй линии определен на уровне погрешности измерений и соответствует одиночным молекулам C_{60} , которые, согласно моделированию формы аморфного гало широкоугольных рентгенограмм [14], имеются в большом количестве в порошкообразном фуллерене C_{60} , получаемом методом Хуффмана–Кречмера.

Второй и третий линейные участки на кривой *б* (рис. 7Б) соответственно дают для частиц фуллереновой сажи радиусы инерции 3 и 2 нм (длина ребра кубов 6 и 4 нм), что можно отнести к сравнительно мелким “кристаллическим” образованиям C_{60} или графита, по три–четыре ячейки в каждом кристаллографическом направлении (таблица). Таким образом, согласно обеим рентгенографическим методикам в порошке фуллереновой сажи имеются кристаллиты размером 20–25 нм и более мелкие образования размером 4–6 нм.

Эти образования (если они не агрегируют в процессе переработки) придают исследуемым образцам свойства наноконкомпозитов, что может объяснить их упрочнение [15]. Дополнительное упрочнение может возникать вследствие высокой электроноакцепторной способности молекул C_{60} .

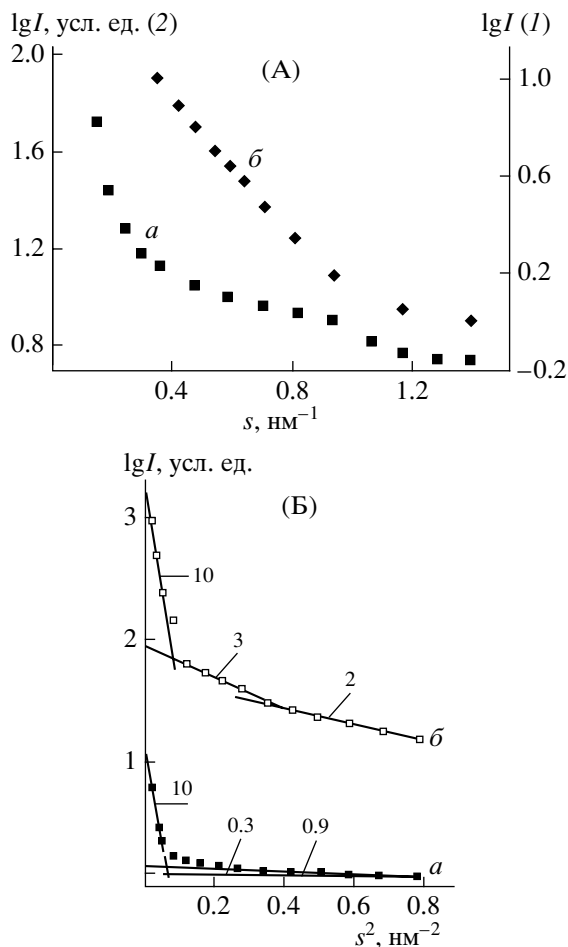


Рис. 7. Малоугловые рентгенограммы порошков C_{60} (а) и фуллереновой сажи (б) (А) и те же рентгенограммы в координатах Гинье (Б). На рис. 7Б цифры у различных участков кривых – соответствующие радиусы инерции в нанометрах.

Действительно, известно, что при механическом разрушении полимеров в устье образующихся микротрещин происходит механодеструкция полимерных цепей. Аналогичный процесс идет, очевидно, в устьях многочисленных микротрещин, приводящих к образованию частиц износа. На рис. 8 представлена схема продвижения микротрещины, достигающей молекулы (или небольших конгломератов) C_{60} . На поверхности микротрещины сосредоточены свободные полимерные радикалы (рис. 8а). Часть из них, достигшая фуллереновой поверхности, образует с фуллереном ковалентные связи. При дальнейшем увеличении сил, раскрывающих трещину, эти связи разрываются, происходит втягивание молекулы (или агрегата молекул) C_{60} в микротрещину (рис. 8б), сопровождающееся образованием большего количества новых ковалентных связей мак-

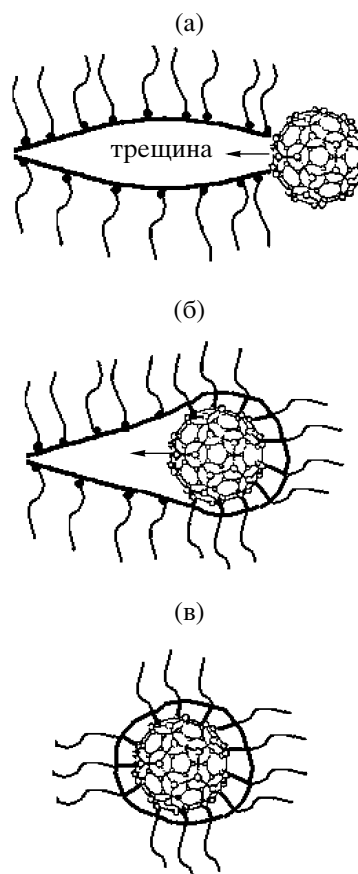


Рис. 8. Схема продвижения микротрещины через полимерную матрицу, модифицированную молекулами C_{60} . а – начальная стадия, б – образование ковалентных связей и частичное втягивание молекулы C_{60} в микротрещину, в – полное втягивание молекулы C_{60} в микротрещину и ее “залечивание”.

rorадикалов с фуллереном, что приводит в конечном итоге к “залечиванию” микротрещины (рис. 8в).

То, что полимерные радикалы, образующиеся при термо- и механодеструкции полимеров, легко реагируют с C_{60} , было показано на примере многих полимеров (ПС, ПММА, ПЭГ и других) [16].

В работе [17] методом термодесорбционной масс-спектрометрии показано, что наличие C_{60} в ПММА заметно изменяет характер его структурных изменений при трении. Известно, что масс-термограмма деструкции ПММА, полученного методом свободнорадикальной полимеризации, имеет три температурных пика выделения мономера [18]. Первый, самый низкотемпературный пик, соответствует разрушению макромолекул в местах дефектов типа “голова-к-голове”,

Структурные элементы и примерные значения их радиусов инерции

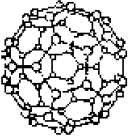
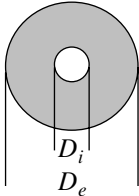
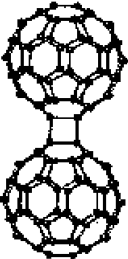
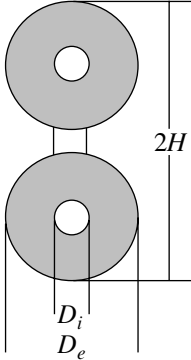
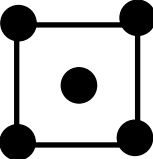
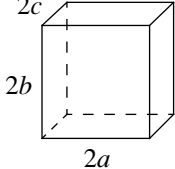
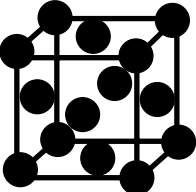
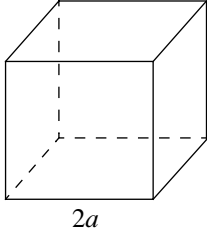
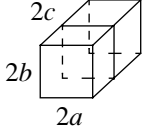
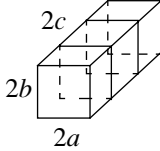
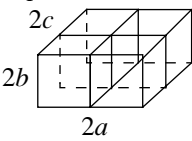
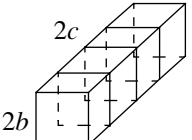
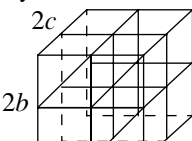
Структурный элемент	Схема	Модель	Размеры, нм	R_g , нм
Молекула C_{60}		Сферическая оболочка 	$D_i = 0.4$ $D_e = 0.7$	0.30
Димер C_{60} или конгломерат из двух молекул		Гантель 	$D_i = 0.4$ $D_e = 0.7$ $2H = 1.4-1.6$	0.4
Грань элементарной ячейки гранецентрированной кубической решетки или конгломерат из пяти молекул C_{60}		Прямоугольный параллелепипед 	$a = b = 0.7$ $c = 0.35$	0.6
Элементарная ячейка гранецентрированной кубической решетки или конгломерат из 14 молекул C_{60}		Куб 	$a = 0.7$	0.7
Две элементарные ячейки		Прямоугольный параллелепипед 	$a = b = 0.7$ $c = 1.4$	1.0
Три элементарные ячейки		Прямоугольный параллелепипед 	$a = b = 0.7$ $c = 2.1$	1.35

Таблица. Окончание

Структурный элемент	Схема	Модель	Размеры, нм	R_g , нм
Четыре элементарные ячейки ($2 \times 2 \times 1$)		Прямоугольный параллелепипед 	$a = c = 1.4$ $b = 0.7$	1.2
Четыре элементарные ячейки ($4 \times 1 \times 1$)		Прямоугольный параллелепипед 	$a = b = 0.7$ $c = 2.8$	1.7
Восемь элементарных ячеек ($2 \times 2 \times 2$)		Куб 	$a = b = c = 1.4$	1.4
27 элементарных ячеек ($3 \times 3 \times 3$)				2.1
64 элементарные ячейки ($4 \times 4 \times 4$)				2.8

второй – разрушению, обусловленному наличием концевых групп, и третий – разрушению основной цепи. Исследование пленок ПММА, перенесенных при трении на стальное контртело, показало, что наблюдается смещение второго масс-спектрометрического пика в сторону низких температур [17], являющееся одним из признаков образования ковалентной связи ПММА–фуллерен. То, что смещается именно второй пик, указывает на ковалентное присоединение C_{60} к концу радикала (макромолекулы). Таким образом, предположение об образовании ковалентных связей между частицами наполнителя и матрицей ПТФЭ в исследуемых образцах выглядит достаточно правдоподобным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-00910-а), Отделения энергетики, механики, машиностроения и проблем управления РАН (программа фундаментальных исследований № 13), Отделения физических наук РАН (программа “Новые материалы и структуры”), Санкт-Петербургского научного центра и

Международного научно-технического центра (проект Т-1145).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трение, изнашивание и смазка. Справочник / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алинина. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 1.
2. Применение полиолефинов, полистиролов, фторопластов и поливинилацетатных пластиков: Каталог ОНПО “Пластполимер”. Черкассы: Научно-исследовательский институт технико-экономических исследований, 1981.
3. Полимеры в узлах трения машин и приборов. Справочник / Под ред. А.В. Чичинадзе. М.: Машиностроение, 1988.
4. Гинзбург Б.М., Киреенко О.Ф., Байдакова М.В., Соловьев В.А. // Журн. техн. физики. 1999. Т. 69. № 11. С. 113.
5. Гинзбург Б.М., Байдакова М.В., Киреенко О.Ф., Точильников Д.Г., Шепелевский А.А. // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70. № 12. С. 87.
6. Пат. 2234457 Россия. 2001.
7. Smith W.V. // Wear. 1973. V. 25. № 1. P. 139.

8. Справочник по триботехнике / Под ред. М. Хебда, А.В. Чичинадзе. М.: Машиностроение, 1989. Т. 1.
9. *Точильников Д.Г., Гинзбург Б.М.* // Вопросы материаловедения. 2002. Т. 31. № 3. С. 39.
10. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1952. С. 130.
11. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов / Пер. с франц. под ред. Н.В. Белова. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.
12. *Козырев С.В., Роткин В.В.* // Физика и техника полупроводников. 1993. Т. 27. № 9. С. 1409.
13. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 2. С. 33.
14. *Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1933.
15. *Мошев В.В., Гаришин О.К.* // Успехи механики. 2005. Т. 3. № 2. С. 3.
16. *Ginzburg B.M., Shibaev L.A., Melenevskaja E.Yu., Pozdnjakov A.O., Pozdnjakov O.F., Ugol'kov V.L., Sidorovich A.V., Smirnov A.S., Leksovskii A.M.* // J. Macromol. Sci. Phys. 2004. V. 43. № 6. P. 1193.
17. *Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Иванов М.А., Степанов С.В., Поздняков О.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 11. С. 26.
18. *Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.

Tribological Characteristics of Composites Based on Poly(tetrafluoroethylene) and Fullerene Carbon

**B. M. Ginzburg^a, A. O. Pozdnyakov^a, D. G. Tochil'nikov^a,
Sh. Tychiev^b, and A. A. Shepelevskii^a**

^a *Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

^b *Tajik State National University,
pr. Rudaki 17, Dushanbe, 734025 Tajikistan
e-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru*

Abstract—The effect of fullerene carbon fillers on the antifriction characteristics and wear resistance of PTFE during its sliding friction on steel and water lubrication has been studied. The structures of the modified PTFE and the fullerene carbon filler are analyzed by small-angle and wide-angle X-ray diffraction. The hypothetical mechanism of reinforcing effect provided by the fullerene carbon filler during friction is proposed.

УДК 561.64:542.954

СУЛЬФИРОВАННЫЕ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТ- И ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ

© 2008 г. S. Агауџо*, Д. Ю. Лихачев*, А. Л. Русанов**, Н. М. Беломоина**,
П. В. Костоглодов***, Е. А. Фомин***

*Институт исследования материалов Национального автономного университета Мексика
04510 Мехико, Внешнее кольцо, Университетский городок, Мексика

**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Общество с ограниченной ответственностью
“Объединенный центр исследований и разработок”
119333 Москва, Ленинский пр., 55/1, стр. 2

Поступила в редакцию 18.04.2007 г.

Принята в печать 25.10.2007 г.

С целью разработки протонопроводящих мембран для топливных элементов осуществлен сравнительный синтез полиимидов на основе бензидин-2,2'-дисульфокислоты и диангидридов пиромеллитовой и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислот высокотемпературной полициклоконденсацией в *m*-крезоле в присутствии триэтиламина. Полимеры водорастворимы, причем полинафтилимид характеризуется значительно более высокой гидролитической стабильностью по сравнению с полипиромеллитимидом. Для сообщения полинафтилимиду нерастворимости в воде проведен синтез сополинафтилимидов с использованием в качестве сомономера 4,4'-бис-(4-аминофеноксидифенилсульфона). Сополенафтилимиды сочетали растворимость в ряде органических растворителей с нерастворимостью в воде. Этим полимерам присущи высокие вязкостные характеристики растворов и пленкообразующие свойства; они сочетают высокие термическую и гидролитическую стабильность с протонной проводимостью, превосходящей в широком интервале температур и относительной влажности протонную проводимость коммерческих мембран “Nafion”.

Возрастающий интерес к топливным элементам предопределяет спрос на новые протонопроводящие мембраны с высокими эксплуатационными характеристиками [1, 2]. Широко используемые в настоящее время перфторсульфированные иономеры типа “Nafion” [3] характеризуются рядом существенных недостатков, к которым, в частности, относятся резкое уменьшение их протонной проводимости при температуре выше 80°C и высокая стоимость. Как следствие, в последние десятилетия возник значительный интерес к мембранам на основе сульфированных ароматических конденсационных полимеров (АКП) [4–6]. В ряду сульфированных АКП значительное внимание привлекли сульфированные ПИ, получаемые взаимодействием сульфированных диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот [7–10]. В ряду сульфированных диаминов, используемых для получения сульфированных ПИ, наиболее часто применяют бензидин-2,2'-ди-

сульфокислоту (I), являющуюся коммерческим продуктом. Именно этот мономер был использован в работах [7–10] и ряде других [11, 12] для получения сульфированных ПИ с пятичленными [7, 8] и шестичленными [9–12] имидными циклами. Ограниченность и некоторая противоречивость данных о характеристиках сульфированных ПИ, приведенных в работах [7–12], побудили нас осуществить сопоставительное исследование свойств полипиромеллитимидов и полинафтилимидов на основе соединения I, а также сополинафтилимидов, полученного с использованием 4,4'-бис-(4-аминофеноксидифенилсульфона) (II) наряду с соединением I.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтиламин и *m*-крезол (“Aldrich”, 99%) использовали без дополнительной очистки. Диангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (III) (“Aldrich”, 99%) и пиромеллитовый диангидрид (IV) (“Chriskev Co.”, 99%) подвергали вакуумной

E-mail: likhach@servidor.unam.mx (Лихачев Дмитрий Юрьевич).

сублимации, а соединение II (“Chriskev Co.”, 99%) перекристаллизовывали из этанола.

Синтез полимеров

Синтез полиимидов осуществляли по аналогии с работами [13, 14]. В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и вводом аргона, загружали 1.2052 г (3.5×10^{-3} моля) I, 0.7083 г (3.5×10^{-3} моля) IV (при синтезе сульфированного полипиромеллитимида) или 0.9386 г (3.5×10^{-3} моля) III (при синтезе сульфированного полинафтилимиды), 0.7841 г (1.0 мл, 7.0×10^{-3} моля) триэтиламина и 9 мл *m*-крезола. Реакцию проводили в токе аргона при 180°C в течение 6 ч (для полипиромеллитимида) и при 180–190°C в течение 24 ч (для полинафтилимиды).

Сополинафтилимид синтезировали по следующей методике. В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и вводом аргона, помещали 0.6026 г (1.75×10^{-3} моля) I, 0.7568 г (1.75×10^{-3} моля) II и 0.3542 г (0.5 мл, 3.5×10^{-3} моля) триэтиламина в 10 мл *m*-крезола. Смесь перемешивали до полного растворения, после чего прибавляли к раствору 0.9386 г (3.5×10^{-3} моля) III и 9.5 мл *m*-крезола. Реакцию проводили в токе аргона при 180–190°C в течение 24 ч.

Получение мембран

Мембраны на основе сульфированных ПИ получали поливом их из растворов в *m*-крезоле при 100°C. Политые пленки сушили в течение 2 ч при 50°C, 2 ч при 100°C, 1 ч при 150°C и 8 ч при 180°C. Полученные мембраны помещали в 50%-ный этанол, 30%-ную H₂SO₄ и в воду на 3–4 ч, а затем промывали этанолом. Процесс раскисления повторяли 6 раз. Далее мембраны сушили в вакууме при 60°C в течение 8 ч.

Характеристика сульфированных ПИ и мембран на их основе

Химическое строение синтезированных сульфированных ПИ было подтверждено методом ИК-спектроскопии на спектрометре “BRUKER Equinox 55”.

Растворимость сульфированных ПИ изучали в различных растворителях при 25–70°C. Колбу с растворителем помещали в водяную баню и термостатировали в течение 24 ч. После этого в колбу загружали пленку сульфированного ПИ и следили за ее растворимостью по изменению окраски растворителя или по деструкции пленки.

Механические характеристики пленок сульфированных ПИ исследовали с помощью прибора “Dynamic Mechanical Analyzer, TA Instruments, Model G800 DMA”. Размер образцов 5 × 30 мм. Измерения проводили при 25 и 120°C.

Термостойкость пленок сульфированных ПИ изучали методом динамического ТГА на приборе высокого разрешения “Dupont Instruments 951 Thermogravimetric Analyzer”. Термостойкость оценивали в интервале 25–700°C при скорости нагревания 5 град/мин в аргоне и на воздухе.

Протонную проводимость мембран изучали методом импеданс-спектроскопии на приборе “Novocontrol Turnkey system “Concept 40”. Измерения проводили в следующих условиях: частота 50, 100, 200, 500, 800, 3000, 8000, 20000 Гц; температура 20–180°C, относительная влажность 2, 10, 30, 60, 80, 100% [15]. Аппроксимирование графиков зависимости величины логарифма протонной проводимости $\lg \lambda$ (См/см) от логарифма частоты внешнего электрического поля $\lg \omega$ (Гц) позволило оценить значения протонной проводимости мембран вплоть до нулевых значений переменных [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

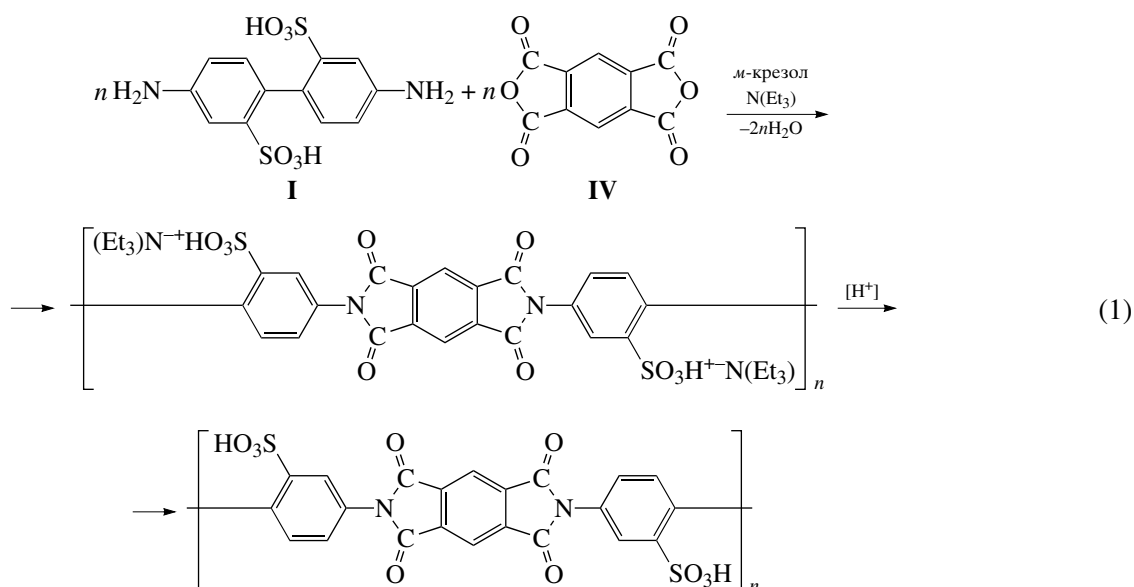
Сульфированный полипиромеллитимид

Сульфированный полипиромеллитимид (ПШИ) был получен взаимодействием эквимольных количеств IV с I в условиях одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации в *m*-крезоле с использованием триэтиламина в соответствии со схемой

Растворимость сульфированных гомо- и сополиимидов

Растворитель	Растворимость*						
	H ₂ O	MeOH	EtOH	<i>m</i> -крезол	ДМСО	ДМФА	МП
Гомополимеры							
Сульфированный ППИ							
соль	+/++	+/+	+/+	+/+	++/++	-/±	-/±
кислота	++/++	+/++	-/-	+/+	+/++	-/±	-/±
Сульфированный ПНИ							
соль	+/++	+/+	-/-	+/++	-/++	-/±	-/±
кислота	+/++	+/++	-/-	+/+	+/++	-/±	-/±
Сополимеры							
Сульфированный СПНИ							
соль	-/-	-/-	-/-	+/++	+/++	+/++	+/++
кислота	-/-	-/-	-/-	-/-	+/++	-/-	-/++

* ++ хорошо растворим, + растворим, ± частично растворим; – нерастворим; в числителе – при 20, в знаменателе – при 70°C.



Синтез сульфированного ППИ отличается от обычных высокотемпературных процессов поликонденсации [13, 14] тем, что в нем использован триэтиламин, функции которого заключаются в образовании солей с сернокислотными группами, что определяет лучшую растворимость мономеров и сульфированного ППИ в *m*-крезоле, повышает термостойкость сульфокислотных групп, предотвращая реакции десульфирования, что в свою очередь позволяет проводить процесс при повышенных температурах и синтезировать полимеры с высокими ММ.

Получение сульфированного ППИ в (солевой форме) осуществляли при 180°C в течение 6 ч, реакция протекала гомогенно и приводила к образованию высокомолекулярного ($\eta_{\text{лог}} = 1.55$ дл/г) полимера, растворимого в воде и ряде органических растворителей (таблица).

Перевод сульфированного ППИ из солевой в кислотную форму осуществляли путем обработки его 30%-ной H₂SO₄. При этом был получен полимер с $\eta_{\text{лог}} = 1.1$ дл/г, хорошо растворимый в воде даже при комнатной температуре.

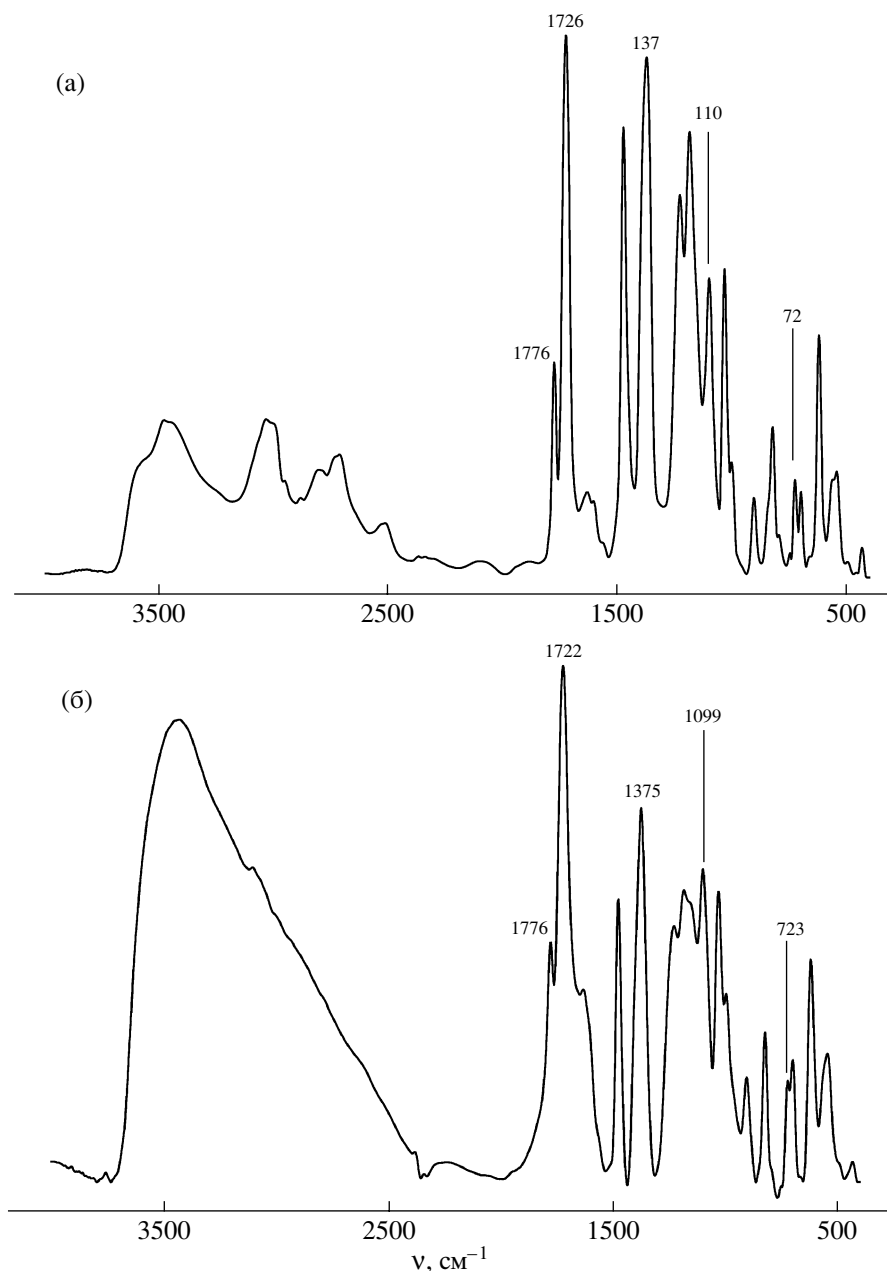


Рис. 1. ИК-спектры сульфированного ППИ в солевой (а) и кислотной (б) формах.

Строение синтезированного сульфированного ППИ было подтверждено данными ИК-спектроскопии. В спектре сульфированного ППИ в солевой форме (рис. 1а) содержатся максимумы поглощения в области 1776 см^{-1} (асимметричные колебания СО имидного цикла), 1722 см^{-1} (асимметричные колебания СО имидного цикла), 1375 см^{-1} (аксиальные колебания С–N–С имидного цикла), 1099 см^{-1} (колебания С–N–С имида),

723 см^{-1} (деформационные колебания имидного цикла) [17–20]. Максимумы поглощения в областях $2250\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ характерны для сульфокислотных групп в их солевой форме.

Практически те же максимумы поглощения присущи и сульфированному ППИ в его кислотной форме (рис. 1б). Основные различия между ИК-спектрами сульфированного ППИ в солевой и кислотной формах проявляются в областях

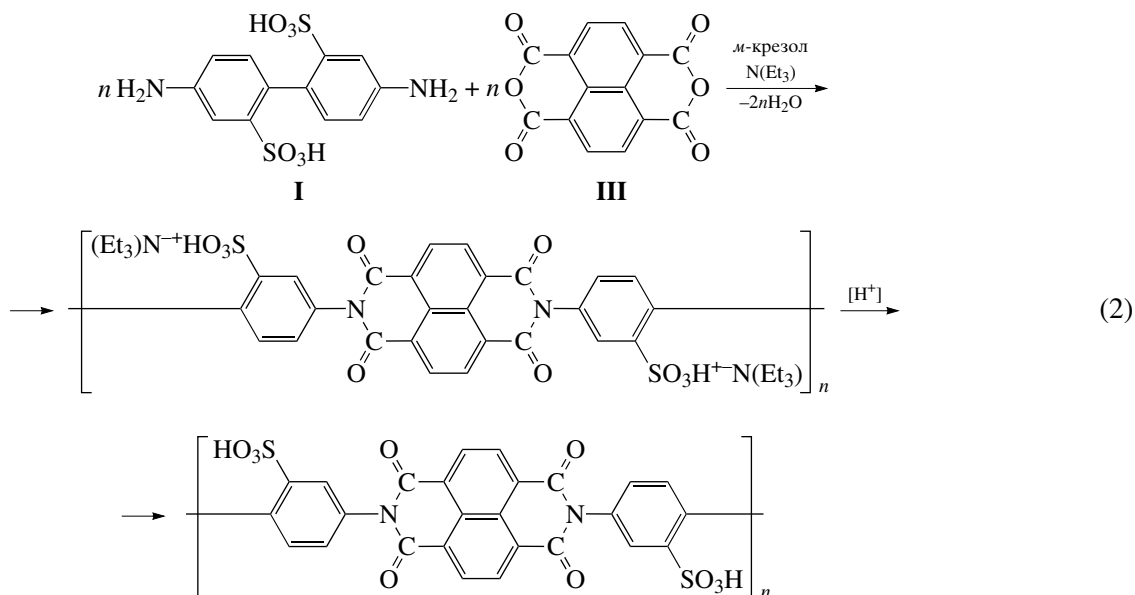
2250–3700 см⁻¹, где для солевой формы имеется ряд максимумов поглощения, а для кислотной формы – один “размытый” пик.

Наблюдение за изменением $\eta_{\text{лог}}$ растворов сульфированного ППИ в ДМСО было осуществлено с целью оценки гидролитической стабильности полимера. Изменение вязкости растворов (0.5 г/дл, 25°C) в течение 240 дней приведено на рис. 2. Как видно, $\eta_{\text{лог}}$ значительно уменьшались во времени, уже после одного месяца старения пленки сульфированного ППИ становились хрупкими, и их нельзя было использовать в качестве мембран.

Низкая гидролитическая стабильность сульфированного ППИ связана с нестабильностью пиромеллитимидных фрагментов [12], характерной для многих полифтальимидов [21]. С целью увеличения гидролитической стабильности рассматриваемых полиимидов была осуществлена замена пиромеллитимидных циклов на более устойчивые к гидролизу нафтилимидные циклы [9, 12, 22].

Сульфированный полинафтилимид

Сульфированный полинафтилимид (**ПНИ**) был получен взаимодействием эквимольных количеств III с I в соответствии со схемой



По аналогии с синтезом сульфированного ППИ получение сульфированного ПНИ осуществляли в среде *m*-крезола с использованием триэтиламина. Пониженная по сравнению с ПМДА реакционная способность соединения III [22] предопределила повышение продолжительности реакции до 24 ч. Реакция синтеза сульфированного ПНИ протекала гомогенно и приводила к образованию высокомолекулярного ($\eta_{\text{лог}} = 2.3$ дл/г) полимера, растворимого в воде и ряде органических растворителей.

Перевод сульфированного ПНИ из солевой формы в кислотную осуществляли путем обработки его 30%-ной H₂SO₄. При этом был получен полимер с $\eta_{\text{лог}} = 1.9$ дл/г, растворимый в воде и ряде органических растворителей даже при комнатной температуре.

Сульфированный ПНИ в солевой и кислотной формах обладал пленкообразующими свойствами.

Строение синтезированного сульфированного ПНИ было подтверждено данными ИК-спектро-

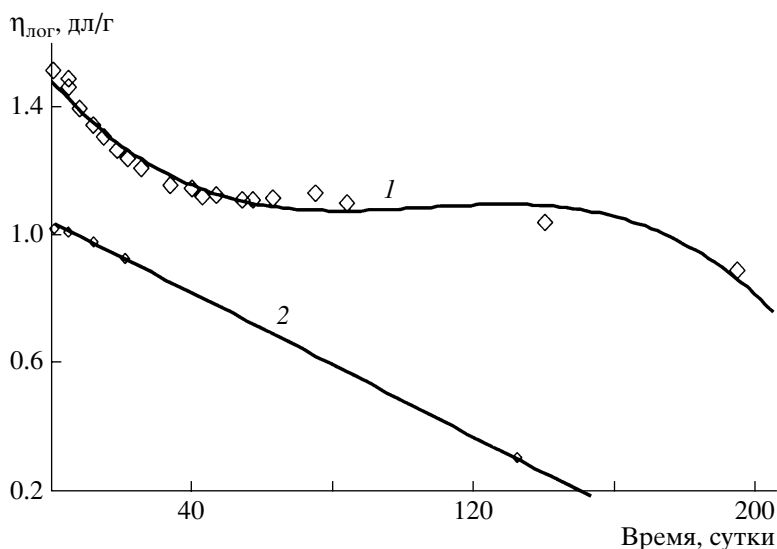


Рис. 2. Изменение логарифмической вязкости растворов сульфированного ППИ в солевой (1) и кислотной (2) формах.

скопии (рис. 3). В спектре солевой формы сульфированного ПНИ содержались максимумы поглощения в областях 1712 см^{-1} (симметричные колебания CO нафтилимидного цикла), 1676 см^{-1} (асимметричные колебания CO нафтилимидного цикла), 1344 см^{-1} (аксиальные колебания C-N-C нафтилимидного цикла), 1093 см^{-1} (колебания C-N-C нафтилимида), 767 см^{-1} (деформационные колебания нафтилимидного цикла) [17–20]. Максимумы поглощения в областях $2250\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ характерны для сульфокислотных групп в их солевой и кислотных формах.

Практически те же максимумы поглощения присущи и сульфированному ПНИ в его кислотной форме (рис. 3б). Основное различие между ИК-спектрами сульфированного ПНИ в солевой и кислотной формах (как и в случае сульфированного ППИ) находится в областях $2250\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, где для солевой формы имеется ряд максимумов поглощения, а для кислотной формы – один “размытый” максимум.

Наблюдение за изменением $\eta_{\text{лог}}$ растворов сульфированных ПНИ в ДМСО было осуществлено с целью оценки гидролитической стабильности сульфированных ПНИ в течение 240 дней (рис. 4). Как видно, $\eta_{\text{лог}}$ сульфированных ПНИ в обеих формах остаются неизменными или даже

несколько увеличиваются на протяжении всего эксперимента. Это свидетельствует о высокой гидролитической стабильности сульфированных ПНИ, что находится в согласии с данными работ [9, 12, 22–24].

Деформационно-прочностные свойства пленок на основе сульфированного ПНИ в кислотной форме существенно превосходят “Nafion-112” (рис. 5) как при комнатной температуре, так и при 120°C .

Термостабильность сульфированного ПНИ изучали с помощью метода ТГА; целью изучения являлось определение температур десульфирования и дегидратации материала, а также его термоокислительной стабильности. Как видно из результатов, приведенных на рис. 6, для сульфированного ПНИ характерна область стабильности от 25 до 200°C ; небольшие потери массы в этой температурной области связаны с удалением воды и остатков растворителя из сульфированного ПНИ. Быстрая потеря массы, наблюдающаяся около 260°C , может быть связана с активным разложением групп SO_3H . Деструкция основной макромолекулярной цепи начинается в районе 500°C . Сравнение термостойкости сульфированного ПНИ и “Nafion” показало (рис. 6), что до 250°C потери массы в этих полимерах сопоставимы; в температурной области $250\text{--}400^\circ\text{C}$ “Nafion” теря-

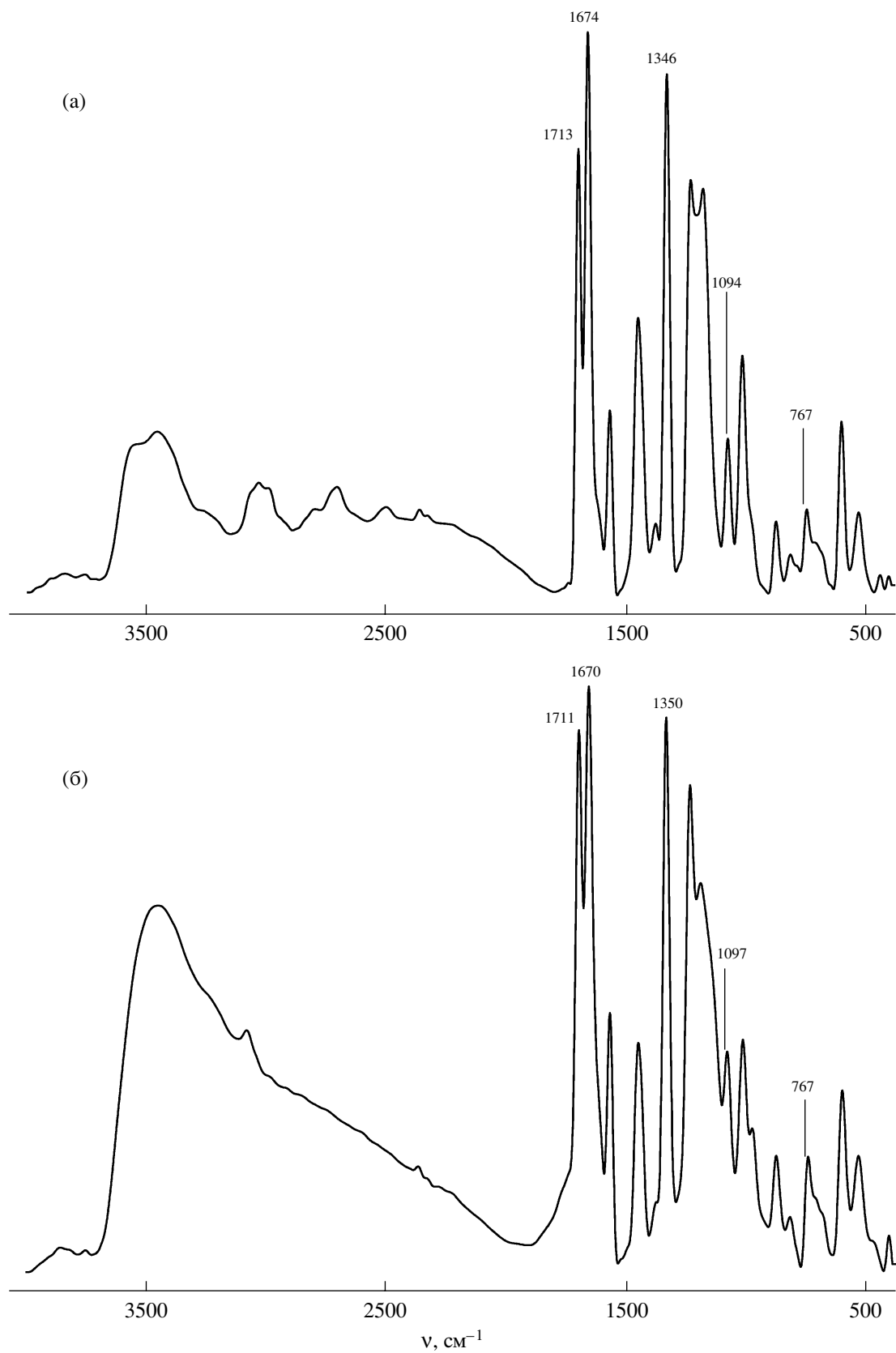


Рис. 3. ИК-спектры сульфированного ПНИ в солевой (а) и кислотной (б) формах.

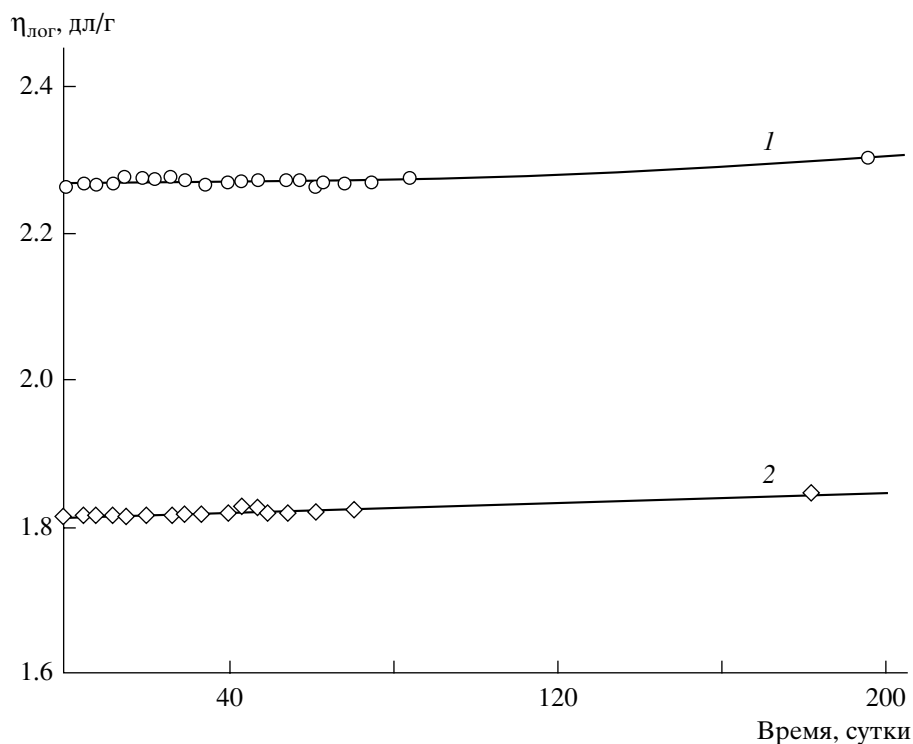


Рис. 4. Изменение логарифмической вязкости растворов сульфированного ПНИ в солевой (1) и кислотной (2) формах.

ет в весе значительно меньше, чем сульфированный ПНИ; при 400°C потери в массе этих продуктов одинаковы, а при более высоких температу-

рах сульфированный ПНИ теряет в массе существенно меньше, чем “Nafion”.

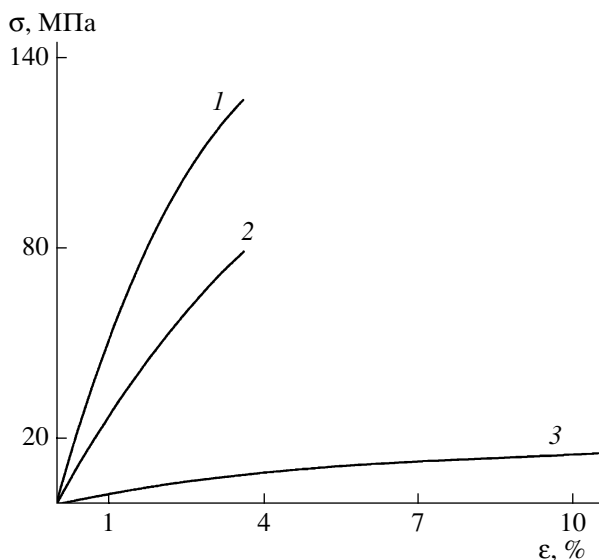
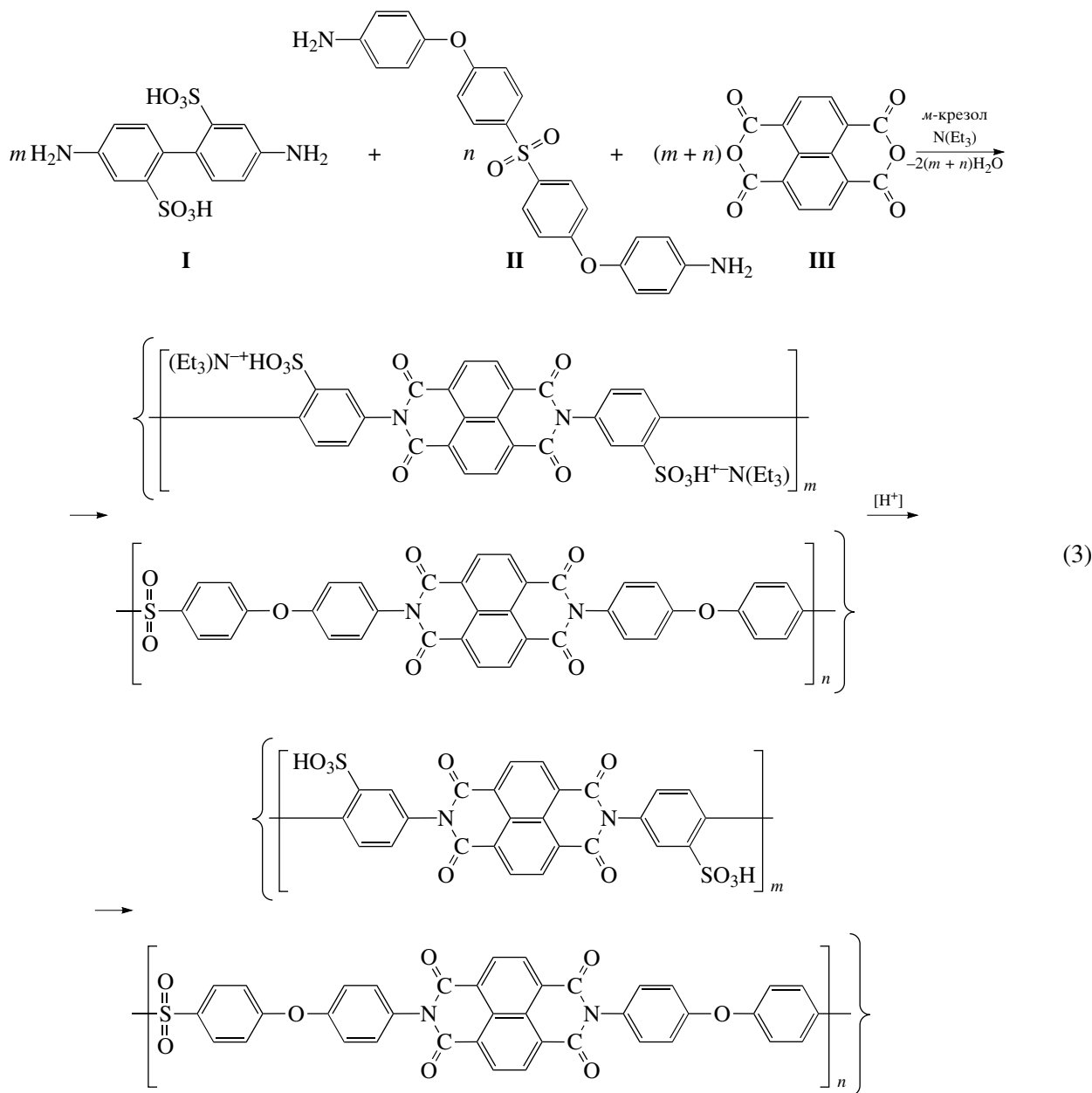


Рис. 5. Кривые растяжения пленок на основе сульфированного ПНИ при 25 (1) и 120°C (2), а также коммерческой мембраны “Nafion-112” при 20°C (3).

Существенные достоинства сульфированных ПНИ, перечисленные выше, сочетаются с весьма серьезным недостатком, а именно – растворимостью полимера в воде, что ограничивает возможность его использования в качестве протонопроводящей мембраны для топливных элементов. С целью преодоления этого недостатка был использован известный подход к модификации свойств сульфированных ПИ – замена части I на нессульфированные диамины и получение таким образом частично сульфированных сополинафтилимидов (СПНИ) [9, 11, 25–32].

Частично сульфированные сополинафтилимиды

Синтез сульфированных СПНИ был осуществлен взаимодействием соединения III со смесью I и II в соответствии со схемой



По аналогии с рассмотренными выше сульфированными ППИ и сульфированными ПНИ, сополиимиды синтезировали в *m*-крезоле с использованием триэтиламина. Реакции, проводимые при 180°C в течение 18 ч, а затем при 190°C в течение 6 ч, протекали гомогенно с образованием высокомолекулярных сульфированных СПНИ ($\eta_{\text{лог}} = 1.55$ дл/г), не растворимых в воде, но растворимых в некоторых протонных и апротонных растворителях (таблица).

ИК-спектр сульфированных СПНИ, содержащий максимумы поглощения в областях 1674,

1348, 1105 и 769 см^{-1} , весьма схож с рассмотренным выше спектром сульфированных ПНИ. В то же время в спектре сульфированных СПНИ содержатся максимумы поглощения в областях 1250 см^{-1} , характерных для $\text{C}_{\text{ар}}\text{-O-C}_{\text{ар}}$ и сульфоновых групп соответственно.

Изучение влияния соотношения *m/n* (схема (3)) на растворимость сульфированных СПНИ показало, что наибольшая величина *m/n*, соответствующая образованию водонерастворимого полимера, составляет 1.5 : 1.0.

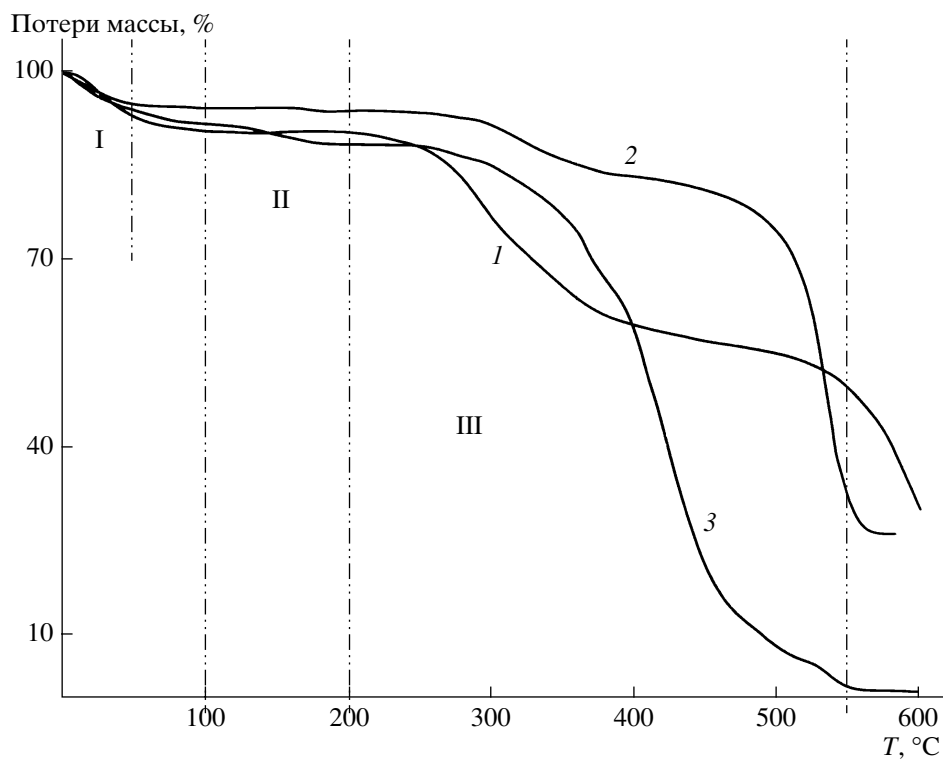


Рис. 6. Кривые ТГА сульфированных ПНИ (1), СПНИ (2), а также мембраны “Nafion” (3). I – потеря воды, II – оптимальная температурная зона, III – десульфуризация.

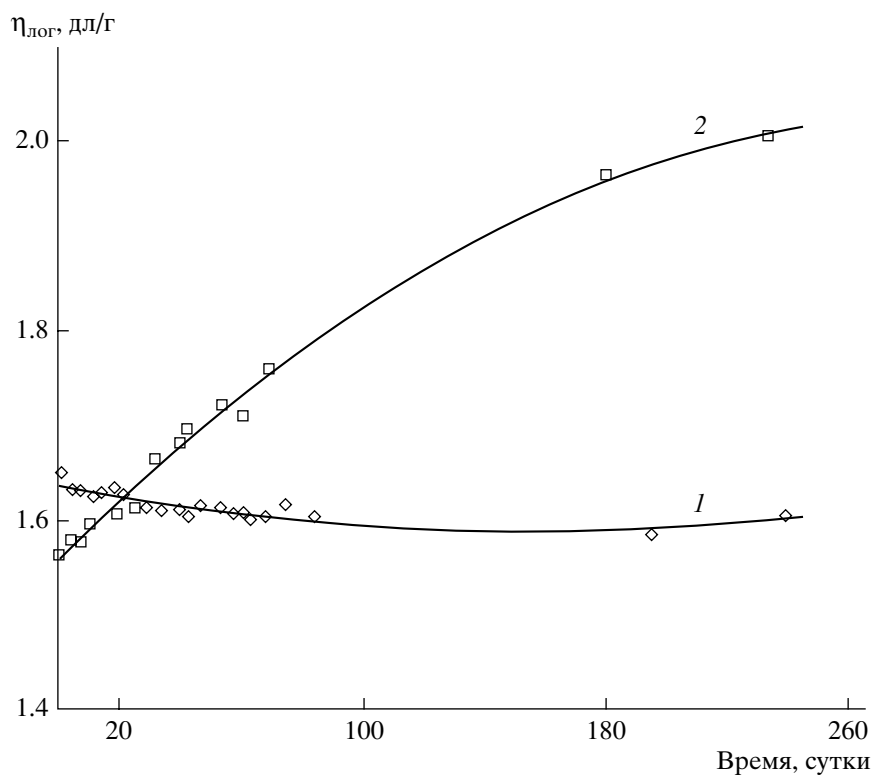


Рис. 7. Изменение логарифмической вязкости растворов сульфированного СПНИ в солевой (1) и кислотной (2) формах.

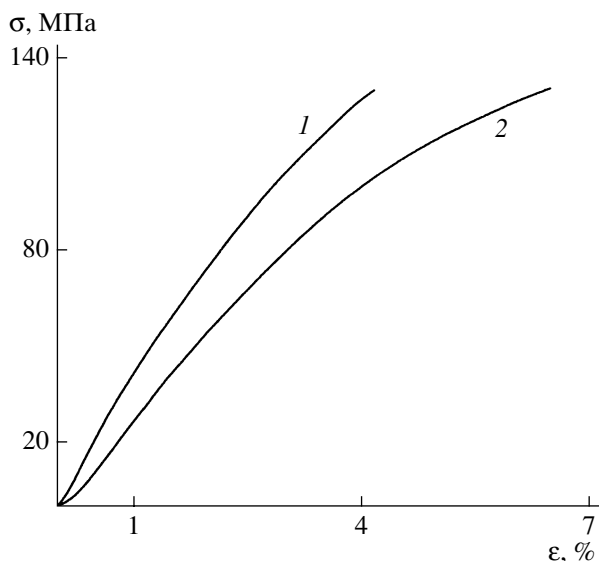


Рис. 8. Кривые растяжения пленок на основе сульфированного СПНИ при 25 (1) и 120°C (2).

Исследование гидролитической стабильности сульфированных СПНИ в солевой и кислотной формах проводили путем изучения временной зависимости $\eta_{\text{лог}}$ растворов этих полимеров в N-тетилпирролидоне (МП) (0.5%-ные растворы при 25°C) (рис. 7). Логарифмические вязкости солевой формы сульфированных СПНИ оставались неизменными в течение 240 дней, тогда как для кислотной формы они даже увеличивались. Этот факт с большой степенью вероятности может быть объяснен трансформацией изоимидных групп в процессе перевода сульфированных СПНИ в кислотную форму и образованием регулярных структур [33, 34]. Кроме того, известно [23], что гидролитическая стабильность имидных циклов прямо зависит от основности используемых диаминов; применение соединения II, содержащего аминогруппы в *para*-положении к электронодонорным простым эфирным связям, положительно влияет на гидролитическую стабильность сульфированных СПНИ.

Сульфированный СПНИ значительно более термостоек, чем сульфированный ПНИ (рис. 6) и “Nafion” в интервале 25–500°C. Начальные потери массы при температуре до 50°C связаны с выделением воды и остатков растворителя. В области 50–250°C наблюдается “плато”, а быстрая потеря массы, начиная с 260°C, относится к активной деструкции групп SO_3H . Потеря массы в области 480°C связана с деструкцией основных

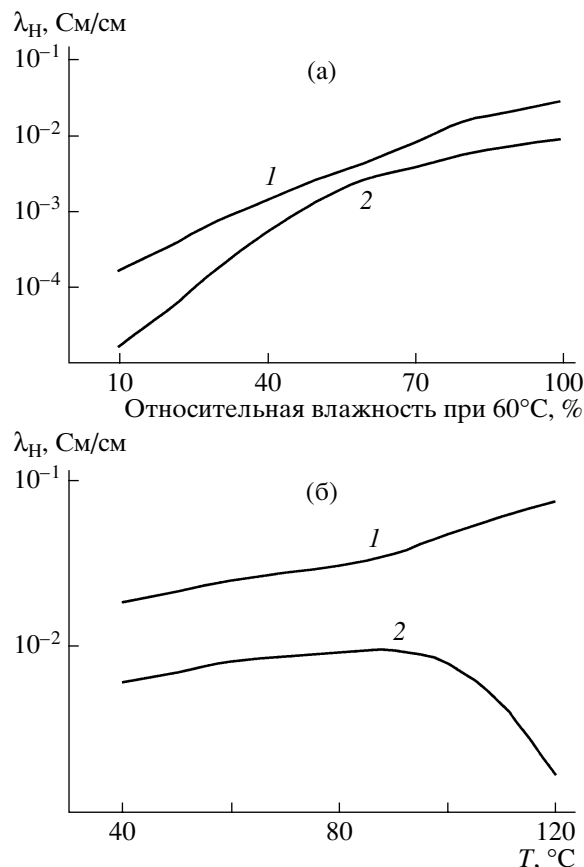


Рис. 9. Зависимость протонной проводимости λ_{H} мембран на основе сульфированного СПНИ (1) и “Nafion-115” (2) от относительной влажности (а) и от температуры при относительной влажности 100% (б).

цепей макромолекул. Отметим, что в этой температурной зоне потеря массы сульфированного СПНИ происходит гораздо быстрее, чем в сульфированном ПНИ, что, вероятно, обусловлено деструкцией полимера по простым эфирным связям и сульфогруппам.

Из растворов сульфированных СПНИ в *m*-крезоле были отлиты пленки, деформационно-прочностные характеристики которых приведены на рис. 8. При комнатной температуре модуль эластичности пленок составляет 4.3 ГПа, разрывная прочность 129.5 МПа, а разрывное удлинение 5%; при 120°C эти величины составляют 3.2 ГПа, 129.7 МПа и 6.5% соответственно. Повышенная эластичность пленок сульфированных СПНИ может быть связана с наличием в них “шарнирных” групп.

Протонную проводимость мембран на основе кислотной формы сульфированных СПНИ изучали методом импеданс-спектроскопии. В результате проведенных исследований были определены зависимости протонной проводимости мембраны от относительной влажности при 60°C (рис. 9а) и от температуры при 100%-ном увлажнении (рис. 9б). Обе зависимости соответствуют имеющимся данным [30, 35], а именно: протонная проводимость возрастает с повышением относительной влажности и (в известных пределах) с повышением температуры. Согласно рис. 9а, мембрана на основе сульфированного СПНИ имеет лучшую протонную проводимость, чем мембрана из коммерческого “Nafion-115” при одинаковой относительной влажности. Данный факт, возможно, связан с различиями в надмолекулярной структуре сульфированного СПНИ и “Nafion-115” и лучшим влагопоглощением сульфированного СПНИ при аналогичном уровне увлажнения.

Мембрана на основе сульфированного СПНИ демонстрирует протонную проводимость на ~35% большую, чем “Nafion-115” при одинаковых температурах (рис. 9б), и, что, особенно важно, высокую протонную проводимость даже выше 100°C, тогда как протонная проводимость мембраны из “Nafion-115” начинает значительно уменьшаться при 90°C. Возможно, этот факт обусловлен меньшей гидрофобностью ароматического полинафтилимиды по сравнению с перфторированной структурой “Nafion-115” и более высоким сохранением воды в сульфированном СПНИ при повышенных температурах.

Таким образом, наблюдаемый уровень протонной проводимости сульфированных СПНИ является, согласно работе [36], достаточным для создания на их основе мембранно-электродных сборок с высокой мощностью и малыми размерами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Costamanga P., Srinivasan S.* // J. Power Sources. 2001. V. 102. P. 242.
2. *Whittingham M.S., Savinell R.F., Zawodzinski T.* // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 42.
3. *Mauritz K.A., Moore R.D.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4535.
4. *Русанов А.Л., Лухачев Д.Ю., Мюллен К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 9. С. 862.
5. *Rusanov A.L., Likhachev D.Yu., Kostoglodov P.V., Müllen K., Klapper M.* // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 179. P. 83.
6. *Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla D.R., McGrath J.E.* // Chem. Revs. 2004. V. 104. № 10. P. 4587.
7. *Gunduz N., McGrath J.E.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2000. V. 41. № 1. P. 31.
8. *Woo Y., Oh S.Y., Kang Y.S., Jung B.* // J. Membr. Sci. 2003. V. 220. P. 31.
9. *Genies C., Mercier R., Sillion B., Cornet N., Gebel G., Pineri M.* // Polymer. 2001. V. 42. № 2. P. 359.
10. *Gunduz N., McGrath J.E.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2000. V. 41. № 1. P. 1565.
11. *Kim H.-J., Litt M.* // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2001. V. 42. № 2. P. 486.
12. *Genies C., Mercier R., Sillion B., Petriand R., Cornet N., Gebel G., Pineri M.* // Polymer. 2001. V. 42. № 12. P. 5097.
13. *Sroog C.E.* // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
14. *Rusanov A.L., Elshina L.B., Bulycheva E.G., Müllen K.* // Polym. Yearbook. 2003. V. 18. P. 7.
15. *Deng Z.D., Mauritz K.A.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 10. P. 2739.
16. *Pissis P., Kyritsis A., Gallego Ferrer G., Monléon Pradas M., Gómez Ribelles J.L.* Water in Hydrogels Studied by Dielectric, Thermal and Water Sorption/Diffusion Techniques. Springer Netherlands: Subsurface Sensing Technologies and Applications, 2000. V. 1. № 4.
17. *Ishida H., Wellinchoff S.T., Baer E., Koenig J.L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 826.
18. *Ishida H., Huang M.T.* // Spectrochim. Acta. A. 1995. V. 51. № 3. P. 319.
19. *Kardash I.Ye., Likhachev D.Yu., Krotovich M.B., Kozlova N.V., Zhuravleva I.L., Bogachev Yu.S., Pravednikov A.N.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 29. № 7. P. 1364.
20. *Snyder R.W., Thomson B., Bartges B., Czerniawski D., Painter P.C.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 11. P. 4166.
21. *Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Комарова Л.Г., Пригожина М.П., Сазанов Ю.Н., Русанов А.Л., Лавренко П.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 525.

22. Rusanov A.L. // *Adv. Polym. Sci.* 1994. V. 111. P. 115.
23. Yin Y., Suto Y., Sakabe T., Chan S., Hayashi S., Mishima T., Yamado O., Tanaka K., Kita H., Okamoto K.-I. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 3. P. 1189.
24. Окатова О.В., Ульянова Н.Н., Булычева Е.Г., Елшина Л.Б., Русанов А.Л., Лавренко П.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 6. С. 1065.
25. Timofeeva G.I., Ponomarev I.I., Khokhlov A.R., Mercier R., Sillion B. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 106. P. 345.
26. Zhong Y., Litt M., Savinell R.F., Wainright J.S., Vendramin // *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 2000. V. 41. № 2. P. 1561.
27. Fang J., Guo X., Harada S., Watari T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 24. P. 9022.
28. Miyatake K., Zhou H., Uchida H., Watanabe M. // *Chem. Commun.* 2003. № 3. P. 368.
29. Miyatake K., Asano N., Watanabe M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 24. P. 3901.
30. Miyatake K., Zhou H., Uchida H., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 13. P. 4956.
31. Miyatake K., Zhou H., Matsuo T., Uchida H., Watanabe M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 13. P. 4961.
32. Lee C., Sundar S., Kwok J., Han H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 14. P. 3612.
33. Котон М. М., Сазанов Ю. Н., Шибяев Л. А. // *Докл. АН СССР.* 1975. Т. 224. № 3. С. 597.
34. Sroog C.E., Endrey A.L., Abramo S.V., Berr C.E., Edwards W.M., Olivier K.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1965. V. 3. № 4. P. 1373.
35. Zhong Y., Litt M., Jang H., Savinell R.F., Wainright J.S. // *Proc. 5 Eur. Technical Symp. on Polyimides and other High Performance Polymers.* Montpellier, France, 1999. P. 268.
36. Духин С.С., Шолов В.Н. *Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах.* Киев: Наукова думка, 1972.

Sulfonated Poly(pyromellitimides) and Poly(naphthylimides)

S. Araujo^a, D. Yu. Likhachev^a, A. L. Rusanov^b,
N. M. Belomoina^b, P. V. Kostoglodov^c, and E. A. Fomin^c

^a *Institute of Materials Research, National Autonomous University of Mexico,
University City, Mexico, D.F. 04510 Mexico*

^b *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^c *OOO United Research and Development Centre,
Leninskii pr. 55/1, str. 2, Moscow, 119333 Russia*

e-mail: likhach@servidor.unam.mx

Abstract—A comparative synthesis of poly(imides) based on benzidine-2,2'-disulfonic acid and dianhydrides of pyromellitic and naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acids via the high-temperature polycondensation in *m*-cresol in the presence of triethylamine has been performed for the purpose of designing proton-exchange membranes for fuel cells. The polymers are shown to be water-soluble with poly(naphthylimide) showing by a much higher hydrolytic stability than poly(pyromellitimide). To render poly(naphthylimide) insoluble in water, copoly(naphthylimide) has been synthesized using 4,4'-bis(4-aminophenoxy)diphenyl sulfone as a comonomer. Copoly(naphthylimides) combine solubility in organic solvents with insolubility in water. These polymers demonstrate high viscosity characteristics and excellent film-forming behavior. They combine excellent thermal stability and hydrolytic resistance with proton conductivity, which is higher than the proton conductivity of Nafion commercial membranes in wide temperature and relative conductivity ranges.

УДК 541.64:537.3:547.979

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗАПОРФИНОВЫЕ МАКРОЦИКЛЫ¹

© 2008 г. **А. А. Дулов**, **Ю. А. Кокшаров***, **Л. А. Абрамова****, **А. И. Шерле*****

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 47

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 25.04.2007 г.

Принята в печать 10.12.2007 г.

Для закономерно изменяющихся рядов безметаллических полимеров с азапорфиновыми макроциклами проведено сопоставление электрических и магнитных характеристик со структурными параметрами макромолекулы, такими как размеры макромолекулы, протяженность областей сопряжения, концентрация свободных периферийных групп CN. Показано, что массив изученных полимеров в общем подчиняется среднестатистической закономерности, характерной для органических полупроводников: с повышением ММ и соответствующим удлинением цепи сопряжения в макромолекуле увеличивается электропроводность и сужается сигнал ЭПР. Для обнаруженных случаев аномального падения электропроводности с ростом ММ удалось однозначно доказать, какая из двух возможных причин указанной аномалии (нарушение цепи непрерывного π -сопряжения в макромолекуле или возникновение межмолекулярных барьеров) реализуется в каждой конкретной серии таких полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Уже на начальных этапах исследования органических полупроводников были обнаружены особенности их электрических и магнитных свойств и выявлена связь этих характеристик со степенью сопряжения ненасыщенных связей в молекуле и со способом упаковки молекул в твердом теле [1]. Однако во многих случаях при изучении зависимости электрических и магнитных параметров от структуры молекул с сопряженными связями и от эффективности межмолекулярных контактов наблюдался большой разброс получаемых данных. Одна из основных причин такого разброса обусловлена методами их приготовления. Полимеры с системой сопряженных π -связей, как правило, не растворимы в органических растворителях, что сильно осложняет очистку продуктов и приводит к плохой воспроизводи-

сти синтеза. Трудно контролируемая гетерогенность объектов не позволяет однозначно связать измеряемые электрические и магнитные характеристики с особенностями строения макромолекул.

Разработка метода получения полиазапорфиновых соединений, обеспечивающего выделение достаточно узких фракций продукта [2, 3], дала возможность достоверно проследить изменения электрических [4] и магнитных [5] характеристик этих объектов в зависимости от ММ и протяженности сопряжения в макромолекуле. Было показано, что с повышением ММ, как правило, возрастает электропроводность и уменьшается ширина сигнала ЭПР, что свидетельствует об увеличении области сопряжения в макромолекуле. Однако в ряде случаев обнаруживалось аномальное снижение электропроводности при повышении ММ. Это можно было объяснить либо нарушениями непрерывной цепи сопряжения в макромолекуле, либо возникновением межмолекулярных барьеров [4]. Но, располагая только

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32481).

E-mail: ais@polymer.chph.ras.ru (Шерле Алла Ильинична).

электрическими характеристиками полимеров, измеренными на постоянном токе, не позволяющими разграничить вклад внутримолекулярных электронных переносов (степень π -делокализации в цепи сопряжения) и межмолекулярных переходов электронов (высота межмолекулярных потенциальных барьеров) в общий процесс токопереноса, мы не смогли тогда сделать выбор между двумя указанными причинами аномального поведения некоторых наших объектов. В то же время, исследуя электронные свойства полимеров только методом ЭПР [5], характеризующим степень делокализации π -электронов в цепи сопряжения внутри макромолекулы, нельзя судить о наличии или отсутствии межмолекулярных барьеров. Задача описания целостного процесса токопереноса в изученных системах решалась в настоящей работе.

На примере полимеров с непрерывной цепью сопряжения – безметаллических олиго- и полифталоцианинов (**ОФЦ** и **ПФЦ**), а также полимеров, в которых цепь сопряжения нарушена за счет внедрения между азапорфиновыми макроциклами цепочек с насыщенными связями, сопоставлены электрические и магнитные характеристики объектов с такими структурными параметрами макромолекулы, как размеры макромолекулы, длина непрерывной цепи сопряжения, содержание свободных периферийных групп CN. На основании полученных результатов установлена природа наблюдаемых изменений электропроводности и сделан вывод о характере электронных взаимодействий для каждой серии объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и анализа объектов

Объектами исследования служили безметаллические полимеры двух типов: полимеры с непрерывной цепью сопряжения (**ОФЦ** и **ПФЦ**) и полимеры, макромолекула которых состоит из азапорфиновых макроциклов, разделенных цепочкой из насыщенных связей – сополимеры тетранитрила пиромеллитовой кислоты (**ТНПК**) с мочевиной. Для сравнения некоторых характеристик использовали также безметаллический фталоцианин (**ФЦ**) фирмы “Acros”.

Исследуемые в работе олиго- и полифталоцианины получали реакцией полициклотетрамеризации ТНПК двумя методами. По первому методу

реакцию проводили в массе мономера в ампулах, предварительно откачанных до 10^{-3} мм рт. ст., при 275–350°C в присутствии 3 или 5 мол. % мочевины или воды как инициатора полимеризации в течение 5, 7, 9, 10 и 30 ч; по второму – процесс осуществляли в растворе мономера в присутствии 0–3 мол. % мочевины или воды. В качестве растворителей использовали нитробензол, 1,5-пентандиол, тетраэтиленгликоль, тетраметилмочевину. Температуру реакции варьировали от 140 до 210°C. Продолжительность реакции 5–30 ч.

Во всех случаях в отличие от обычно используемых методов проводили разделение полученных продуктов на фракции, растворимые в органических растворителях: в ацетоне (**ОФЦ-1**), в ДМФА (**ОФЦ-2**) и не растворимые в этих растворителях (**ПФЦ**). Иногда проводили дополнительную очистку **ОФЦ-1** путем переосаждения выделенной из ацетона фракции из ДМФА в CCl_4 (**ОФЦ-1Д**).

Подробности выделения этих фракций описаны в работах [2, 3] и приведены на схеме.

Предполагаемая структура макромолекулы **ОФЦ** и **ПФЦ** и природа периферийных групп обсуждены в работах [3, 6].

Для выяснения влияния ММ на электрические свойства продуктов проводили ступенчатую обработку **ОФЦ-2** кипящим ДМФА в течение 7, 20, 30, 170 и 240 ч, а затем каждую фракцию обычным способом высаждали в CCl_4 .

Сополимеры получали при совместной полимеризации ТНПК с мочевиной в растворе нитробензола при 150°C в течение 10 ч при соотношении сомономеров от 1 : 1 до 1 : 4 и 1 : 8. Выделение продуктов проводили так же, как и в случае гомополимеризации ТНПК.

Все полученные соединения были идентифицированы с помощью ИК- и электронных спектров [2, 3].

Характеристическую вязкость η полимеров измеряли в концентрированной H_2SO_4 с помощью вискозиметра Уббеллоде при 25.3°C.

Количество свободных периферийных групп CN оценивали по коэффициенту интегральной интенсивности A_{CN} полосы 2230 cm^{-1} в ИК-спектрах.

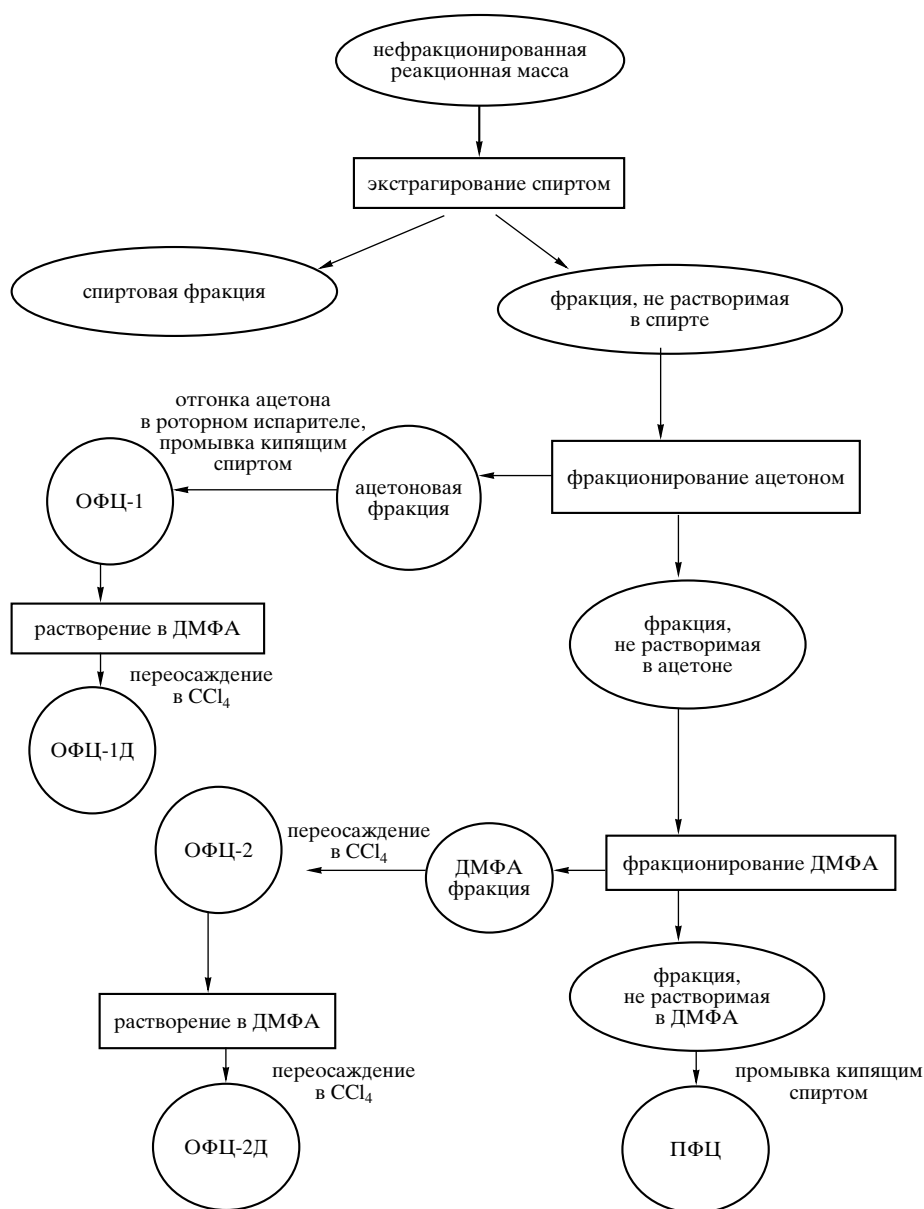


Схема.

ММ олигомеров измеряли на осмометре фирмы “Knauer” в ДМФА при 95,5°C с использованием в качестве стандарта ПЭГ 1000.

Характеристики некоторых соединений приведены в табл. 1.

Методика измерения электропроводности

Электропроводность измеряли на постоянном токе с использованием стандартных мегомметров – тераомметров в вакууме 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. для образцов в форме таблеток, спрессованных из

синтезированных порошкообразных продуктов под давлением 50–80 МПа. Для обеспечения омических контактов с электродами торцы таблеток покрывали слоем графита (с помощью мягкого карандаша или аквадага). Измерения проводили по методике, позволяющей получить термовакуумные кривые электропроводности [7]. Разброс вычисляемых значений удельной электропроводности (См/см) не превышал одного порядка величины σ . Метод термовакуумных кривых электропроводности дает возможность выявить собственные электрические характеристики объектов. Как показывают теоретические исследо-

Таблица 1. Характеристики некоторых исследуемых соединений

Образец	Соединение	η , мл/г	M	A_{CN} , отн. ед.	σ_{200} , См/см	ΔH , Э	Условия получения*
1	ФЦ		514	0	1.6×10^{-9}	6.5	
2	ОФЦ-2**	6.5		3.7	3.2×10^{-5}	2.0	5–10–330
3	ПФЦ**	8.6		1.6	6.3×10^{-4}	1.7	5–10–330
4	ОФЦ-2	7.5		3.6	8.3×10^{-6}	3.54	5–10–330
5	ПФЦ	8.6		1.6	1.3×10^{-4}	1.73	5–10–330
6	ОФЦ-1Д		1350	2.3	3.2×10^{-7}	3.09	5–7–305
7	ПФЦ	7		1.3	7.9×10^{-6}		5–7–305
8	ОФЦ-1Д			2.1	6.3×10^{-5}	2.82	5–10–305
9	ОФЦ-1	6.2	750	2.9	2.5×10^{-4}	2.5	5–7–280
10	ОФЦ-2		1300	2.6	2×10^{-4}	2.2	5–7–280
11	ПФЦ	8.5		1.6	7.9×10^{-7}	1.7	5–7–280
12	ОФЦ-2			4.2	1.6×10^{-4}	3.01	3–9–290
13	ПФЦ			1.7	1.3×10^{-6}	2.03	3–9–290
14	Сополимер-1		660	0.96	1×10^{-7}	3.07	1/4–10–150
15	Сополимер-2		1100	1.02	6.3×10^{-11}	4.73	1/8–10–150

* Первая цифра – количество инициатора (мочевина) (мол. %), вторая – продолжительность реакции (ч), третья – температура реакции (°С); для сополимеров 1 и 2 первые две цифры – соотношение введенных в реакцию сомономеров ТНПК : мочевина.

** Образцы получены из коммерческого мономера фирмы “Acros”.

вания (см. ссылки в работе [7]), эти характеристики содержатся в величинах электропроводности, измеряемых на постоянном токе для дисперсных объектов, однако зачастую они вуалируются межгранулярными контактными сопротивлениями. Использованный в этой работе метод минимизирует вклад контактных сопротивлений в электрические характеристики объекта, поскольку он характеризует объект не по какому-то одному значению σ , а по термовакуумной кривой, выявляющей индивидуальную зависимость σ каждого вещества от температуры прогрева в вакууме в достаточно широком температурном диапазоне.

Для характеристики объектов и сопоставления их электрических свойств в настоящей работе на графиках приводятся значения, полученные при 200°С. Термообработка при такой температуре обеспечивает десорбцию основной массы примесных адсорбентов, но еще не вызывает термодеструкции синтезированных молекул.

Методика измерений сигналов ЭПР

Спектры ЭПР записывали на спектрометре X-диапазона “Varian E-4”. Спектр ЭПР во всех случаях представлял собой одиночную линию с $g \approx 2.00$. Ширину ΔH и амплитуду A резонансных линий определяли по методу “peak-to-peak”. Так как форма линии ЭПР близка к лоренцевой, для оценки интенсивности сигнала использовали формулу $I = A\Delta H^2$. В процессе экспериментов образец медленно (~1 град/мин) нагревали, после стабилизации температуры спектры ЭПР записывали с интервалом 5–10 мин. Если заметного изменения сигнала не происходило, образец нагревали до более высокой температуры. Если же сигнал ЭПР начинал зависеть от времени, температуру стабилизировали и проводили измерения спектров через 5–10 мин до тех пор, пока ΔH и A не переставали меняться. Затем образец вновь нагревали, и описанная процедура повторялась. Погрешность измерения величин ΔH , характеризующих степень π -сопряжения в макромолекуле,

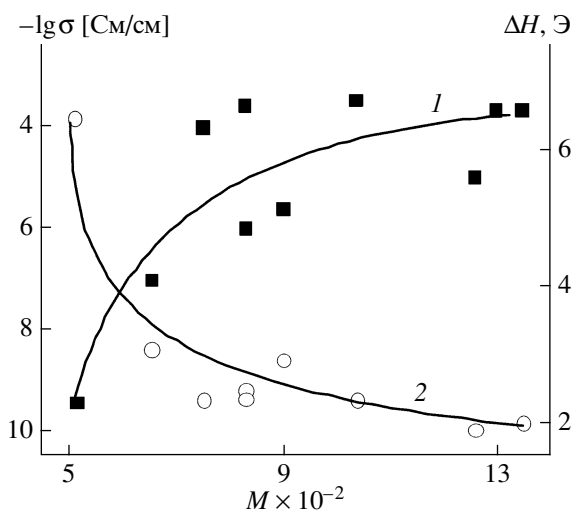


Рис. 1. Влияние молекулярной массы M на электропроводность (1) и ширину сигнала ЭПР (2) для ряда образцов ОФЦ, полученных в разных условиях.

составляла ± 0.1 Э. Подробно методика измерения спектров ЭПР в безметаллических олиго- и полифталоцианинах описана в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных данных показывает, что между величинами электропроводности, ширины сигнала ЭПР и значением ММ существуют достаточно хорошо выраженные корреляции.

На рис. 1 представлены данные по электропроводности и ширине сигнала ЭПР для ОФЦ-1, ОФЦ-1Д и ОФЦ-2, полученных в разных условиях, в сопоставлении с данными для ФЦ, молекула которого наиболее близка по структуре к мономерному звену ПФЦ (точки, соответствующие $M = 514$). Из рисунка следует, что с ростом ММ в целом увеличивается проводимость (кривая 1) и сужается сигнал ЭПР (кривая 2). Такая закономерность соответствует сделанному ранее [4, 5] заключению о том, что с повышением ММ возрастает протяженность сопряжения в макромолекуле, и в результате этого облегчаются как внутримолекулярные, так и межмолекулярные электронные переносы.

Обратим внимание на то, что проявление описанных выше зависимостей электрических свойств от внутреннего строения макромолекул возможно только в том случае, если процесс электропроводности в массе вещества не лимити-

руется межмолекулярными барьерами [1, 7]. Следовательно, в большинстве изученных полимеров межмолекулярные контакты достаточно многочисленны и эффективны для обеспечения токопереноса (хотя весьма широкий разброс данных, наблюдаемый для кривой 1 на рис. 1, может быть в значительной мере обусловлен как раз тем, что межмолекулярные барьеры в какой-то степени все-таки возникают и вваливают общую закономерность).

Как ранее было показано на примере большого числа полимеров, например полиенов, полиазофениленов, полиаценафтиленов и т.д. (работа [1] и ссылки в ней), природа концевых групп существенно влияет на проводимость. Некоторые группы (например, CN, NH₂) способствуют токопереносу в объеме твердого тела, тогда как другие (например, COOH), наоборот, затрудняют контакты и процесс токопереноса.

Это приобретает особое значение в случае рассматриваемых полимеров, в которых свободные периферийные группы находятся не только на концах макромолекулы, но и обрамляют ее. Изучение структуры соединений показало, что при полициклотетрамеризации ТНПК не все нитрильные группы участвуют в реакции, часть из них остается на периферии образующихся макромолекул, косвенно отражая их размеры. При последующей обработке кипящими органическими растворителями может происходить незначительное омыление продуктов с переходом некоторой части свободных групп CN в амидные, имидные, карбоксильные группы [3]. Содержание таких групп в исследуемых соединениях незначительно и связано исключительно с выбранными условиями обработки. Поэтому в настоящей работе учитывается влияние только свободных групп CN.

Рассмотрим детально роль периферийных нитрильных групп в осуществлении межмолекулярных контактов.

На рис. 2 показано изменение содержания групп CN в зависимости от усредненного числа азапорфиновых звеньев в цепи макромолекулы n . Это число рассчитано из экспериментальных данных, полученных при определении молекулярной массы ОФЦ. В случае нерастворимых ПФЦ проведенное сравнение величин вязкости η для ОФЦ и ПФЦ показало, что макромолекула полимера

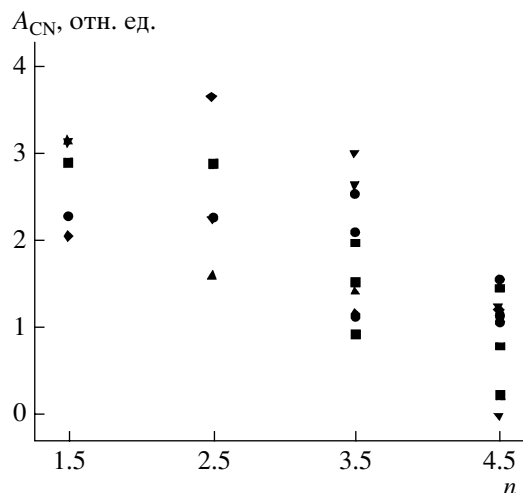


Рис. 2. Изменение коэффициента интегральной интенсивности полосы 2230 см^{-1} A_{CN} свободных периферийных групп CN в ряду ОФЦ-1–ОФЦ-1Д–ОФЦ-2–ПФЦ для образцов, полученных в разных условиях (разные точки).

содержит более четырех звеньев, поэтому принято условное число звеньев, равное 4.5. На рисунке видно, что независимо от способа получения наблюдается значительное снижение величины A_{CN} (характеризующей концентрацию групп CN) при переходе от ОФЦ-1 и ОФЦ-2 к ПФЦ.

Можно считать, что именно контакты между периферийными группами CN разных молекул оказывают определяющее влияние на характер межмолекулярных электронных переносов, т.е. на высоту межмолекулярных барьеров. Тогда следует ожидать корреляции между электропроводностью и концентрацией групп CN в макромолекуле. Но чтобы такая корреляция возникла, концентрация групп CN должна быть ни слишком высокой (чтобы именно она, а не степень делокализации π -электронов в цепи сопряжения макромолекулы лимитировала токоперенос в системе), ни слишком низкой (чтобы электропроводность из полупроводникового диапазона не упала до трудно измеримых значений, характерных для изоляторов – порядка 10^{-12} См/см и ниже).

Представленная на рис. 3 зависимость электропроводности от величины A_{CN} , т.е. от количества свободных групп CN (кривая 1) для серии образцов ОФЦ-2 подтверждает влияние этих групп на процесс токопереноса: электропроводность исследуемых соединений в целом возрастает с увеличением A_{CN} . В то же время для ширины сиг-

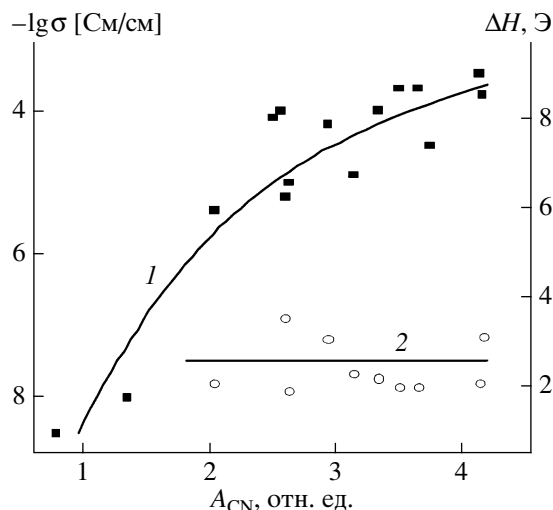


Рис. 3. Влияние количества свободных периферийных групп CN на электропроводность (1) и ширину сигнала ЭПР (2) для ряда образцов ОФЦ-2, полученных в разных условиях.

нала ЭПР (кривая 2), которая, как известно, определяется длиной непрерывного сопряжения внутри макромолекулы и не зависит от межмолекулярных контактов, такой корреляции, как и следовало ожидать, нет.

Рассмотрим более детально конкретные примеры взаимосвязанных изменений электрических и магнитных свойств в зависимости от раз-

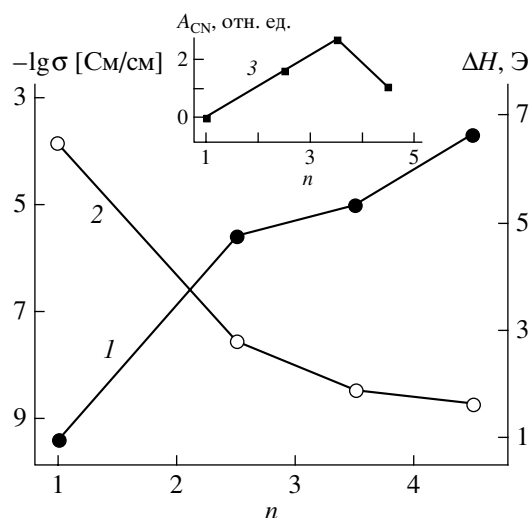


Рис. 4. Влияние размеров макромолекулы на электропроводность (1), ширину сигнала ЭПР (2) и количество групп CN (3) для серии образцов, полученных при полициклотетрамеризации ТНПК при 305°C в течение 10 ч.

Таблица 2. Влияние ММ макромолекул на физико-химические характеристики ОФЦ-2

<i>M</i>	σ_{200} , См/см	ΔH , Э	A_{CN} , отн. ед.	Условия синтеза*	Время фракционирования, ч
1350	2×10^{-4}	2.01	3.7	5–7–305	30
900	4×10^{-6}	2.93	1.5	5–7–305	238
1260	1×10^{-5}	1.91	2.6	5–10–305	7
830	1×10^{-6}	2.37	2.7	5–10–305	168

* Первая цифра – количество инициатора (мочевины) (мол. %), вторая – продолжительность реакции (ч), третья – температура реакции (°С).

меров макромолекулы и содержания в ней свободных периферийных групп CN.

Для большинства серий изученных образцов наблюдается согласованность изменений электропроводности и ширины сигнала ЭПР с изменением размеров молекул. Из табл. 1 следует, что молекулярная масса у ОФЦ-2, как правило, больше, чем у ОФЦ-1, а характеристическая вязкость у ПФЦ выше, чем у ОФЦ-2. Это свидетельствует о более высоком значении молекулярной массы ПФЦ по сравнению с ОФЦ-2 (образцы 2–5).

На рис. 4 приведены данные для серии образцов, полученных при полициклотетрамеризации ТНПК при 305°С в течение 10 ч. Видно, что переход от ОФЦ-1 и ОФЦ-2 к ПФЦ, сопровождаю-

щийся увеличением размеров молекул, приводит к росту проводимости (кривая 1). Ранее было показано [5], и кривая 2 это еще раз подтверждает, что в рассматриваемом ряду уменьшается ширина сигнала ЭПР. Иными словами, в ряду ОФЦ-1–ОФЦ-2–ПФЦ имеет место увеличение непрерывной цепи сопряжения, и как следствие – рост проводимости. При этом уменьшение концентрации групп CN для нерастворимой фракции (правая часть кривой 3) не ведет к падению электропроводности (правая часть кривой 1), т.е. концентрация групп CN остается достаточно высокой, чтобы межмолекулярные барьеры не нарушали токоперенос в массе продукта.

Аналогичные результаты получены и для других серий образцов. Как было показано в работе [4], с увеличением времени полициклотетрамеризации ТНПК растет цепь сопряжения в получаемых ОФЦ и ПФЦ, что отражается на электрических и магнитных свойствах. Например, для ОФЦ-1Д (образцы 6 и 8 в табл. 1) увеличение времени синтеза с 7 до 10 ч приводит к возрастанию проводимости с 3.2×10^{-7} до 6.3×10^{-5} См/см и уменьшению ширины сигнала ЭПР с 3.09 до 2.82 Э соответственно.

В тех случаях, когда происходит уменьшение ММ (например, вследствие деградации структуры), также наблюдается согласованное изменение электрических и магнитных свойств. В табл. 2 представлены данные изучения влияния времени фракционирования для двух пар образцов ОФЦ-2. Видно, что с увеличением времени фракционирования заметно уменьшается молекулярная масса ОФЦ, а значит, и длина цепи сопряжения, что подтверждается существенным уширением сигнала ЭПР и падением проводимости. При этом количество свободных периферийных групп CN

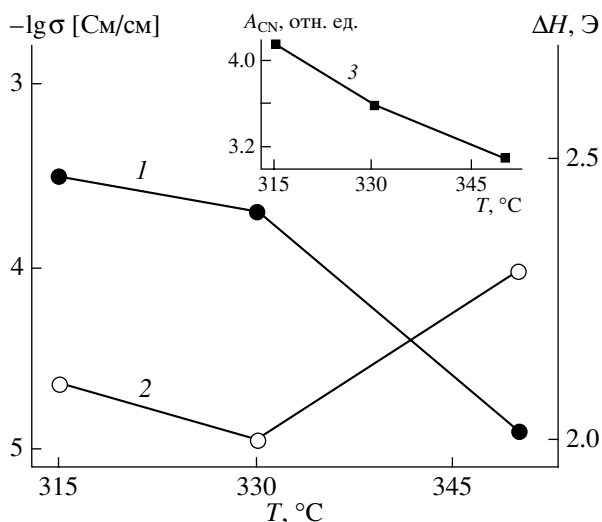


Рис. 5. Влияние температуры синтеза на электропроводность (1), ширину линии ЭПР (2) и количество свободных групп CN (3) для образцов ОФЦ-2, синтезированных в массе ТНПК в течение 10 ч в присутствии 5 мол. % мочевины.

не влияет на проводимость, т.е. не лимитирует процесс токопереноса.

Другим примером согласованного изменения электрических и магнитных характеристик при деградации структуры служит серия образцов ОФЦ-2, полученных при разной температуре (рис. 5). Увеличение температуры синтеза от 330 до 350°C сопровождается частичной деструкцией макромолекулы, о чем свидетельствует уширение сигнала ЭПР (кривая 2). В этой серии наблюдается уменьшение как проводимости, так и A_{CN} (правые ветви кривых 1 и 3), т.е. концентрация групп CN не очень велика и начинает лимитировать токоперенос в системе. Таким образом, в данной серии выявлен редкий случай, когда падение электропроводности может быть обусловлено как нарушением цепи сопряжения в макромолекуле, так и возникновением межмолекулярных потенциальных барьеров.

В табл. 1 приведены данные для нескольких серий образцов, где наблюдается аномальное изменение электропроводности в зависимости от ММ. В серии образцов 9–11 при переходе от ОФЦ-1 к ПФЦ повышается ММ, что сопровождается сужением сигнала ЭПР, т.е. происходит ожидаемое возрастание протяженности цепи сопряжения в макромолекуле. Обнаруживаемое при этом неожиданное падение электропроводности для ПФЦ (почти на 3 порядка) в данном случае обусловлено возникновением межмолекулярных потенциальных барьеров, поскольку величина A_{CN} , характеризующая концентрацию периферийных групп CN, при переходе от ОФЦ-2 к ПФЦ существенно снижается, что, естественно, затрудняет межмолекулярные контакты и перенос электронов между макромолекулами. То же характерно для образцов 12 и 13.

В серии сополимеров (образцы 14 и 15) увеличение избытка мочевины приводит к возрастанию ММ за счет внедрения фрагментов мочевины в структуру макромолекулы, но это внедрение осуществляется таким образом, что значительно нарушает непрерывное π -сопряжение внутри макромолекулы. На это указывает заметное уширение сигнала ЭПР. В данном случае, как и в двух предыдущих, повышение ММ приводит к аномальному уменьшению электропроводности (на ~3.5 порядка), однако причина аномалии другая. Поскольку концентрация периферийных

групп CN с ростом ММ не только не падает, но даже несколько увеличивается, молекулярные барьеры не могут затруднять токоперенос в системе. Следовательно, падение электропроводности здесь обусловлено нарушением π -сопряжения в макромолекуле. Подтверждением этому служит тот факт, что для ОФЦ и ПФЦ, полученных в тех же условиях, но с малым содержанием мочевины, а значит, обладающих непрерывной цепью сопряжения, аномалии не наблюдается: величины σ равны 8×10^{-5} и 5×10^{-3} См/см соответственно.

Таким образом, в настоящей работе представлена методика исследования полупроводниковых полимеров, основанная, с одной стороны, на разработанном одним из нас методе получения полимеров с азапорфиновыми макроциклами, а с другой – на детальном сопоставлении электрических и магнитных свойств объектов с ММ макромолекул и содержанием периферийных групп CN. Методика позволяет сделать однозначный выбор одной из двух возможных причин наблюдаемого в ряде случаев аномального падения электропроводности с повышением ММ – нарушение цепи непрерывного сопряжения в макромолекуле или возникновение межмолекулярных барьеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. С. 460, 626.
2. Шерле А.И., Промылова В.В., Шапиро Н.И., Эпштейн В.Р., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1258.
3. Эпштейн В.Р., Шерле А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1655.
4. Дулов А.А., Абрамова Л.А., Промылова В. В., Шерле А. И. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1822.
5. Koksharov Yu.A., Sherle A.I. // Synth. Met. 2005. V. 149. № 1. P. 19.
6. Дулов А.А., Шерле А.И., Абрамова Л.А., Эпштейн В.Р., Шашкин Д.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 380.
7. Дулов А.А., Абрамова Л.А., Баранов С.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 271.

Electric and Magnetic Characteristics of Metal-Free Polymers Containing Azaporphine Macrocycles

A. A. Dulov, Yu. A. Koksharov,^a L. A. Abramova,^b and A. I. Sherle^c

^a Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

^b Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 119991 Russia

^c Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

e-mail: ais@polymer.chph.ras.ru

Abstract—The electric and magnetic characteristics of metal-free polymers with azaporphine macrocycles in varying regular series were compared with the structural parameters of macromolecules, such as the macromolecule size, the length of conjugation regions, and the concentration of free peripheral CN groups. It was found that the array of the test polymers in general exhibits an average statistical tendency characteristic of organic semiconductors: as the molecular mass and macromolecules and, correspondingly, the conjugation chain length increase, the conductivity increases and the ESR signal narrows. For the revealed case of an abnormal drop in conductivity with an increase in the molecular mass, unequivocal evidence was obtained as to which of two possible factors responsible for the abnormality (breaking the continuous π -conjugation chain in the macromolecule or the emergence of intermolecular barriers) takes place in each particular series of such polymers.

УДК 541.64:539.2

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖЗЕРЕННЫХ СВЯЗЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ПРИ КОМПАКТИРОВАНИИ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2008 г. Е. А. Синевич, В. А. Аулов, Н. Ф. Бакеев

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

Поступила в редакцию 11.04.2007 г.

Принята в печать 08.11.2007 г.

Сопоставлены результаты механических испытаний компактированного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ на воздухе и в адсорбционно-активных жидких средах, резко понижающих межфазную поверхностную энергию. Интергранулярный характер хрупкого разрушения образцов на воздухе и в декане позволил оценить вклад когезионных межзеренных связей в общую прочность (~75%). Показано, что образование межзеренных связей существенно зависит от интенсивности молекулярной подвижности в полимере. Установлено, что прочность компактированного материала во многом определяется процессами деформации граничных слоев контактирующих зерен. Формирование межзеренных слоев может сопровождаться столь глубокой перестройкой нативного материала, что при компактировании различных реакторных порошков с отличающимися физико-механическими свойствами структура межзеренных слоев оказывается примерно одинаковой.

ВВЕДЕНИЕ

Специфические свойства сверхвысокомолекулярного ПЭ позволяют использовать этот материал там, где требуются повышенные по сравнению с обычным ПЭ физико-механические свойства, морозостойкость, низкий коэффициент трения, химическая устойчивость. Выше температуры плавления сверхвысокомолекулярный ПЭ переходит лишь в высокоэластичное, а не в вязкотекучее состояние [1], поэтому переработка сверхвысокомолекулярного ПЭ в изделия традиционными способами затруднена. Однако твердофазное формование реакторных порошков (РП) сверхвысокомолекулярного ПЭ может давать ориентированные материалы с прочностью 6 ГПа и модулем 220 ГПа [2], а разработка методов направленного синтеза РП сверхвысокомолекулярного ПЭ с различной надмолекулярной структурой [3, 4] повышает интерес к изучению факторов, определяющих возможность получения таких уникальных сверхвысокопрочных материалов на практике.

Переработка РП непосредственно в высокопрочные нити и волокна (без предварительного плавления и(или) растворения) понижает энергоемкость процессов и улучшает их экологичность, но требует сохранения нативной структуры зерен РП вплоть до финальной стадии ориентационной вытяжки. Однако для такой вытяжки необходимо формирование взаимосвязанной системы кристаллических и аморфных областей в РП, что неизбежно связано хотя бы с частичным разрушением и перестройкой нативной структуры. Таким образом, возникает классическая задача на оптимизацию: нужно оптимизировать количество межзеренных связей. Очевидно, что информация о типе и количестве связей между зернами, обеспечивающих создание высокопрочных финальных продуктов, имеет первостепенное значение как для оптимизации технологических процессов, так и для развития теоретических моделей твердофазного формования.

Уникальная информация такого рода может быть получена при комплексном анализе результатов вытяжки компактированного (не полностью монолитизированного) РП на воздухе и в адсорбционно-активных жидких средах [5]. Этот

E-mail: sinevich@ispm.ru (Синевич Евгений Анатольевич).

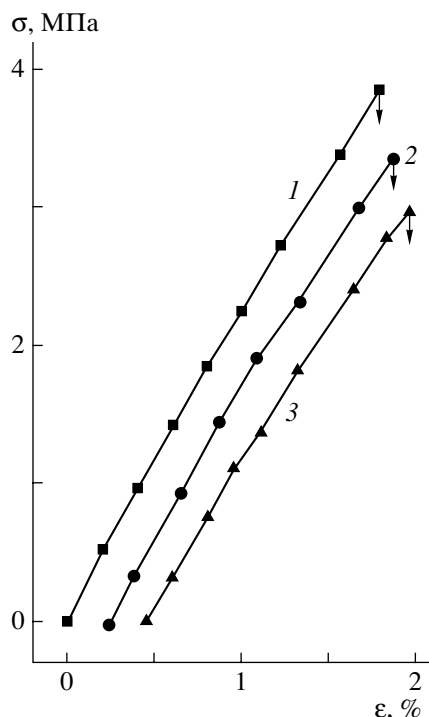


Рис. 1. Кривые напряжение–деформация компактированных образцов ($T_c = 110^\circ\text{C}$, $p_c = 100$ МПа) для вытяжки на воздухе (1), в пропаноле (2) и в декане (3).

метод мы использовали и в настоящей работе, целью которой являлось изучение процесса формирования межзеренных связей различных типов при компактировании РП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали РП сверхвысокомолекулярного ПЭ со средним размером зерен 80 мкм, насыпным весом 0.485 ± 0.005 г/см³ и характеристической вязкостью $[\eta] = 15.3$ в декалине. Оценка M_w по уравнению Марка–Куна–Хаувинка $M = K[\eta]^\alpha$ с константами, взятыми из работы [1], дала значение $\sim 3.1 \times 10^6$. Таблетки толщиной 0.8–1 мм и диаметром около 25 мм получали прессованием (компактированием) РП в цилиндрической пресс-форме при давлении $p_c \sim 100$ МПа и температуре компактирования $T_c = 20$ – 140°C в течение заданного времени t_c (обычно 30 мин). Для стабилизации температуры пресс-форму с порошком предварительно разогревали до заданной T_c , выдерживали при ней 5–8 мин, и лишь потом повышали давление. Если в процессе компактирования давление понижалось, его вновь поднимали до задан-

ного уровня. Температуру поддерживали с точностью $\pm 1.5^\circ$.

Следует отметить, что получать тонкие однородные таблетки из нашего среднedisперсного РП оказалось непростой задачей. Неравномерность высоты слоя РП, которую трудно было заметить при загрузке в пресс-форму навески небольшого объема (~ 0.35 г), могла существенно влиять на относительную толщину этого слоя. Соответственно изменялась и плотность участков таблетки, а это сказывалось на механических свойствах образцов.

Из таблеток вырубали образцы в виде двусторонних лопаток с рабочей частью $\sim 2 \times 5$ мм. Их растягивали на воздухе, в *n*-пропаноле и в *n*-декане со скоростью 5 мм/мин на испытательной машине “Instron” при комнатной температуре. Время контакта с жидкой средой до начала растяжения составляло 10–15 с. Результаты усредняли по данным 2–10 испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При низких температурах компактирования ($T_c < 100^\circ\text{C}$) образцы имели малую прочность и часто разрушались уже во время закрепления в пневмозажимах испытательной машины. Повышение T_c увеличивало прочность образцов как на воздухе, так и в жидких средах. При этом декан снижал прочность сильнее, чем пропанол (рис. 1, 2). Но во всех случаях величины разрывного напряжения σ_b были примерно на порядок ниже, чем у сплошного полимера [1], кривые напряжение–деформация имели вид, характерный для хрупкого разрушения, а деформации при разрыве ϵ_b не превышали нескольких процентов (рис. 3а).

Известно [6], что границы зерен в поликристаллических твердых телах обладают избыточной свободной энергией и могут стать путями преимущественного развития трещин разрушения даже в отсутствие влияния среды. Кроме того, повышенная дефектность структуры межзеренных границ облегчает проникновение адсорбционно-активных сред вглубь именно по этим областям. Сопутствующее понижение межфазной поверхностной энергии делает предпочтительным интеркристаллитное разрушение поликристаллических материалов, вплоть до полного распада системы по границам зерен.

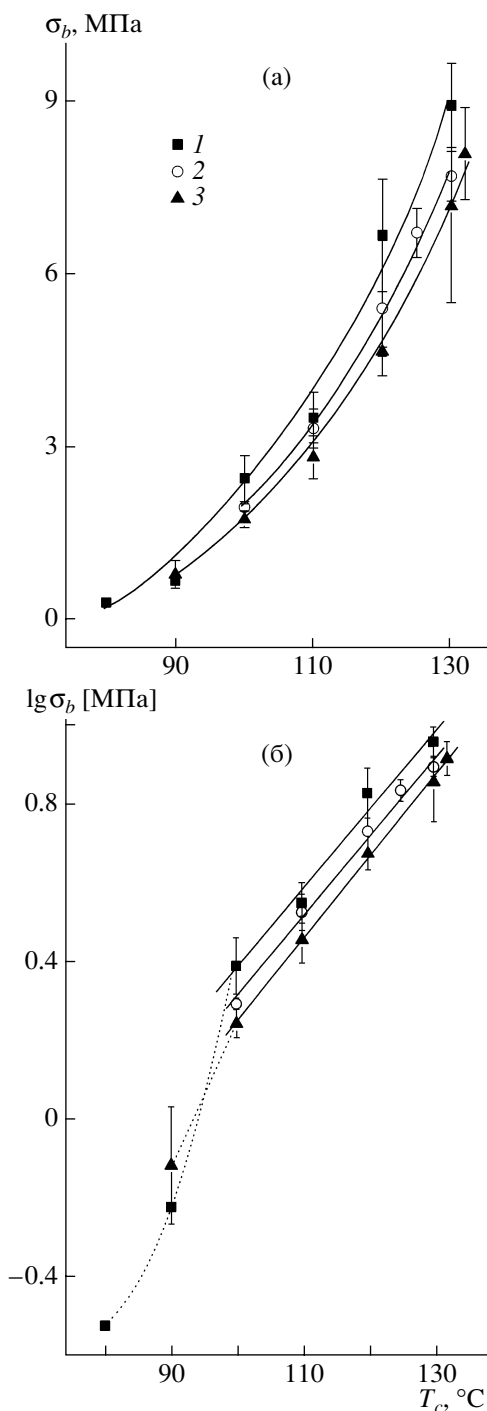


Рис. 2. Зависимость прочности σ_b образцов на воздухе (1), в пропаноле (2) и в декане (3) от температуры компактирования при $p_c = 100$ МПа в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах. (Прямолинейные участки на рис. 2б проведены методом наименьших квадратов.)

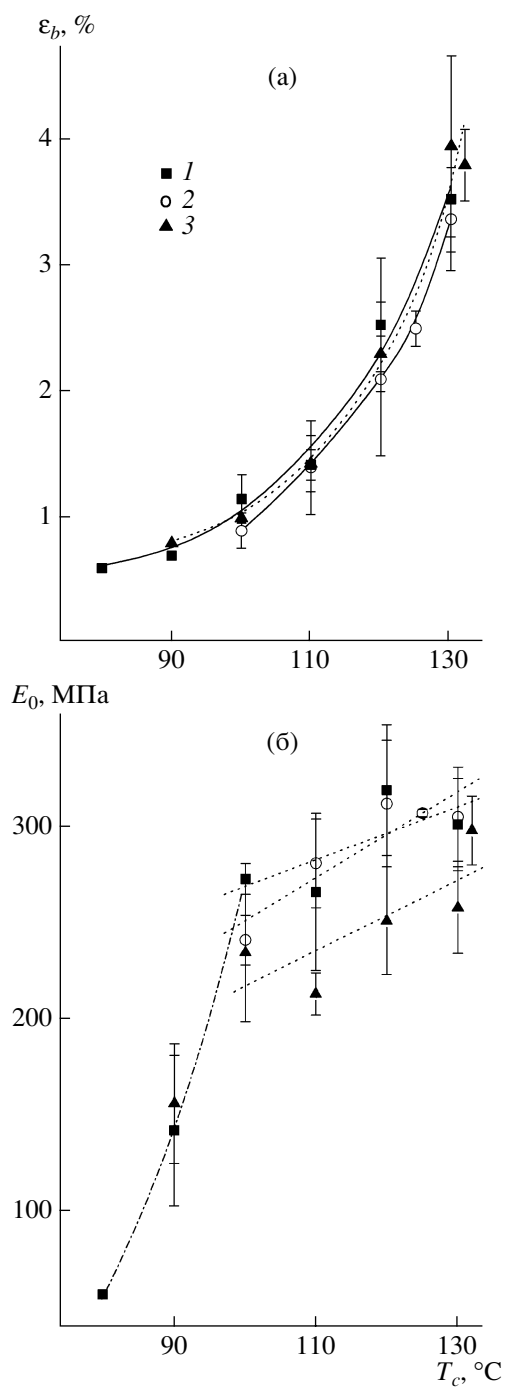


Рис. 3. Зависимость разрывной деформации ϵ_b (а) и модуля упругости (б) образцов на воздухе (1), в пропаноле (2) и в декане (3) от температуры компактирования при $p_c = 100$ МПа.

В отличие от низкомолекулярных соединений хрупкое разрушение полимеров неизбежно связано с разрывом ковалентных связей в макромолекулах и с пластической деформацией в области разрушения. Хотя работа образования новых по-

верхностей изменяется симбатно поверхностной энергии материала, в сплошном полимере эти величины могут отличаться на несколько десятичных порядков [6, 7]. Однако в наших компактированных образцах отдельные зерна связаны друг с

другом лишь ограниченным числом макромолекулярных цепей. Поэтому при “интергранулярном” разрушении хрупких образцов на воздухе и в адсорбционно-активных средах, сильно ослабляющих адгезионные (ван-дер-ваальсовы) связи на межзеренных границах, можно оценить вклад когезионных межзеренных связей в общую прочность [5]. Характерный рельеф поверхности разрыва наших образцов давал основания полагать, что разрушение действительно проходит в основном по границам зерен. На это же указывают и результаты вытяжки образцов, компактированных при разных T_c .

Обнаружено, что в полулогарифмических координатах на графиках зависимости прочности σ_b от T_c выделяется четко выраженный излом (рис. 2б). На графиках, построенных в обычных координатах (рис. 2а), такой излом практически нельзя заметить, поскольку он маскируется разбросом экспериментальных данных. Использование специфических координат позволило выявить и другую важную особенность. На рис. 2б имеется температурная область, где зависимости σ_b – T_c хорошо аппроксимируются прямыми линиями как для вытяжки на воздухе, так и в жидких средах. При этом прямые, полученные методом наименьших квадратов, располагаются практически параллельно друг другу. Это показывает, что исходный материал, сквозь который прорастают трещины разрушения при деформации на воздухе, в пропаноле и в декане, в каждом из этих трех случаев имеет одинаковые свойства, аналогичным образом изменяющиеся при варьировании T_c . Другими словами, на воздухе разрушение происходит по тем же участкам образца, что и в жидкой среде, т.е. по границам зерен. Значит, разница прочности на воздухе и в декане, резко ослабляющем разрыв и перестройку адгезионных связей, действительно определяется количеством когезионных межзеренных связей.

Линейность графиков на рис. 2б означает, что в данных условиях образование межзеренных связей контролируется термически активируемым процессом (скорость которого экспоненциально зависит от T_c) и притом только одним. Этот процесс происходит в области выше 100°C , т.е. выше температуры α -релаксационного перехода, который связывают с размораживанием молекулярной подвижности в кристаллической фазе ПЭ или в той части аморфной компоненты, подвиж-

ность которой ограничена окружающими кристаллитами [8–13]. Впрочем, размораживание подвижности в “запертой” аморфной фазе можно рассматривать как следствие процессов в кристаллических областях. Но в любом случае наши данные показывают, что образование межзеренных связей существенно зависит от интенсивности молекулярной подвижности в полимере. Поэтому варьированием факторов, изменяющих эту подвижность (температура, давление, структура полимера и т.д.), можно регулировать параметры сетки межзеренных связей.

При вытяжке на воздухе оказалось, что выше 100°C температура компактирования не оказывает большого влияния на модуль упругости E_0 материала (рис. 3б). При более низких T_c значения E_0 довольно резко понижаются, что указывает на значительное уменьшение количества межзеренных связей. Последнее может быть следствием уменьшения площади плотных контактов, которые сохраняются между зернами в компактированном материале после снятия нагрузки.

При вытяжке в пропаноле начальные модули образцов оставались такими же, как на воздухе, но декан слегка (на 15–20%) понижал значения E_0 . Вероятно, и в этом случае играет роль остаточная пористость компактированного материала. Декан, лучше смачивающий ПЭ, за время контакта с образцом перед вытяжкой (10–15 с) успевает проникнуть вглубь по дефектным местам и в какой-то степени пластифицировать полимер. Однако это практически не влияет на развитие трещин разрушения, так как деформация при разрыве не увеличивается (рис. 3а).

Анализ прочностных зависимостей показал, что эффективность действия жидких сред падает при повышении T_c (рис. 4), т.е. соответственно уменьшается вклад физических (ван-дер-ваальсовых) связей в общую прочность материала. Она все в большей степени определяется когезионными связями, на которые жидкие среды непосредственного влияния не оказывают. Сопоставление прочности образцов на воздухе и в декане позволяет дать количественную оценку: вклад когезионных связей в прочность наших материалов, компактированных в интервале между T_α и температурой плавления T_m , составляет 75–80%. Таким образом, прочность нашего компактирован-

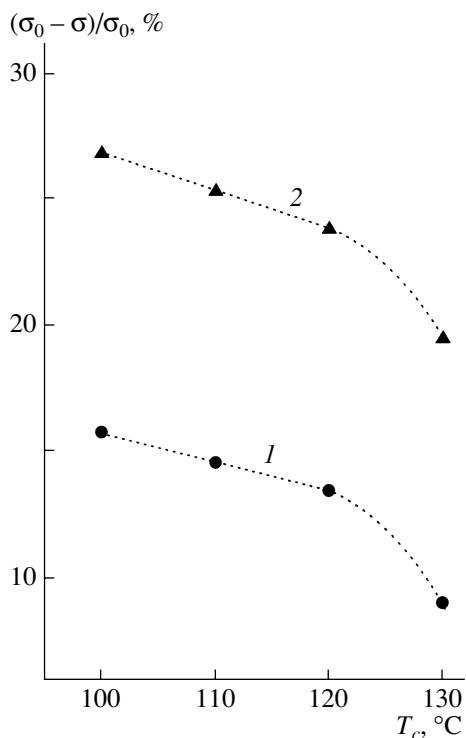


Рис. 4. Относительное снижение прочности образцов в пропаноле (1) и в декане (2).

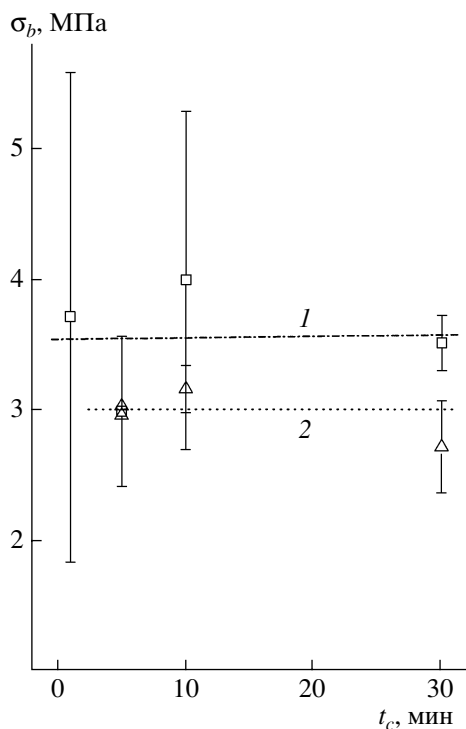


Рис. 5. Влияние времени компактирования t_c при $p_c = 100$ МПа и $T_c = 110^\circ\text{C}$ на прочность образцов на воздухе (1) и в декане (2).

ного материала определяется в основном когезионными межзеренными связями.

Но как быстро формируются эти когезионные связи? В специальной серии экспериментов пресс-форму с навеской РП ускоренно (за 3–5 мин) разогревали до $T_c = 110^\circ\text{C}$, быстро поднимали давление до 100 МПа, выдерживали заданное время в этих условиях, а затем быстро сбрасывали давление и извлекали таблетку из пресс-формы. Растяжение таких образцов показало, что изменение времени компактирования t_c от 1 до 30 мин практически не влияет на прочность образцов ни на воздухе, ни в декане (рис. 5). Это хорошо согласуется с данными о компактировании РП сверхвысокомолекулярного ПЭ при комнатной температуре [14].

Параллельно была определена плотность ρ этих компактированных таблеток по их геометрическим размерам и массе. Было установлено, что время компактирования практически не влияет и на плотность такого материала. Аналогичная форма графиков (сплошные линии, соединяющие экспериментальные точки на рис. 6) наглядно демонстрировала существование корреляции между

изменениями плотности таблеток и прочностью вырубленных из них образцов. По-видимому, такая корреляция обусловлена случайными нарушениями условий компактирования (например, непостоянством скорости повышения давления и самой величины p_c), приводящими к симбатному изменению плотности и прочности материала. Для вытяжки на воздухе экспериментальные точки соответствующего графика неплохо ложились на прямую (рис. 7).

Экстраполяция прямой 1 на рис. 7 к значению плотности, соответствующей сплошному полимеру (0.934 г/см^3 [1]), дала для прочности на воздухе величину ~ 10.3 МПа. Отметим, что образцы высокодисперсного РП сверхвысокомолекулярного ПЭ с близким значением $M_w = 1.8 \times 10^6$ имели примерно такую же прочность (~ 11.5 МПа) [8] после компактирования при комнатной температуре, а наш среднечисленный РП в аналогичных условиях давал образцы с очень низкой прочностью. Если же компактирование проводили при $T_c = 140^\circ\text{C}$, т.е. выше температуры плавления полимера, то образцы теряли хрупкость и при вытяжке растягивались через шейку. Исходные полупрозрачные

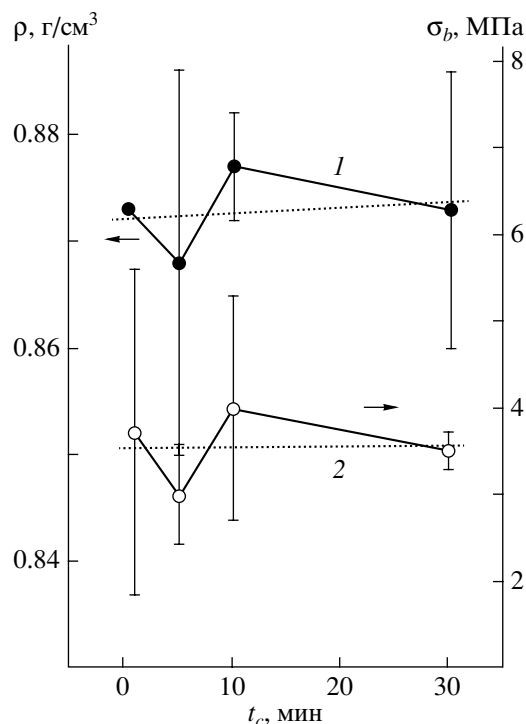


Рис. 6. Влияние t_c при $p_c = 100$ МПа и $T_c = 110^\circ\text{C}$ на плотность (1) и прочность (2) образцов на воздухе.

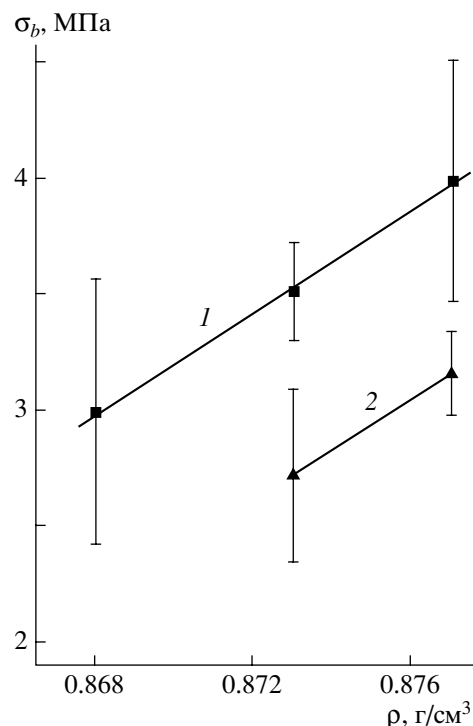


Рис. 7. Корреляция между плотностью и прочностью образцов при вытяжке на воздухе (1) и в декане (2).

образцы имели плотность ~ 0.933 г/см³. Это совпало с литературными данными для сплошного полимера и позволяло провести оценку пористости образцов.

Оказалось (рис. 8), что объемная доля пор W в образцах, компактированных в интервале $T_c \sim 90$ – 130°C , изменяется мало и составляет около 6%. Таким образом, закономерный рост прочности образцов в диапазоне 100 – 130°C (рис. 2б) был связан не с уменьшением пористости W материала.

Чтобы получить дополнительную информацию, были проведены эксперименты по “двойному компактированию”. Сначала в пресс-форму засыпали часть навески РП и при некоторых заданных условиях компактировали таблетку, имевшую соответственно меньшую толщину. Аналогичным образом формировали вторую таблетку. Обе таблетки помещали в ту же пресс-форму и проводили повторное компактирование, причем на этот раз p_c , T_c и t_c могли быть заданы отличающимися от тех, при которых были сформированы таблетки-заготовки.

Обнаружено, что при неизменных $p_c = 80$ МПа и $T_c = 100^\circ\text{C}$ даже кратковременное (t_c от 10 с до 1 мин) первичное прессование приводит к тому, что финальную таблетку со стандартным $t_c = 30$ мин можно расщепить лезвием бритвы по толщине на две части по плоскости, соответствующей границе между таблетками-заготовками (рис. 9). Если время первичного компактирования также увеличивали до стандартного значения $t_c = 30$ мин, то финальная таблетка легко расслаивалась на составные части при вырубании образцов, причем прочность полученных тонких образцов не отличалась от прочности образцов из стандартных таблеток.

Прочность связи между таблетками-заготовками несколько повышалась, если при первом компактировании использовали более низкое давление ($p_c = 38$ МПа). В этом случае не удавалось расщепить финальную таблетку надвое и лезвием бритвы, хотя граница между заготовками все же давала на поверхностях разрушения плоские участки. Однако граница не исчезала, даже если финальному компактированию подвергали не две таблетки-заготовки, а только одну, на

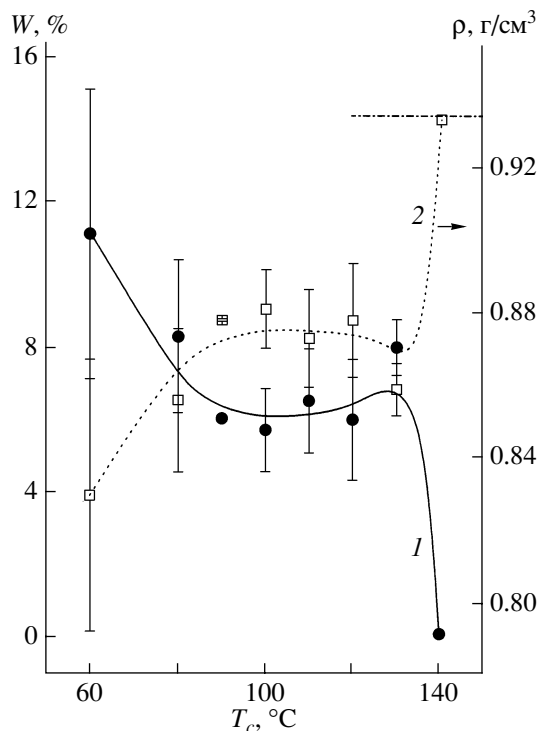


Рис. 8. Влияние температуры компактирования на пористость (1) и плотность (2) компактированных образцов.

которую сверху помещали оставшуюся часть навески исходного РП.

Эти важные результаты “двойного компактирования” показывают, что межзеренные связи оказываются прочнее в том случае, если они образуются между исходными, недеформированными зёрнами РП. Следовательно, прочность компактированных таблеток во многом определяется процессами, протекающими на первых стадиях деформации контактирующих зёрен, и в первую очередь в их поверхностных слоях. Такой вывод хорошо согласуется с приведенными выше данными о независимости прочности таблеток от времени компактирования при постоянных p_c и T_c (рис. 5).

Сжатие системы зёрен округлой формы, из которых состоит наш РП (рис. 10), сначала должно приводить к возникновению значительных локальных напряжений в зоне контакта соседних зёрен. Как только там будет превышен предел текучести материала для данной температуры, деформация и структурные перестройки, обеспечивающие образование прочных межзеренных связей, начнут развиваться преимущественно в этих

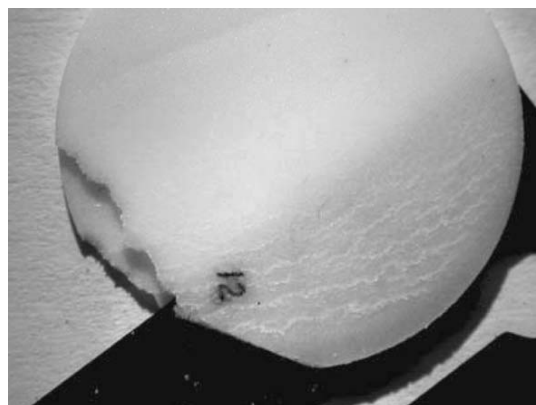


Рис. 9. Расщепление таблетки после двойного компактирования. Ступенька слева внизу, образовавшаяся при попытке отломить край таблетки, также выявляет границу между таблетками-заготовками.

локальных поверхностных зонах. В то же время во внутренних, глубинных слоях зёрен может сохраняться нативная структура РП, потеря которой (например, при плавлении) приводит к невозможности реализации ценных свойств РП в процессах твердофазного формования. По-видимому, это справедливо и для тех случаев, когда зёрна РП являются агрегатами частиц или частицами со сложной микропористой структурой [3, 4, 15].

Очевидно, что размер зёрен должен влиять на характер их деформации при компактировании РП. Понижение дисперсности РП уменьшает чис-

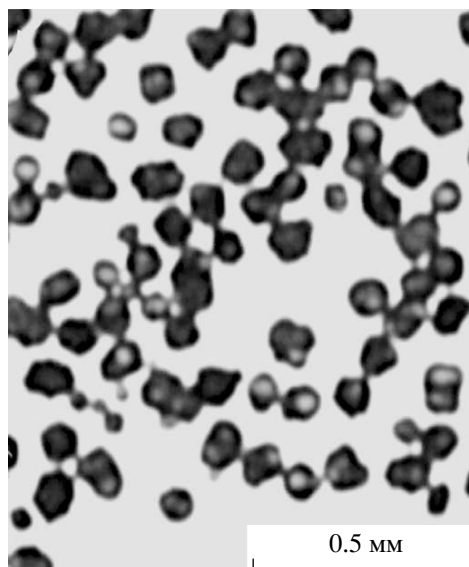


Рис. 10. Микроснимок исходного РП сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Сравнение свойств реакторных порошков

Порошок	$M_w \times 10^{-6}$	Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Деформация при разрыве*, %	Прочность*, МПа	Относительное понижение прочности в декане*, %
RP-T	3.1	~0.94	0.485	~0.06	1	2.4	27
RP-414	1.8	0.96	0.06	17	35	15	25

* После компактирования при $p_c = 100$ МПа, $T_c = 100^\circ\text{C}$ и $t_c = 30$ мин.

ло межзеренных контактов на единицу площади (или в единичном объеме), повышая тем самым неоднородность распределения напряжений и деформации при компактировании и дальнейшей монолитизации РП. Сильно деформированные зерна могут полностью потерять исходную структуру, тогда как деформация некоторых зерен может оказаться слишком малой для образования достаточного количества межзеренных связей. И то, и другое должно отрицательно влиять на свойства РП на последующих стадиях переработки в изделия. Возможно, при твердофазном формовании этими причинами во многом обусловлено уменьшение деформационно-прочностных свойств ориентированных материалов из таких РП по сравнению с аналогичными материалами из высокодисперсных РП.

Совместный анализ результатов “двойного компактирования”, вытяжки в жидких средах и оценки пористости позволяет сделать и другие выводы, важные для понимания закономерностей твердофазного формования РП. Если когезионные межзеренные связи образуются сразу после приложения нагрузки, то причиной их образования не могут быть сравнительно медленные процессы сегментальной диффузии в нативной структуре РП сверхвысокомолекулярного ПЭ. Однако дефектная структура деформированных граничных слоев может обладать более высокой сегментальной подвижностью [16]. С другой стороны, постоянство объемной доли пор W в интервале между T_α и T_m может свидетельствовать о том, что компактирование при разных T_c придает зернам примерно одинаковую форму, а значит, и общая площадь межзеренных контактов оказывается примерно одинаковой. Тогда закономерный рост прочности в этом интервале можно связать с интенсификацией α -релаксационных процессов, облегчающих как деформа-

цию, так и сокристаллизацию деформированного полимера в области межзеренных контактов.

Нужно отметить, что оценка вклада когезионных связей в общую прочность компактированных образцов позволила сделать еще один вывод, хорошо согласующийся с предложенной схемой формирования межзеренных связей. Мы сопоставили результаты изучения РП сверхвысокомолекулярного ПЭ двух типов: нашего среднедисперсного RP-T и высокодисперсного RP-414 [5], значительно отличающихся по морфологии и свойствам.

Сравнение показывает (таблица), что прочность этих компактированных материалов различается в 6 раз, но вклад когезионных связей одинаков! Это означает, что общее число рвущихся когезионных связей различается сильно, но их число на единицу объема в зоне разрушения одинаково. Таким образом, образование межзеренных слоев может сопровождаться столь глубокой перестройкой нативного материала, что при компактировании различных РП с отличающимися физико-механическими свойствами структура межзеренных слоев оказывается примерно одинаковой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И., Печенкин А.Д., Бухгалтер В.И., Поляков А.В. // Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия, 1982.
2. Porter R.S., Kanamoto T., Zachariades A.E. // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 4979.
3. Ivan'kova E.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A., Baulin A.A., Volchek B.Z. // J. Macromol. Sci. Phys. 2001. V. 40. № 5. P. 813.
4. Егоров В.М., Иванькова Е.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Баулин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1779.

5. Синеви́ч Е.А., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. РАН. 2006. Т. 408. № 5. С. 636.
6. Ребиндер П.А., Шукин Е.Д. // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 1. С. 3.
7. Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
8. Синеви́ч Е.А., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Павлов Ю.С. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 11. С. 2037.
9. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
10. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.-K., Song J.K. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1355.
11. Alberola N., Cavaille J.Y., Perez J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1990. V. 28. № 4. P. 569.
12. Бойко Ю.М., Шерман М.Я. // Высокомолек соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 279.
13. Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
14. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1367.
15. Иванчев С.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531.
16. Boiko Y.M., Guerin G., Marikhin V.A., Prud'homme R.E. // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8695.

Formation of Various Types of Intergranular Bond during the Compaction of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Reactor Powders

E. A. Sinevich, V. A. Aulov, and N. F. Bakeev

*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia
e-mail: sinevich@ispm.ru*

Abstract—The results of mechanical testing of compacted ultra-high-molecular-weight PE reactor powder in air and in adsorption-active liquid environments, which dramatically reduce the interfacial surface energy, were analyzed. The intergranular character of brittle fracture of the samples in air and in decane made it possible to assess the contribution from cohesive intergranular bonds to the overall strength (~75%). It was shown that the formation of intergranular bonds depends on the intensity of molecular mobility in the polymer. The strength of the compacted material was found to be determined to a great extent by the deformation of the boundary layers in contacting grains. The formation of the intergranular layers can be accompanied by such a deep structural rearrangement in the nascent material that the structure of the intergranular layers upon the compaction of various reactor powders with different physical-and-mechanical characteristics becomes approximately the same.

УДК 541.64:535.3:547.553

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИХИНАЗОЛОНОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ¹

© 2008 г. Г. И. Носова, Н. А. Соловская, К. А. Ромашкова,
А. В. Якиманский, Е. А. Александрова, В. В. Кудрявцев

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 24.04.2007 г.

Принята в печать 18.01.2008 г.

Синтезированы растворимые полиимиды, содержащие в качестве заместителей при имидном атоме азота остатки трифениламина, и полихиназолонны с дифенилоксидными, дифенилпропановыми, бензимидазольными, бензоксазольными, бензтиазольными, оксадиазольными и трифениламиновыми фрагментами в диаминной компоненте повторяющегося звена. Спектроскопическое изучение полихиназолоннов указывает на их способность к донорно-акцепторным взаимодействиям. Эмиссионные полосы полимеров имеют эксиплексную природу. Методом фотоиндуцированного спада поверхностного потенциала исследованы процессы фотогенерации носителей заряда в полученных полимерах. Показано, что по показателям собственной светочувствительности полихиназолонны находятся на уровне соответствующих полиимидов (или несколько превышают их), но для них характерна менее эффективная спектральная сенсбилизация красителями и донорно-акцепторными добавками.

Светочувствительные полимеры представляют теоретический интерес при установлении корреляций химического строения полимеров с их электрофизическими свойствами и находят практическое применение в разработках электролюминесцентных или фотопроводящих полимерных структур [1–3]. Полиимиды относятся к фотополупроводникам с проводимостью собственного типа, определяемой химической структурой этих полимеров и донорно-акцепторными взаимодействиями в них [4, 5]. По светочувствительности ПИ, содержащие звенья трифениламина, превосходят наиболее известный в электрофотографии поливинилкарбазол.

Электрофизические (светочувствительные) свойства полимеров связаны с возбуждением их π -электронных систем. Макромолекулы ПИ можно представить как донорно-акцепторные цепи чередующегося строения [6], где акцепторами электронов являются диимидные фрагменты, а донорами электронов – ариленовые остатки ди-

аминов. При наличии сильных акцепторных (высокое сродство к электрону E_a) и донорных звеньев (малая величина потенциала ионизации I) уже в основном состоянии образуются как внутрицепные, так и межцепные комплексы с переносом заряда (КПЗ). При наличии слабого акцептора и(или) донора существует вероятность переноса электрона в фотовозбужденном состоянии с образованием эксиплексов. В эксиплексах, как и в КПЗ, в возбужденном состоянии может происходить полное разделение зарядов. Возбуждение КПЗ приводит к быстрому процессу электронного переноса, в результате чего образуется связанная ионная пара анион-радикала дифталиимидного фрагмента и катион-радикала электроно-донорной компоненты (арильного остатка диамина). В электрическом поле контактные ионные пары в процессе термодиссоциации подвергаются разделению до частиц со свободными зарядами.

Межцепные взаимодействия акцепторных и донорных группировок определяют собственную светочувствительность ПИ ($S_{0,1}$). Добавление в ПИ различных красителей или соединений электроноакцепторного характера может как существенно повысить светочувствительность поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта ведущих научных школ РФ (НШ-824.2003.3).

E-mail: kudryav@hq.marco.ru (Носова Галина Ивановна).

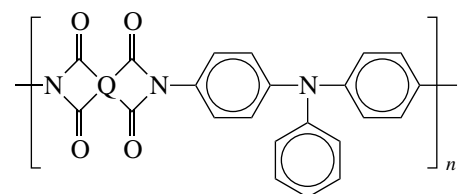
мерной композиции, так и сместить интервал максимальной чувствительности в видимую [5, 7] и ИК- [8] области спектра.

Ранее нами были синтезированы растворимые светочувствительные ароматические ПИ, повторяющиеся звенья которых содержат бензимидазольные, бензоксазольные, бензтиазольные и оксадиазольные фрагменты в диаминной компоненте [9]. Максимальная собственная и сенсibilизированная светочувствительность наблюдалась в случае ПИ с N-фенилбензимидазольным фрагментом в повторяющемся звене.

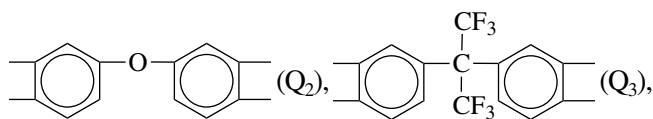
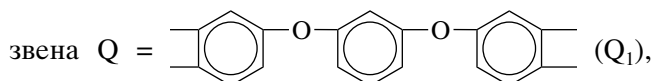
В настоящей работе изучена светочувствительность не описанных ранее ПИ и полихиназолонов (ПХ), содержащих звенья трифениламина. Кроме того, были синтезированы ПХ на основе тех же гетероцических диаминов, что использовались в работе [9], и проведено сравнение светочувствительности соответствующих ПХ и ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

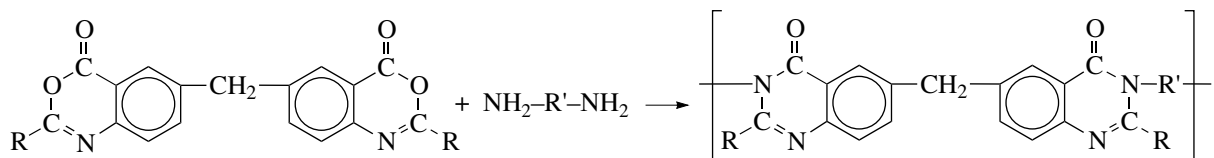
Объектами исследования служили ПИ



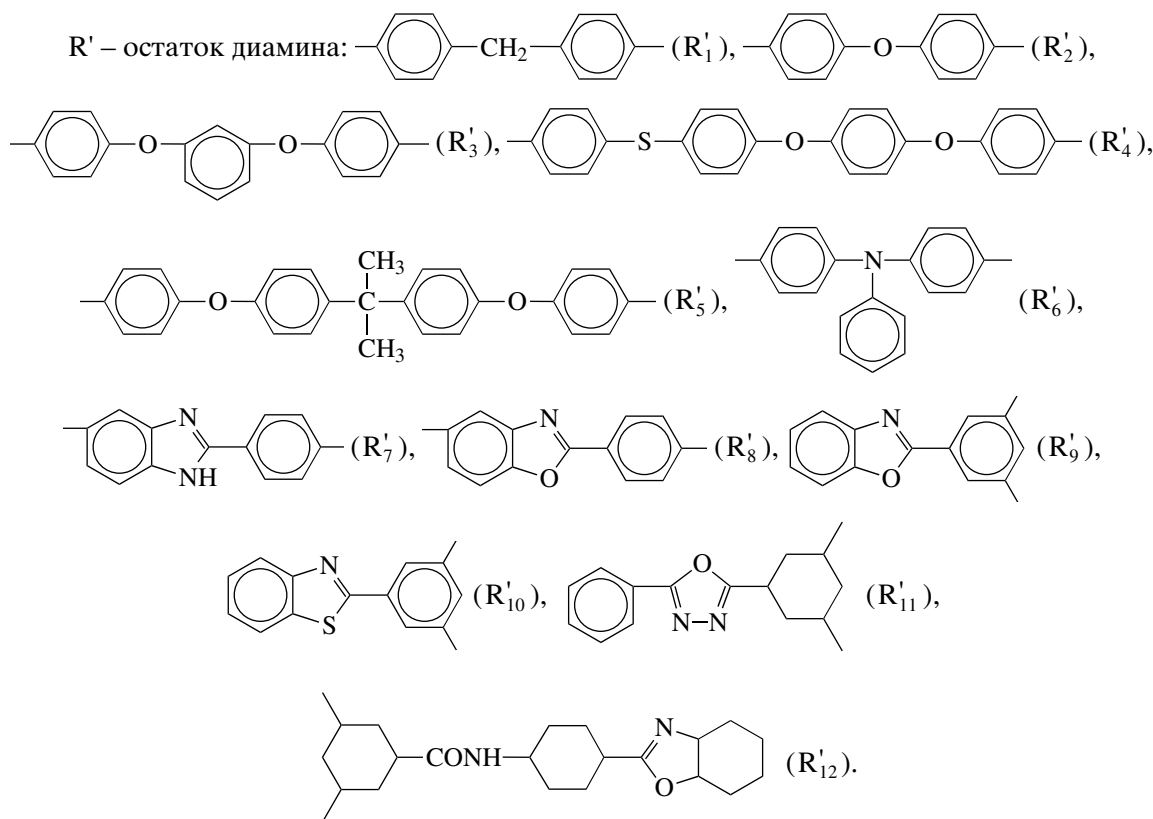
где диангидридная компонента повторяющегося



и полихиназолоны



где R = CH₃ (Q₁), C₆H₅ (Q₂), C₆H₅-C₆H₄ (Q₃), (Q₄), C₆H₅-CH₂ (Q₅);



N-Метилпирролидон (МП), ДМАА сушили над CaH_2 и перегоняли в вакууме. Диангидриды 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксид)бензола ($Q = Q_1$), 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой ($Q = Q_2$) и 3,3',4,4'-дифенилгексафторизопропилидентетракарбоновой кислот ($Q = Q_3$) прогревали в вакууме при 170–200°C. 6,6'-Метилден-бис-(2-метил-3,1-бензоксазин-4-он) ($Q' = Q'_1$) и 6,6'-метилден-бис-(2-фенил-3,1-бензоксазин-4-он) ($Q' = Q'_2$) получали по методикам [10, 11] соответственно. 4,4'-Диаминотрифениламин был приобретен в коммерческой организации и перекристаллизован из спирта. 5-Амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол (R'_7), 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоксазол (R'_8), 2-(3,5-диаминофенил)бензоксазол (R'_9), 2-(3,5-диаминофенил)бензтиазол (R'_{10}), 2-фенил-5-(3,5-диаминофенил)-1,3,4-оксадиазол (R'_{11}), 3,5-диамино-N-(4-бензоксазол-2-ил-фенил)бензамид (R'_{12}) синтезировали в условиях работы [9]. Хлорангидриды 4-фенилбензойной кислоты получали в избытке тионила, а хлорангидриды тиофенкарбоновой и фенилуксусной кислот в бензоле – при небольшом избытке тионила.

Дибензоксазол 6,6'-метилден-бис-(2-дифенил-3,1-бензоксазин-4-он) (Q'_3) получали следующим образом. К охлажденному до 0°C раствору 4,4'-диаминодифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты (0.572 г) в 6 мл ДМАА прибавляли хлорангидрид 4-фенилбензойной кислоты (0.866 г). Затем температуру поднимали и реакцию массу перемешивали в течение 6 ч при 20°C и 1 ч при 50°C. К полученному раствору при 20°C добавляли 6 мл смеси уксусного ангидрида и пиридина, взятых в объемном соотношении 1 : 1. Реакционную массу перемешивали еще в течение 6 ч при 20°C и 2 ч при 70°C. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, водой и спиртом. Продукт реакции перекристаллизовывали из смеси ДМФА–уксусный ангидрид. Выход 70%, $T_{\text{пл}} = 316\text{--}314^\circ\text{C}$. Из-за нерастворимости синтезированного дибензоксазина в ДМСО было подтверждено строение предварительно выделенной нециклической формы этого соединения – 4,4'-(добензамид)дифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты. $T_{\text{пл}} = 280\text{--}281^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.03 (с, 2H, CH_2), 7.36–7.54 (м, 8H), 7.72 (д, 4H), 7.83(д, 4H), 7.94 (с, 2H);

8.03 (д, 4H). Аналогично получали 6,6'-метилден-бис-(2-тиенил-3,1-бензоксазин-4-он) (Q'_4) из 4,4'-диаминодифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты и хлорангидрида 2-тиофенкарбоновой кислоты. Выход 75%, $T_{\text{пл}} = 310\text{--}312^\circ\text{C}$ (МП : уксусный ангидрид = 10 : 1). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.28 (с, 2H, CH_2), 7.25 (т, 2H); 7.59 (с, 2H), 7.84 (с, 2H), 7.89–7.92 (м, 4H), 8.05 (с, 2H).

6,6'-Метилден-бис-(2-бензил-3,1-бензоксазин-4-он) (Q'_5) синтезировали исходя из 4,4'-диаминодифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты и хлорангидрида 4-фенилуксусной кислоты. Выход 60%, $T_{\text{пл}} = 205\text{--}206^\circ\text{C}$ (уксусный ангидрид). ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 4.20 (с, 2H, CH_2), 4.99 (с, 4H, CH_2), 6.98–7.02 (м, 6H), 7.29 (т, 4H), 7.59–7.64 (м, 4H), 8.00 (с, 2H).

Полиимиды I ($Q = Q_2$), II ($Q = Q_1$), III ($Q = Q_3$)

К раствору 4,4'-диаминотрифениламина в МП добавляли одной порцией стехиометрическое количество выбранного диангидрида. Вязкий раствор образовавшейся полиамидокислоты (концентрация 15 мас. %) перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре и 0.5 ч при 50°C, затем раствор разбавляли до концентрации 5–8 мас. % и вводили имидизующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида и пиридина в объемном соотношении 2 : 1 (пятикратный избыток по отношению к мономерному звену полиимида). Раствор полимера нагревали при 60–70°C в течение 4 ч и выливали в спирт. Выделенный ПИ дополнительно очищали переосаждением из хлороформа в этанол.

Синтезированные ПИ имели высокие температуры размягчения (например, для ПИ-III $T_{\text{размягч}} = 335^\circ\text{C}$), были растворимы в амидных растворителях и хлороформе, образовывали при нанесении на субстраты прочные прозрачные пленки (ПИ-III: $E = 3.22$ ГПа, $\sigma_p = 102$ МПа, $\epsilon_p = 43\%$).

Полихиназолонь I–XIV

Полихиназолонь получали по однотипной методике. В трехтубусной колбе, снабженной мешалкой и холодильником, под аргоном к раствору 0.5504 г (2.0 ммоль) 4,4'-диаминотрифенилами-

на (R'_6) в 4.1 мл *m*-крезола (концентрация мономеров 25 мас. %) прибавляли при перемешивании стехиометрическое количество 0.916 г (2.0 ммоль) 6,6'-метилена-бис-(2-фенил-3,1-бензоксазин-4-она) ($Q' = Q'_1$) и 0.26 г P_2O_5 в качестве водоотнимающего средства (70 мол. % от количества диамин). Температуру масляной бани в течение 1 ч поднимали от 20 до 150°C. Реакционную массу перемешивали 2 ч при 150°C, после чего в течение 1 ч температуру поднимали до 180°C и продолжали перемешивание еще 6 ч. Раствор полимера выливали в этанол. Высушенный полимер растворяли в хлороформе или в ДМАА и вновь высаждали в этанол. ПХ сушили в вакууме при 100°C. Характеристическая вязкость полимеров $[\eta] = 0.32\text{--}0.74$ дл/г. (Для ПХ ($Q'_1 - R'_5$): $E = 2.82$ ГПа, $\sigma_p = 82$ МПа, $\epsilon_p = 30\%$, $T_{\text{размягч}} = 265^\circ\text{C}$; ПХ ($Q'_2 - R'_3$): $E = 2.72$ ГПа, $\sigma_p = 79$ МПа, $\epsilon_p = 10\%$, $T_{\text{размягч}} = 249^\circ\text{C}$.) ПХ обладают высокой термостабильностью (по данным ТГА, $\tau_5 = 450\text{--}500^\circ\text{C}$, $\tau_{10} = 500\text{--}600^\circ\text{C}$) и, согласно термоволюметрическому анализу, характеризуются высоким коксовым остатком, который составляет 50 и 60% при 700 и 900°C соответственно (анализ проводили в вакууме при скорости подъема температуры 7 град/мин).

Пленки ПИ и ПХ наносили методом центрифугирования из 2%-ных растворов полимеров в хлороформе или ДМАА на стеклянные подложки с проводящим слоем ИТО. Покрытия (1–2 мкм) сушили при 60°C на воздухе (10 ч), а затем при 80–100°C в вакууме до постоянной массы. В качестве сенсibiliзирующих добавок использовали 2,4,5,7-тетранитрофлуоренон (ТНФ), тетрацианэтилен (ТЦЭ), малахитовый зеленый (МЗ), Родамин 6Ж (Р6Ж) и N,N'-дициклогексилперилеидимид (ЦГПИ).

Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе "Bruker AC-200" (200 МГц) в ДМСО- d_6 относительно сигнала растворителя. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Specord M-40". Аппаратура и методика люминесцентных измерений описаны в работе [12], измерения в пленках проводили фронтально, в растворах – под углом 90°. Тушение флуоресценции красителя Р6Ж, являющегося оптическим сенсibiliзатором фотопроводимости, осуществляли при возбуждении светом с $\lambda = 546$ нм. Краситель вводили

как в каждую пленку исследуемого полимера, так и в инертный полимер сравнения – ПММА-стандарт.

Измерения светочувствительности $S_{0,1}$ и квантового выхода фотогенерации носителей заряда η выполняли в электрофотографическом режиме в эквиэнергетическом спектре со средней плотностью потока фотонов 10^{13} см $^{-2}$ с $^{-1}$ по методике [8, 13, 14] в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2\text{--}1.0)E_0$, где E_0 – предельная напряженность поля для данного материала при положительной и отрицательной зарядке поверхности слоя. Светочувствительность $S_{0,1}$ определяли по критерию спада поверхностного потенциала слоя на 10% от начального значения ($\Delta V/V = 0.1$) как величину, обратную экспозиции $E = Ht_{0,1}$, необходимой для достижения критериального изменения поверхностного потенциала. Интегральную светочувствительность $S'_{0,1}$ находили по тому же критерию ($\Delta V/V = 0.1$) при экспонировании слоев под галогеновой лампой КГМ-300 мощностью 300 Вт.

По наклону зависимостей η от напряженности приложенного электрического поля по методике [15] с привлечением модели Онзагера [16] рассчитывали квантовый выход образования связанных пар η_0 и радиусы термализации r_t . Погрешность абсолютных измерений квантового выхода составляла 30%, относительных измерений – 10%.

Механические испытания пленок толщиной 30–40 мкм проводили на универсальной установке УТС 10 (фирма "UTStestsysteme", Германия) в режиме одноосного растяжения. В процессе испытаний находили модуль упругости E , предел пластичности $\sigma_{\text{п}}$, прочность σ_p и деформацию при разрыве ϵ_p . Величину $T_{\text{размягч}}$ определяли термомеханическим методом на приборе УМИВ-3 при скорости нагревания 5 град/мин и действии на образец растягивающей нагрузки 0.25 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведено исследование фотогенерации носителей заряда в пленках (1–2 мкм) ПИ, полученных поликонденсацией в растворе МП 4,4'-диаминотрифениламина с диангидами 1,3-бис-(3,4'-дикарбоксифеноксид)бензола или 3,3',4,4'-дифенилгексафторизопропилидентетракарбон-

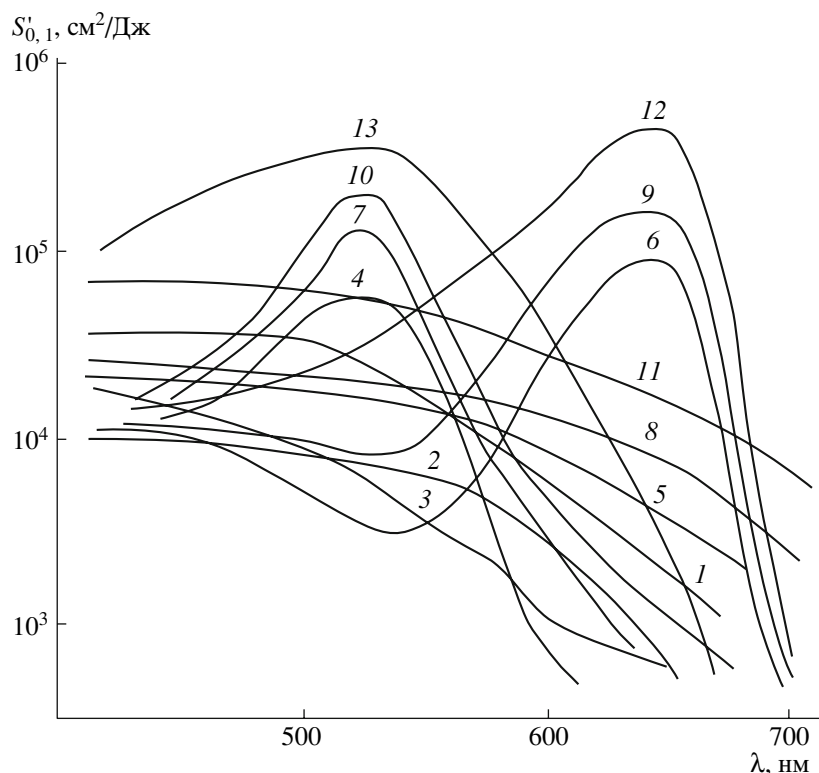


Рис. 1. Спектры собственной (1–3) и сенсibilизированной красителем (4–13) светочувствительности $S'_{0,1}$ для ПИ на основе 4,4'-диаминотрифениламина и диангидридов Q: 1 – ПИ-III (Q_3), 2 – ПИ-I (Q_2), 3 – ПИ-II (Q_1), 4 – ПИ-I + Р6Ж; 5 – ПИ-I + ТНФ; 6 – ПИ-I + МЗ; 7 – ПИ-II + Р6Ж; 8 – ПИ-II + ТНФ; 9 – ПИ-II + МЗ; 10 – ПИ-III + Р6Ж; 11 – ПИ-III + ТНФ; 12 – ПИ-III + МЗ; 13 – ПИ-III + ЦГПИ.

вой кислоты. В качестве объекта сравнения выбран соответствующий ПИ на основе диангида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты [2].

Известно, что введение звеньев трифениламина, имеющего низкий потенциал ионизации (6.8 эВ), в цепи ПИ приводит к увеличению их фоточувствительности [2, 4, 5]. Светочувствительность синтезированных ПИ изменяется в ряду ПИ-III > ПИ-II > ПИ-I: энергетическая светочувствительность увеличивается с $\sim 2.5 \times 10^4$ до 2×10^5 $\text{см}^2/\text{Дж}$ (рис. 1), интегральная светочувствительность – с 2.5×10^{-2} до 6.5×10^{-2} (лк с) $^{-1}$, квантовый выход η – с 0.1 до 0.2 (табл. 1). Спектры собственной и сенсibilизированной светочувствительности $S'_{0,1}$ ПИ приведены на рис. 1. Напомним, что светочувствительность ПИ определяется как потенциалом ионизации диаминов, так и акцепторными свойствами исходных диангидридов. Максимальные значения $S_{0,1}$ получены для ПИ-III на основе диангида 3,3',4,4'-дифе-

нилгексафторизопропилидентетракарбоновой кислоты ($Q = Q_3$, $E_a = 1.6$ эВ) (рис. 1), но, как и в случае изученных нами ранее ПИ, высокие значения $S_{0,1}$ получены и для ПИ на основе 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксид)бензола (Q_1), имеющего наименьшую величину сродства к электрону (1.13 эВ). Это свидетельствует о влиянии структурного фактора на фотопроводимость полимеров. Вероятно, в данном случае возрастает подвижность образующихся свободных носителей зарядов в электрическом поле.

При введении в полимерные слои акцепторных молекул ТНФ или красителей Р6Ж и МЗ происходило увеличение $S'_{0,1}$ (рис. 1). В рассматриваемом ряду ПИ максимальный сенсibilизирующий эффект наблюдается в слоях ПИ-III, содержащих 1 мас. % Р6Ж или 1 мас. % МЗ, для которых величина $S_{0,1}$ в максимумах поглощения красителей увеличивалась на порядок в случае Р6Ж и более чем на два порядка в случае МЗ при высоких значениях квантового выхода фотогене-

рации связанных и свободных носителей заряда ($\eta_0 = 0.41$, $\eta = 0.22$ и $\eta_0 = 0.45$, $\eta = 0.25$ соответственно). Эффективность сенсбилизации (отношение величины светочувствительности в области сенсбилизации 600–700 нм к собственной) достигала при этом 150.

Исследуемые ПХ получены нами в результате взаимодействия дибензоксазинов с ароматическими диаминами в *m*-крезоле. Поликонденсация протекает при 120–130°C в течение 3–4 ч, затем при 180–190°C в течение 2–3 ч завершается внутримолекулярная циклизация форполимеров. ПХ получены с выходом 95–98%. Все синтезированные полимеры были растворимы в амидных растворителях, а в ряде случаев и в хлороформе.

В электронных спектрах пленок различных ПХ (рис. 2 и 3) наряду с суммарным поглощением донора и акцептора появляется новое длинноволновое поглощение (полоса или плечо), включающее, по-видимому, несколько $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов и $la \rightarrow \pi^*$ -переход с участием аминного атома азота хиначолонового кольца и π -системы заместителя R. Спектры флуоресценции ПХ исследованы нами в работе [17], в которой показано, что возбуждение пленок ПХ в области $\lambda \leq 366$ нм всегда приводит к появлению

Таблица 1. Собственная (при $\lambda = 440$ нм) и сенсбилизированная (при $\lambda = 550$ нм) интегральная светочувствительность $S_{0,1}$, квантовый выход фотогенерации носителей заряда η и образования связанных пар η_0 , а также радиус термализации r_T полиимидов, содержащих фрагменты трифениламина

Полиимид + сенсбилизатор	$S_{0,1} \times 10^2, (\text{лк с})^{-1}$	η	$r_T, \text{ нм}$	η_0
ПИ-I	2.5	0.10	2.0	0.22
ПИ-I + МЗ	7.8	0.12	2.4	0.21
ПИ-I + Р6Ж	6.2	0.10	2.4	0.18
ПИ-II	4.5	0.13	2.2	0.25
ПИ-II + ТНФ	7.2	0.15	2.4	0.28
ПИ-II + МЗ	10.0	0.18	2.6	0.32
ПИ-II + Р6Ж	8.0	0.15	2.6	0.25
ПИ-III	6.5	0.22	2.0	0.45
ПИ-III + ТНФ	8.1	0.22	2.4	0.40
ПИ-III + МЗ	48.0	0.25	2.6	0.45
ПИ-III + Р6Ж	15.0	0.22	2.4	0.41
ПИ-III + ЦГПИ	3.8	0.17	2.6	0.30

Примечание. Добавка сенсбилизаторов МЗ, Р6Ж и ЦГПИ составляла 1%, а добавка ТНФ – 5% от массы сухого полимера.

в области $(26.0-12.0) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ широкой полосы флуоресценции ПХ с полушириной $\Delta\nu(1/2)$ 7000–10000 см^{-1} и очень большим стоксовым сдвигом.

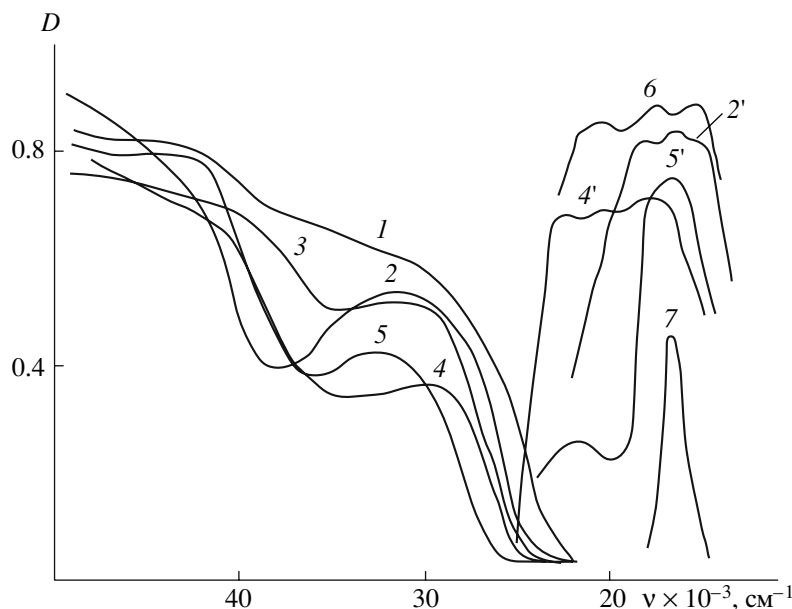


Рис. 2. Спектральные характеристики пленок ПХ на основе дибензоксазина $Q' = Q'_2$ и различных диаминов. Спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) ($\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм): 1 – R'_5 , 2, 2' – R'_6 , 3 – R'_9 , 4, 4' – R'_7 , 5, 5' – R'_3 , 6 – ПИ-III, 7 – пленка Р6Ж в метакрилате.

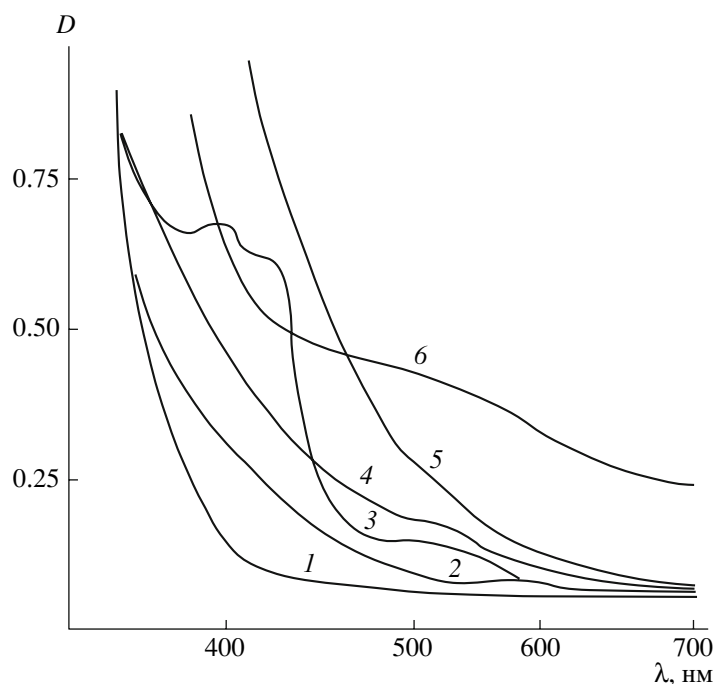


Рис. 3. Длинноволновые полосы поглощения пленок ПХ-IV (Q_2' , R_3) (1–5) и ПХ-XIV (Q_2' , R_6) (6). 2–5 – Комплексы ПХ-IV с добавками донорно-акцепторного типа, взятыми в количестве 10% от массы полимера: 2 – диаминодуrol, 3 – ТЦЭ, 4 – хлоранил, 5 – ТНФ.

Величина последнего зависит от положения полос компонент, причем количество полос (от одной до трех) определяется строением аминной компоненты повторяющегося звена полимера. Например, в случае ПХ ($Q' = Q_2'$, $R = R_7$), содержащего 2-фенилбензимидазольное звено (рис. 2, кривая 4), первая (коротковолновая) полоса флуоресценции (23300 см^{-1}) значительно перекрывается с длинноволновой полосой поглощения; это свидетельствует в пользу того, что первая представляет собой автономный молекулярный $\pi^* \rightarrow \pi$ -переход со значительным вкладом переноса заряда, близкий по природе к соответствующему переходу в молекулах 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазола. Остальные две компоненты в спектре флуоресценции этого полимера (20400 и 18500 см^{-1}), очевидно, представляют собой излучение эксиплексов, как, впрочем, и обе полосы в спектрах других исследуемых ПХ.

Длинноволновое поглощение ПХ в области $500\text{--}600 \text{ нм}$ характеризуется низкой интенсивностью, в большинстве случаев не имеющей максимума. Края полос закономерно смещаются, как и в случае ПИ, в длинноволновую область с уменьшением потенциала ионизации ариленового

остатка диамина (рис. 3, кривые 1, 6). Для ПХ на основе сильного электродонорного 4,4'-диаминотрифениламина выявлена широкая полоса в видимой области спектра при $460\text{--}600 \text{ нм}$ (кривая 6), отвечающая по форме полосам с переносом заряда. (В ПИ полоса межцепного КПЗ находится при $470\text{--}480 \text{ нм}$ [4].) Отсутствие выраженного максимума поглощения, очевидно, связано с наложением более интенсивного коротковолнового поглощения, в которое вносят вклад и внутримолекулярные комплексы. В случае более слабого донорного остатка бис-(3-фенокси)бензола (кривая 1) выявить максимумы в спектрах ПХ не удастся, вероятно, из-за перекрывания сильным поглощением звеньев соответствующего ПХ.

ПХ, как и ПИ, способны к образованию межцепных КПЗ. На это указывает способность ПХ к комплексообразованию с посторонними низкомолекулярными акцепторами и донорами электронов. Приведенные на рис. 3 спектры пленок ПХ ($Q' = Q_2'$, $R = R_3$), содержащего сильный акцептор электронов – *n*-хлоранил ($E_a = 2.45 \text{ эВ}$), показывают широкую полосу при 570 нм (кривая 4), а с акцепторными добавками ТЦЭ и ТНФ обнаруживается полоса в области 530 и 520 нм со-

Таблица 2. Собственная (при $\lambda = 440$ нм) и сенсibilизированная (при $\lambda = 550$ нм) интегральная светочувствительность $S_{0,1}$, квантовый выход фотогенерации носителей заряда η и образования связанных пар η_0 , а также радиус термализации r_T полихиназолонов

Образец, №	Q'	R'	$S_{0,1} \times 10^3, (\text{лк с})^{-1}$	η	$r_T, \text{нм}$	η_0
I	1	3	7.5	0.09	2.3	0.2
II	1	5	1.8	0.03	2.0	0.07
III	2	5	3.2	0.06	2.2	0.13
IV	2	3	6.0	0.12	2.0	0.25
V	2	4	0.97	0.014	2.7	0.03
VI	2	2	0.83	0.01	1.7	0.02
VII	2	1	0.94	0.012	1.5	0.035
VIII	2	7	7.4	0.12	2.0	0.24
IX	2	9	8.0	0.13	2.0	0.25
X	2	10	5.9	0.10	2.0	0.25
XI	2	11	9.6	0.125	1.8	0.35
XII	2	12	6.7	0.12	2.0	0.25
XIII	2	8	4.2	0.10	1.7	0.23
XIV	2	6	20.0	0.11	2.0	0.22
XV	3	3	6.5	0.10	1.5	0.25
XVI	4	7	0.82	0.02	2.0	0.04
XVII	5	3	0.54	0.08	1.5	0.2
VIII + ТНФ	2	7	9.1	0.08	2.4	0.16
VIII + МЗ	2	7	40	0.15	2.2	0.30
VIII + Р6Ж	2	7	24	0.14	2.2	0.28
I + ЦГПИ	1	3	20	0.1	2.2	0.2
II + ТНФ	1	5	3.2	0.04	2.0	0.08
III + ТНФ	2	5	3.6	0.05	2.3	0.1
III + МЗ	2	5	5.2	0.5	2.5	0.11
IV + ТЦЭ	2	3	8.8	0.08	2.4	0.16
IV + хлоранил	2	3	10	0.09	2.4	0.18
IV + ЦГПИ	2	3	30.0	0.08	2.5	0.18
XIV + ТНФ	2	6	20.0	0.10	2.4	0.17
XIV + МЗ	2	6	32.0	0.11	2.5	0.20
XIV + Р6Ж	2	6	21.0	0.10	2.5	0.20
XIV + ТЦЭ	2	6	40.0	0.12	2.4	0.21
XIV + хлоранил	2	6	15.0	0.08	2.0	0.17

ответственно (кривые 3, 5). Кривая 6 (рис. 3) отвечает пленке ПХ, содержащей сильный донор электронов – диаминодуrol ($I = 6.43$ эВ). Образующийся комплекс характеризуется слабой полосой в области 600 нм. Это указывает на то, что остаток диамина в синтезированном ПХ имеет электронодонорный характер и способен к образованию КПЗ с *n*-хлоранилом, ТЦН и ТНФ, а электроноакцепторные хиразолоновые структурные элементы цепей – с диаминодуrolом. Очевидно,

что в ПХ, как и в ПИ, структурные элементы макромолекулы вступают в межцепные донорно-акцепторные взаимодействия, определяющие собственную светочувствительность полимера.

Синтезированные ПХ по показателям интегральной и спектральной светочувствительности находятся на уровне ПИ, полученных на основе одних и тех же диаминов (табл. 2, рис. 4 и 5), а в ряде случаев превосходят их [9, 18]. По всей видимости, образование ионных пар происходит, как и

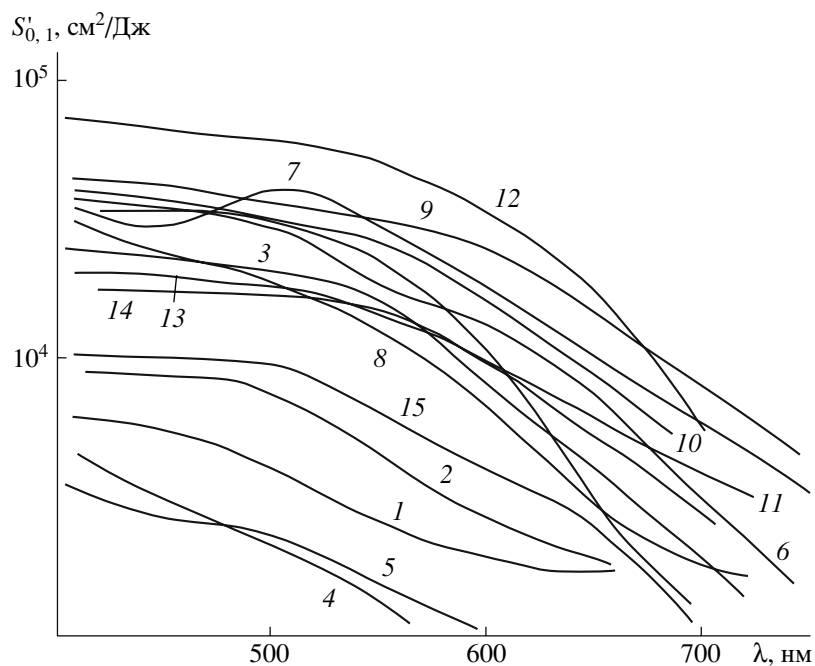


Рис. 4. Спектры собственной светочувствительности $S'_{0,1}$ пленок ПХ (Q', R'): 1 – ПХ-II (Q'_1, R'_5), 2 – ПХ-III (Q'_2, R'_5), 3 – ПХ-IV (Q'_2, R'_3), 4 – ПХ-V (Q'_2, R'_4), 5 – ПХ-VI (Q'_2, R'_2), 6 – ПХ-VIII (Q'_2, R'_7), 7 – ПХ-IX (Q'_2, R'_9), 8 – ПХ-X (Q'_2, R'_{10}), 9 – ПХ-XI (Q'_2, R'_{11}), 10 – ПХ-XII (Q'_2, R'_{12}), 11 – ПХ-XIII (Q'_2, R'_8), 12 – ПХ-XIV (Q'_2, R'_6), 13 – ПХ-XV (Q'_3, R'_3), 14 – ПХ-XVII (Q'_5, R'_3), 15 – ПХ-XVI (Q'_4, R'_7).

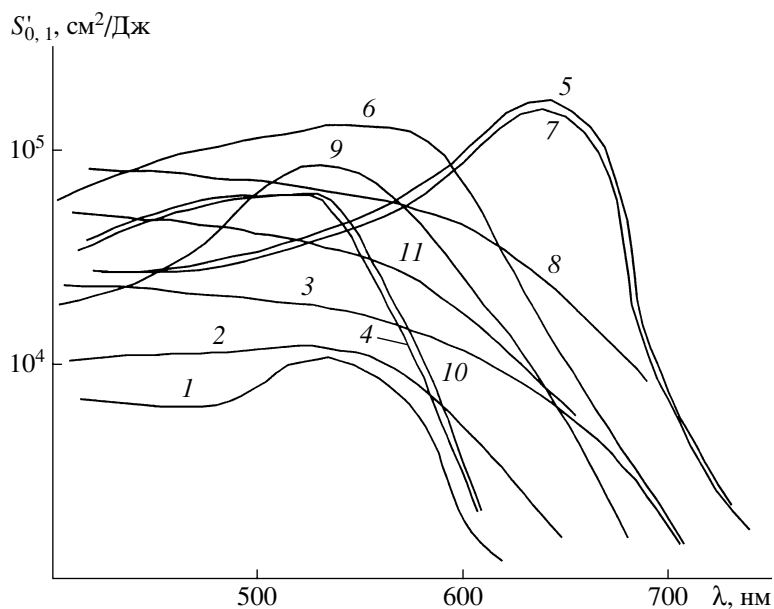


Рис. 5. Спектры светочувствительности $S'_{0,1}$ пленок ПХ (Q'_2, R'), содержащих сенситизаторы акцепторного типа (5%) или красители (1% от массы полимера): 1 – ПИ-III (R'_5) + Р6Ж, 2 – ПИ-III (R'_5) + Р6Ж + ТНФ, 3 – ПИ-VIII (R'_7) + ТНФ, 4 – ПИ-VIII (R'_7) + Р6Ж, 5 – ПИ-VIII (R'_7) + МЗ, 6 – ПИ-VIII (R'_7) + ЦГПИ, 7 – ПИ-XIV (R'_6) + МЗ, 8 – ПИ-XIV (R'_6) + ТНФ, 9 – ПИ-XIV (R'_6) + Р6Ж, 10 – ПИ-IX (R'_9) + Р6Ж, 11 – ПИ-IX (R'_9) + ТНФ.

в случае ПИ, из образующихся при фотовозбуждении эксиплексов.

ПХ содержат в положении 2 хиразолонового цикла различные заместители: метил, фенил, дифенил, тиенил и бензил. Следует отметить, что замена метильного радикала ($Q' = Q'_1$) на фенильный ($Q' = Q'_2$) в хиразолоновом цикле приводит к улучшению растворимости полимеров. ПХ при $R = C_6H_5$ растворимы не только в МП, но и в ДМАА, а также в хлороформе ($R' = R'_5, R'_6, R'_9$ и R'_{11}). При этом светочувствительность $S_{0,1}$ в ряде случаев возрастала почти в 2 раза (табл. 2, образцы I и II), что, вероятно, связано с изменением как акцепторных свойств хиразолонового фрагмента, так и с влиянием стерического фактора. Замена фенильного на бензильный ($Q' = Q'_5$) или дифенильный ($Q' = Q'_3$) фрагмент не влияло на фотопроводящие свойства ПХ, а введение тиенила ($Q' = Q'_4$) вызвало существенное понижение $S_{0,1}$ (до 8.2×10^{-4} (лк с) $^{-1}$).

Сравнение данных по $S_{0,1}$ для ранее изученных ПИ [18] и ПХ, полученных на основе мостиковых диаминов, показывает, что указанные полимеры обладают одинаковым уровнем светочувствительных свойств. При этом введение в двуядерные мостиковые диамины ($R' = R'_1, R'_2$) двух фенокси групп ($R' = R'_5$) приводило к увеличению $S_{0,1}$ как для ПИ, так и для ПХ (табл. 2, образцы III, VI, VII) и смещению спектра $S_{0,1}(\lambda)$ в длинноволновую область. Следует отметить, что для ПХ-IV, синтезированного на основе 4,4'-бис-(аминофенил)резорцина ($Q'_2R'_3$), светочувствительность ($S_{0,1} = 6.0 \times 10^{-3}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.12$) более чем в 2 раза выше, чем для соответствующего ПИ ($Q_1R'_3$) ($S_{0,1} = 2.3 \times 10^{-3}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.026$). Однако в случае полимеров на основе 4,4'-бис-(аминофенокси)дифенилпропана ($R' = R'_5$) сравнение выглядит не в пользу ПХ: $S_{0,1} = 5.1 \times 10^{-2}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.080$ и $S_{0,1} = 3.2 \times 10^{-3}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.060$ для ПИ ($Q_1R'_5$) и ПХ-III ($Q'_2R'_5$) соответственно.

Введение гетероциклов в аминную составляющую ($R' = R'_7 - R'_{12}$) мономерного звена ПХ привело, как и в случае ПИ [9], к повышению их собственной светочувствительности. При этом в ряду ПХ данное явление в большей степени характерно для полимеров, содержащих гетероциклы в боковой цепи (табл. 2, образцы IX–XII), а в ряду ПИ – в основной цепи ($R' = R'_8$). Интегральная светочувствительность рассматриваемых ПХ находится на уровне $S'_{0,1} = 5.0 \times 10^4$ см 2 /Дж, что на порядок выше, чем у соответствующих ПИ, а энергетическая светочувствительность ПХ в 3–4 раза превышает таковую в случае ПИ. Слабое поглощение в длинноволновой области характеризуется величиной E_{opt} в пределах 3.07–3.50. Высокая собственная $S_{0,1}$ исследуемых ПХ (рис. 4) при наличии слабого длинноволнового поглощения свидетельствует о высоком квантовом выходе фотогенерации носителей заряда и эффективном переносе заряда в КПЗ в возбужденном состоянии. В то же время большинство представленных ПХ демонстрируют значительно меньшую эффективность сенсibilизации фотопроцесса по сравнению с ПИ (рис. 1, 4, 5).

Представляло интерес сравнить фоточувствительность ПИ и ПХ, полученных при использовании в качестве мономера 4,4'-диаминотрифениламина. Исследование показало, что введение звеньев трифениламина в полихиразолоновую цепь, как и в ПИ, привело к расширению спектральной области чувствительности (рис. 4, 5) и к четырехкратному увеличению собственной $S_{0,1}$ по сравнению с указанными ПХ (табл. 1, 2). ПХ-XIV ($Q'_2R'_6$) (рис. 4) обладает максимальной собственной светочувствительностью ($S_{0,1} = 8.2 \times 10^4$ см 2 /Дж) в ряду исследованных ПИ и ПХ. В то же время снижение эффективности сенсibilизации светочувствительности ПХ по сравнению с ПИ особенно заметно в случае ПХ, содержащего остаток трифениламина. Так, введение в полимерные слои молекул ТНФ в случае ПИ приводит к увеличению $S_{0,1}$ на порядок, тогда как в случае ПХ – только в 5 раз.

При введении в полимерные слои ПХ сенсibilизирующих добавок ТНФ, ТЦЭ, МЗ или Р6Ж происходило расширение спектральной области чувствительности на весь видимый диапазон

спектра. При этом $S_{0,1}$ увеличивалась в 1.5–2 раза, а при добавлении ЦГПИ – в 3–4 раза (табл. 2, рис. 5). В зависимости от окружения характер флуоресцирующего эксиплекса может изменяться. Так, добавление некоторых красителей в пленки ПХ приводит к сенсibilизированной фотогенерации носителей заряда, которая сопровождается тушением флуоресценции красителя, причем безызлучательный перенос энергии невозможен, так как не соблюдается необходимое для этого условие – перекрывание спектров флуоресценции красителя и поглощения полимера. Процесс сенсibilизации обусловлен образованием нефлуоресцирующего эксиплекса с участием красителя и донора электронов в исходном полимере, который далее трансформируется в ион-радикальную пару с последующим образованием свободных носителей заряда. Исследование сенсibilизации ПХ на примере красителя Р6Ж показало, что большинство ПХ не тушат или слабо тушат флуоресценцию красителя Р6Ж, на что указывает соотношение $\phi_c : \phi_x = 1-2$ (ϕ_c и ϕ_x – квантовый выход флуоресценции сенсibilизатора в инертном полимере – ПММА и данном полимере соответственно). При введении в цепь ПХ бензоксазольных, бензтиазольных и бензоксадиазольных фрагментов в ряде случаев степень тушения возрастала до $\phi_c/\phi_x = 3-7$ и только для ПХ-VIII ($Q_2'R_7'$) $\phi_c/\phi_x = 106$. Действительно, при введении Р6Ж и МЗ в пленки бензимидазолсодержащего ПХ наблюдалось наиболее заметное возрастание $S_{0,1}$ (табл. 2 и рис. 4, 5) по сравнению с другими ПХ.

По данным расчета модельного соединения 2-фенил-3-фенилхиназолона, плоскости хиназолоновой гетероциклической системы и ароматического заместителя в положении 3 взаимно перпендикулярны. Значительное отклонение от копланарности свидетельствует о неэффективности π -сопряжения в ПХ уже в пределах одного повторяющегося звена, что приводит к локализации π -электронов в пределах структурных элементов полимерной цепи, а для таких систем, как правило, сенсibilизация фото процесса неэффективна [4].

Авторы выражают благодарность К.К. Калниньшу за консультацию и расчет модельного соединения полихиназолона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А.В. // Рос. хим. журн. 2001. № 5–6. С. 41.
2. Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Василенко Н.А., Маленко С.В., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 720.
3. Hasegawa M., Horie K. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 259.
4. Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1787.
5. Котов Б.В., Берендяев В.И., Румянцев Б.М., Беспалов Б.П., Лунина Е.В., Василенко Н.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 1. С. 81.
6. Котов Б.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.
7. Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990.
8. Александрова Е.Л., Соколова Н.Б., Василенко Н.А. // Опт. журн. 2000. Т. 67. № 6. С. 61.
9. Носова Г.И., Александрова Е.Л., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Гофман И.В., Лукьяшина В.А., Жукова Е.В., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1584.
10. Fukami A., Itsaka K., Kubota S. // J. Macromol. Sci., Chem. 1990. V. 27. № 2. P. 179.
11. Kubota S., Moriwaki T., Ando T., Eton S., Fukami A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 9. P. 2047.
12. Ртищев Н.И., Ельцов А.В., Квитко И.Я., Алам Л.Б. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 9. С. 2070.
13. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химической связи, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
14. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чанек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Рига: Зинатне, 1988. С. 99, 189.
15. Александрова Е.Л., Черкасов Ю.А. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. № 3. С. 455.
16. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 554.
17. Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 10. С. 1661.
18. Александрова Е.Л., Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Лукьяшина В.А., Конозобко Е.В., Кудрявцев В.В. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 6. С. 678.

Photosensitivity of Polyimides and Polyquinazolones Based on Aromatic and Heteroaromatic Diamines

G. I. Nosova, N. A. Solovskaya, K. A. Romashkova,
A. V. Yakimanskii, A. E. Aleksandrova, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: kudryav@hq.macro.ru*

Abstract—Soluble polyimides containing triphenylamine residues as substituents at the imide nitrogen atom and polyquinazolones with diphenyl oxide, diphenylpropane, benzimidazole, benzoxazole, benzothiazole, oxadiazole, and triphenylamine moieties in the diamine component of the repeating unit have been synthesized. The spectroscopic study of polyquinazolones indicates their capability for donor–acceptor interactions. Emission bands of the polymers are of the exciplex nature. The photogeneration of current carriers in the polymers under study has been examined by the method of surface potential photoinduced decay. It has been shown that the intrinsic photosensitivity of polyquinazolones is nearly the same as (or somewhat higher than) that of the corresponding polyimides, but the former polymers are characterized by a less efficient spectral sensitization by dyes and donor–acceptor additives.

УДК 541(64+14):539.199

ЛОКАЛЬНЫЕ ФОРМЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ХРОМОФОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ¹

© 2008 г. Н. А. Никонорова, Н. Н. Смирнов, В. В. Кудрявцев, А. В. Якиманский

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 24.04.2007 г.

Принята в печать 24.01.2008 г.

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы локальные формы молекулярной подвижности гребнеобразных статистических сополиметакрилатов. Боковые ответвления представляют собой чередующиеся хромофорсодержащие цепи и гибкие фторметиленовые последовательности. В стеклообразном состоянии обнаружено две области релаксации дипольной поляризации – γ_2 - и β -процессы, обусловленные подвижностью концевых полярных групп и переориентацией хромофорных групп относительно их длинной оси соответственно. Времена релаксации γ_2 -процесса зависят от соотношения гибкой и жесткой частей в сополимере. Молекулярная подвижность в области β -процесса слабо зависит от строения хромофора, а его интенсивность определяется степенью замещения хромофорных групп.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется полимерам, обладающим нелинейными оптическими свойствами, такими, например, как генерация второй и третьей гармоник. В ряде случаев для пленок хромофорсодержащих полимеров удается получать значения коэффициентов генерации второй гармоники d_{33} и электрооптических коэффициентов r_{33} , сопоставимые с таковыми, полученными для типичных неорганических кристаллов [1–3]. Нелинейные оптические свойства в полимерах обеспечивает присутствие в основной (или) боковой цепи ковалентно присоединенных хромофорсодержащих групп при условии их макроскопической нецентросимметричной ориентации, которая возникает в результате выдержки полимерных пленок в сильных электрических полях (например, в коронном разряде) [1, 4, 5]. В то

же время ориентация хромофорсодержащих фрагментов при взаимодействии внешних полей возможна только в процессе их молекулярной подвижности. Это означает, что должна существовать корреляция между молекулярной подвижностью хромофоров и проявлением нелинейных оптических свойств.

Метод диэлектрической спектроскопии позволяет исследовать молекулярную подвижность полимеров различного строения. При этом полярные группы макромолекулы являются естественными “метками”, позволяющими наблюдать области максимума на частотных и температурных зависимостях диэлектрических потерь ϵ'' . Для рассматриваемого процесса релаксации дипольной поляризации время релаксации $\tau_{\text{макс}}$ определяется из положения $\epsilon''_{\text{макс}}$ на частотных зависимостях фактора диэлектрических потерь $\epsilon'' = \phi(f)$.

Сравнивая диэлектрические спектры для полимеров с последовательно изменяющимся химическим строением, можно определить молекулярные механизмы релаксационных процессов.

При исследовании молекулярной подвижности полезным дополнением к диэлектрическому методу является метод термостимулированных токов деполяризации. Оба метода связаны, поскольку

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов” (координатор – академик В.А. Гартковский), проекта “Наноструктурированные полимерные материалы с электролюминесцентными, нелинейными оптическими и сенсорными свойствами” (координатор – академик М.В. Алфимов) и гранта 2007 г. Министерства образования и науки Испании (провинция Валенсия).

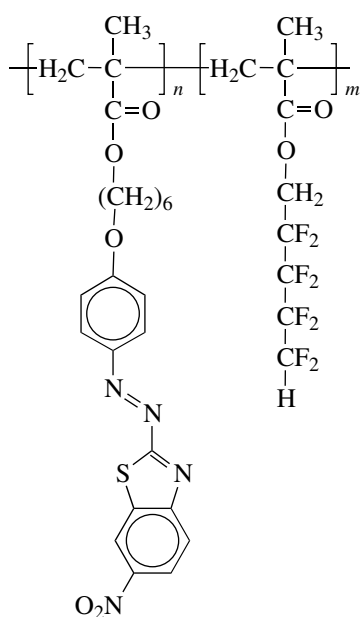
E-mail: n_nikonorova2004@mail.ru (Никонорова Наталья Алексеевна).

ку области максимума на частотных (температурных) зависимостях фактора диэлектрических потерь и общих спектрах тока деполяризации $I = \varphi(T)$ обусловлены тепловой ориентационной подвижностью кинетических единиц, имеющих в своем составе полярную группу. Результаты диэлектрического метода и метода термостимулированных токов деполяризации могут быть сопоставлены при эквивалентной частоте f_e [6–11].

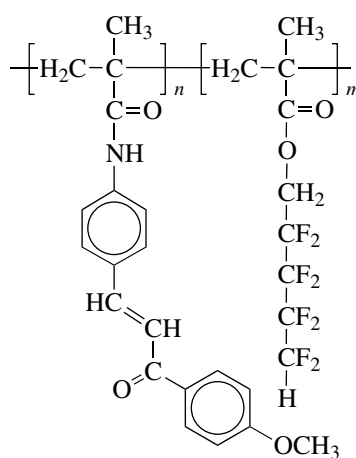
Метод термостимулированных токов деполяризации в ряде случаев позволяет наблюдать на

зависимостях $I = \varphi(T)$ две области максимума, которые на диэлектрических зависимостях проявляются как одна широкая область диэлектрической дисперсии [9–11].

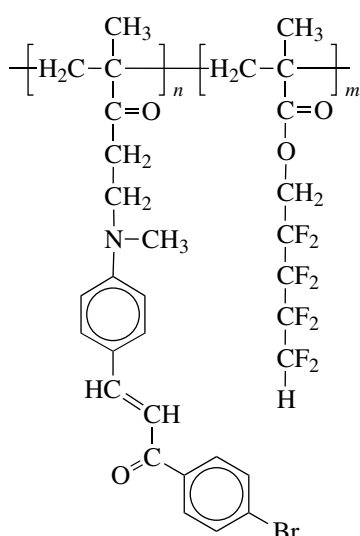
В настоящей работе изучен гребнеобразный полиоктафторамилметакрилат (**П**) и статистические сополимеры (**СП**) на его основе, в которых часть боковых групп $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$ замещена хромофорсодержащими фрагментами. Химические формулы СП приведены ниже.



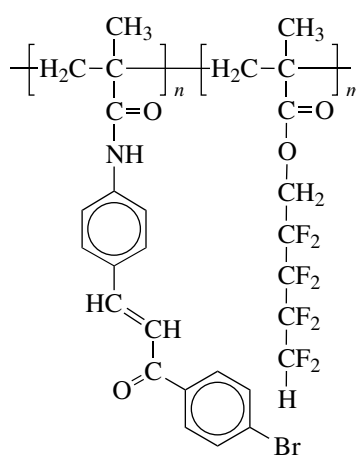
СП-1



СП-2



СП-3



СП-4

где $n : m = 20 : 80$ (СП-1) и $50 : 50$ (СП-2–СП-4). Кроме того, исследован сополимер СП-4В, в котором по сравнению с СП-4 боковые группы $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$ заменены на $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{H}$. Синтез сополимеров описан в работе [12]. Там же приведены их состав и характеристическая вязкость.

Ранее диэлектрическим методом изучены сополимеры СП-1–СП-4, когда они находились в высокоэластическом состоянии [12, 13]. Было показано, что при температурах, на $\sim 30^\circ\text{C}$ превышающих T_c , имеет место процесс релаксации дипольной поляризации, δ -переход, обусловленный переориентацией хромофорсодержащих функциональных групп, ответственных за проявление нелинейных оптических свойств. При этом изменение концентрации хромофоров в сополимере сопровождается изменением механизма молекулярной подвижности δ -перехода. Исследование молекулярной подвижности диэлектрическим методом сополимеров СП-1–СП-4, находящихся в высокоэластическом состоянии, важно с практической точки зрения, так как позволяет дать рекомендации по определению температуры поляризации (она должна быть по крайней мере не ниже температуры перехода δ -перехода) и оптимальной степени замещения хромофорсодержащих групп для достижения высокого уровня нелинейных оптических свойств.

Настоящая работа посвящена исследованию молекулярной подвижности хромофорсодержащих сополимеров СП-1–СП-4 при низких температурах (в стеклообразном состоянии). При температурах ниже T_c возможны только мелкошабные (локальные) формы молекулярной подвижности: переориентация небольших кинетических единиц (отдельных атомов, групп) либо переориентация на небольшие углы более громоздких фрагментов (хромофорных, мезогенных групп) относительно их длинной оси. Молекулярная переориентация хромофорных групп при $T < T_c$ позволяет им подстраиваться друг к другу, что при более высоких температурах в высокоэластическом состоянии облегчает их макроскопическую ориентацию. Отсюда следует, что, изучая локальные формы молекулярной подвижности, можно прогнозировать морфологические особенности полимеров при более высоких температурах.

Локальные формы молекулярной подвижности осуществляются в пределах небольшого свободного объема полимера и определяются главным образом внутримолекулярными взаимодействиями.

Цель настоящей работы – установление корреляции между химическим строением сополимеров СП-1–СП-4 и локальными формами молекулярной подвижности, включая подвижность хромофорсодержащих кинетических единиц, ответственных за проявление нелинейных оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих хромофорсодержащих мономеров с октафторамилметакрилатом в растворе ДМАА (30 мас. %) при 70°C ; инициатор ДАК (1 мас. %) [12].

Диэлектрические измерения проводили с помощью автоматического частотного анализатора FRA-1260 (“Novocontrol”). Исходными образцами служили пленки, полученные прессованием при температуре, превышающей температуру стеклования на $30\text{--}50^\circ\text{C}$. В качестве электродов использовали латунные диски. Диаметр верхнего диска составлял $10\text{--}20$ мм. Толщина образца задавалась 50 -микронными кварцевыми волокнами, диэлектрические потери и объемная доля которых столь малы, что не оказывают влияния на диэлектрические свойства образца.

Общие спектры тока деполяризации $I = \varphi(T)$ получали на спектрометре TSC-RMA (“Thermhold”) следующим образом. При температуре поляризации 60°C образец в течение 2 мин выдерживали в электрическом поле напряженностью 300 В/мм, затем температуру (не снимая поля) понижали до -160°C ; далее получали зависимость $I = \varphi(T)$ со скоростью нагревания 7 град/мин. Образцы – прессованные пленки толщиной $0.1\text{--}0.3$ мм; электроды – алюминиевые или латунные диски диаметром 10 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрическое поведение сополимеров в стеклообразном состоянии

Для каждого из сополимеров СП-1–СП-4, СП-4В, а также для полимера П получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и

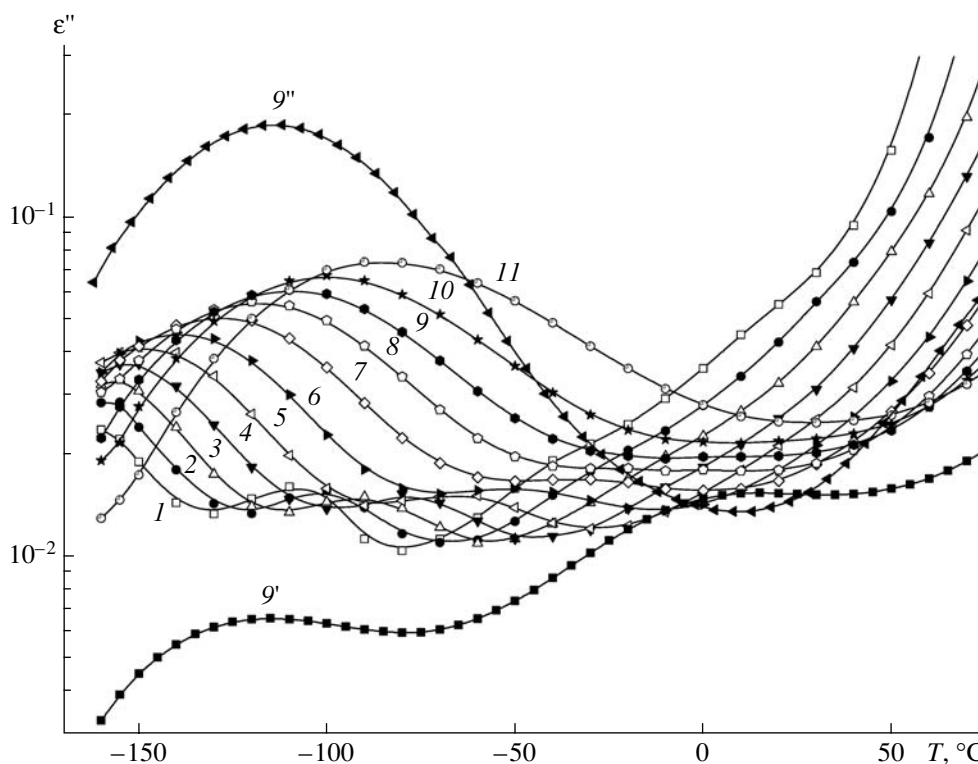


Рис. 1. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь при 0.049 (1), 0.36 (2), 2.64 (3), 19.3 (4), 142 (5), 1040 (6), 7620 (7), 37 500 (8), 123 000 (9, 9', 9''), 409 320 (10) и 2 000 000 Гц (11) для СП-4 (1–9), СП-4В (9') и П (9'').

фактора диэлектрических потерь ϵ'' в интервале частот 10^{-2} – 10^7 Гц и температур от комнатной до -160°C .

Зависимости $\epsilon'' = \varphi(f)$ и $\epsilon'' = \varphi(T)$, измеренные в стеклообразном состоянии, для всех сополимеров свидетельствуют о наличии двух областей диэлектрического поглощения: высокочастотной (низкотемпературной) и низкочастотной (высокотемпературной). На рис. 1 в качестве примера приведены температурные зависимости $\epsilon'' = \varphi(T)$ для СП-4 при разных частотах (кривые 1–11), а также для СП-4В (кривая 9') и П (кривая 9''). Для сопоставления диэлектрического поведения сополимеров различной структуры на рис. 2 представлены частотные зависимости $\epsilon'' = \varphi(f)$ для СП-1–СП-4 (кривые 1–4), СП-4В (кривая 5) и П (кривая 6) при -90°C .

При рассмотрении процессов релаксации дипольной поляризации на рис. 1 и 2 следует учитывать интерпретацию диэлектрических процессов, имеющих место в стеклообразном состоянии в гребнеобразных ЖК-полимерах. Это обусловлено тем, что архитектура исследуемых сополиме-

ров аналогична таковой для гребнеобразных ЖК-полимеров. При этом хромофорные группы, присоединенные к гибкой основной цепи, могут рассматриваться как мезогенные.

Ниже T_c для гребнеобразных ЖК-полимеров выявлено несколько областей диэлектрической дисперсии в порядке уменьшения температуры: β -, γ_1 - и γ_2 -процессы, обусловленные переориентацией мезогенной группы относительно длинной оси, подвижностью метиленовой развязки и переориентацией полярной концевой мезогенной группы соответственно [14–19]. Учитывая общность химического строения, можно полагать, что аналогичные процессы будут наблюдаться и в исследуемых сополимерах.

Времена релаксации обоих процессов, наблюдаемых на рис. 1 и 2, были определены из частотных зависимостей ϵ'' , описанных с помощью эмпирического уравнения Гавриилака–Негами [20]:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \sum_{k=1}^2 \text{Im} \left[\frac{\Delta\epsilon_k}{\{1 + (i\omega\tau_{\text{NH}_k})^{\alpha_k}\}^{\beta_k}} \right], \quad (1)$$

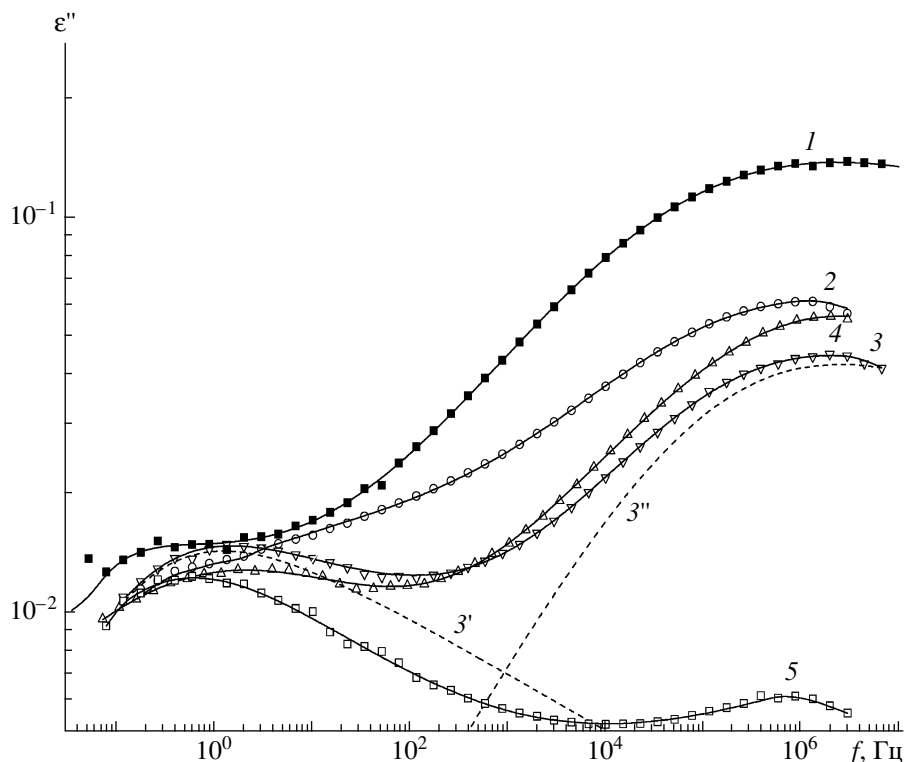


Рис. 2. Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь для СП-1 (1), СП-2 (2), СП-3 (3), СП-4 (4) и СП-4В (5) при -90°C . Сплошные кривые – описание зависимостей $\varepsilon'' = \varphi(f)$ по уравнению (1) как суммы двух процессов, штриховые – разделение кривой 3 на β - ($3'$) и γ_2 -процессы ($3''$).

где $\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость, $\omega = 2\pi f$ (f – частота переменного электрического поля), $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ – инкремент диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_0 = \varepsilon'$ при $\omega \rightarrow 0$, $\varepsilon_{\infty} = \varepsilon'$ при $\omega \rightarrow \infty$); α и β – расчетные параметры, отвечающие расширению и асимметрии распределения времен релаксации соответственно; k – низко- или высокочастотный процесс, τ_{HN} – время релаксации Гавриилака–Негами. Соотношение между наивероятнейшим временем релаксации $\tau_{\text{макс}}$ и τ_{HN} определяется формулой [21]

$$\tau_{\text{макс}} = \tau_{\text{HN}} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{\text{HN}})\beta_{\text{HN}}}{2(\beta_{\text{HN}} + 1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi(\alpha_{\text{HN}})}{2(\beta_{\text{HN}} + 1)}\right)} \right]^{1/(\alpha_{\text{HN}})} \quad (2)$$

При этом $\tau_{\text{макс}} = 1/2\pi f_{\text{макс}}$, где $f_{\text{макс}}$ – частота, при которой ε'' проходит через максимум.

Уравнение (1) позволяет определить вклад каждого из процессов в зависимость $\varepsilon'' = \varphi(f)$. Для сополимеров СП-1–СП-4, СП-4В зависимости

$\varepsilon'' = \varphi(f)$ удовлетворительно описываются суммой двух процессов – сплошные кривые 1–5 (рис. 2); для СП-3 в качестве примера представлено разделение зависимости $\varepsilon'' = \varphi(f)$ на низкочастотный (кривая $3'$) и высокочастотный процессы (кривая $3''$).

Времена релаксации $\tau_{\text{макс}}$, определенные по уравнениям (1) и (2) при различных температурах, представлены на рис. 3. Зависимости $-\lg \tau_{\text{макс}} = \varphi(1/T)$ линейные и описываются обычным уравнением Аррениуса

$$\tau(T)_{\text{макс}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

где $\tau_0 = \tau_{\text{макс}}$ при $T \rightarrow \infty$, E_a – энергия активации (для локальных форм подвижности составляет ~ 25 – 35 кДж/моль), R – газовая константа.

Значения параметров уравнения (3) $-\lg \tau_0$ и E_a для процессов релаксации дипольной поляризации, наблюдаемых в исследованных системах в стеклообразном состоянии, приведены в таблице.

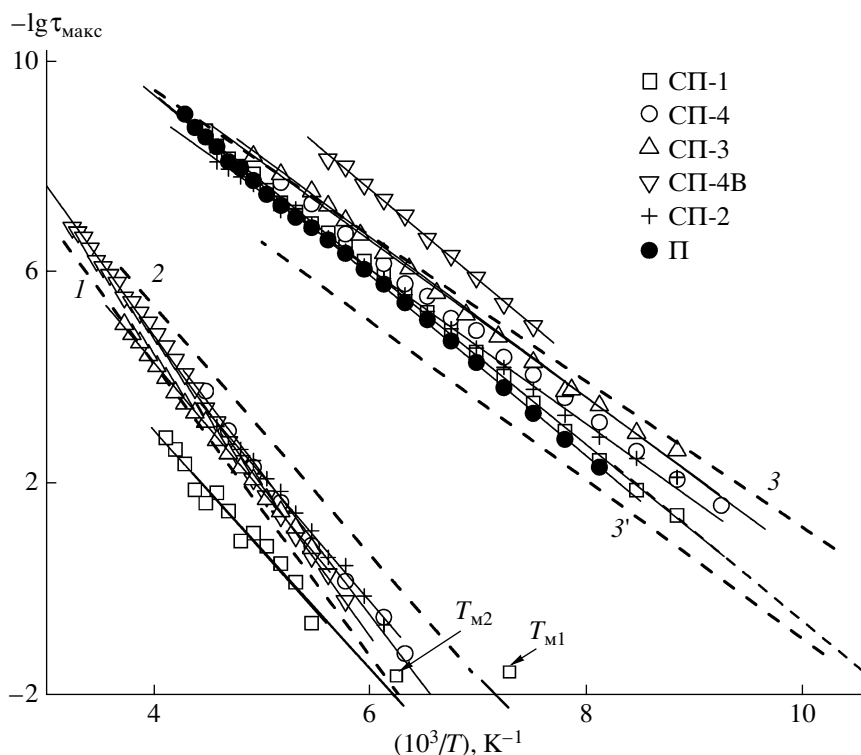


Рис. 3. Зависимости $-\lg \tau_{\max}$ от обратной температуры для СП-1–СП-4 и СП-4В (сплошные линии) и гребнеобразных ЖК-полимеров (пунктирные линии) в области β - (1) [9, 16–18, 22, 23], γ_1 - (2) [9, 16–18, 24] и γ_2 -процессов (3, 3') [15–18, 24].

Определим молекулярные механизмы низко- и высокочастотных процессов диэлектрической дисперсии. Для этого сопоставим зависимости $-\lg \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ для СП-1–СП-4, СП-4В и гребнеобразных ЖК-полимеров в области β -, γ_1 - и γ_2 -процессов.

В области β -процесса молекулярная подвижность функциональных мезогенных групп в гребнеобразных ЖК-полимерах слабо зависит от их химического строения. При этом температурные зависимости времени релаксации отвечают прямой 1 на рис. 3 [9, 16–18, 22, 23].

Что касается γ_1 -процесса, молекулярная подвижность развязки зависит от ее длины. На диэлектрических зависимостях γ_1 -процесс можно наблюдать, начиная с $n = 5-6$ (n – число метиленовых групп в развязке). В этом случае температурная зависимость времени релаксации в области γ_1 -процесса отвечает прямой 2 на рис. 3. С ростом n зависимость $-\lg \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ в области γ_1 -процесса сдвигается в сторону низких температур [9, 16–18, 24]. Из сополимеров, исследованных в на-

стоящей работе, только для СП-1, имеющего развязку из шести метиленовых групп, можно ожидать появления γ_1 -процесса.

Самый низкотемпературный γ_2 -процесс (с наименьшими временами релаксации) наблюдается, если переориентация концевых групп сопровождается изменением проекции дипольного момента на направление измерительного электрического

Полей. Параметры уравнения Аррениуса в области низко- и высокочастотного процессов

Образец	$-\lg \tau_0, c$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$-\lg \tau_0, c$	$E_a, \text{кДж/моль}$
	низкочастотный β -процесс		высокочастотный γ_2 -процесс	
СП-1	12.2	44.0 ± 3.6	16.0	31.8 ± 0.2
СП-2	14.1	46.0 ± 1.1	14.8	28.0 ± 0.2
СП-3	14.0	48.8 ± 1.4	15.5	28.4 ± 0.4
СП-4	15.7	51.4 ± 1.8	15.8	28.8 ± 0.3
СП-4В	16.2	54.8 ± 0.7	17.8	32.6 ± 0.5
П	–	–	16.2	32.7 ± 0.2

го поля; в этом случае он является диэлектрически активным. Для гребнеобразных ЖК-полимеров с концевыми группами различной полярности и длины в области γ_2 -процесса зависимости $-\lg \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ занимают положение между прямыми 3 и 3' на рис. 3 [15–18, 24].

Как видно из рис. 3, зависимости $-\lg \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ для низкочастотного процесса близки к прямой 1 (β -процесс), а для высокочастотного процесса занимают положение между прямыми 3 и 3' (γ_2 -процесс). Из этого следует, что низко- и высокочастотные процессы также обусловлены переориентацией хромофорных фрагментов относительно их длинной оси (β -процесс) и подвижностью концевых полярных групп (γ_2 -процесс) соответственно. Диэлектрический γ_1 -процесс, обусловленный движением развязки, в СП-1 обнаружен не был.

Влияние строения гибкой части сополимеров на диэлектрическую релаксацию в области γ_2 -процесса

Определим влияние структуры сополимеров СП-1–СП-4, СП-4В на их диэлектрическое поведение в стеклообразном состоянии.

Сопоставление диэлектрического поведения сополимеров СП-4 и СП-4В, различающихся только гибкой частью, показывает, что интенсивность в области γ_2 -процесса для сополимера с фторалкильной боковой цепью значительно выше по сравнению с сополимером с метиленовой боковой цепью (ср. кривые 9 и 9' на рис. 1 и кривые 4 и 5 на рис. 2). Это связано с различной полярностью концевых групп CF_2H и CH_3 , дипольные моменты которых равны ~ 2 и 0.37 Д [25]. Более того, вращение симметричных групп CH_3 не изменяет проекцию дипольного момента на направление электрического поля и не может являться источником диэлектрического поглощения в области γ_2 -процесса.

Влияние полярности концевых групп на интенсивность γ_2 -процесса

Для сополимеров с фторалкильной боковой цепью СП-1–СП-4 γ_2 -процесс обусловлен наложением двух релаксационных процессов, $\gamma_{2\text{xp}}$ и $\gamma_{2\text{ф}}$, возникающих вследствие переориентации

концевых полярных групп хромофора (Br , OCH_3 или NO_2) и концевых групп CF_2H соответственно. Но описать зависимость $\epsilon'' = \varphi(f)$ в области γ_2 -процесса как сумму двух процессов, $\gamma_{2\text{xp}}$ и $\gamma_{2\text{ф}}$, не удалось, поскольку их времена релаксации близки.

Тем не менее, температурно-частотное положение $\gamma_{2\text{xp}}$ - и $\gamma_{2\text{ф}}$ -процессов может быть определено, исходя из следующих соображений. В сополимере СП-4В, который не содержит группы CF_2H , γ_2 -процесс обусловлен переориентацией только концевых полярных групп Br хромофора. В полимере П, где нет хромофорных групп, γ_2 -процесс связан с подвижностью концевых групп CF_2H . Это означает, что температурные зависимости времени релаксации в области γ_2 -процесса на рис. 3 для СП-4В и П обусловлены именно $\gamma_{2\text{xp}}$ - и $\gamma_{2\text{ф}}$ -процессами.

Для сополимеров СП-2–СП-4 зависимости $-\lg \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ в области γ_2 -процесса занимают положение между зависимостями $-\lg \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ для $\gamma_{2\text{xp}}$ - и $\gamma_{2\text{ф}}$ -процессов. В случае СП-1, где доля гибкого сомономера составляет 80%, времена релаксации γ_2 -процесса практически совпадают с таковыми для $\gamma_{2\text{ф}}$ -процесса (рис. 3).

В исследованных сополимерах дипольные моменты концевых полярных групп хромофоров Br , OCH_3 и NO_2 составляют 1.56, 1.28 и 4.01 [25]. Интенсивность γ_2 -процесса определяется полярностью концевых групп, но при этом необходимо учитывать их концентрацию, которая зависит от степени замещения хромофорных групп, длины хромофорсодержащих цепей и строения гибкого сомономера.

Сопоставление кривых 9 (СП-4), 9' (СП-4В) и 9'' (П) на рис. 1, а также кривых 4 и 5 на рис. 2 показывает, что преобладающий вклад в γ_2 -процесс дают именно группы CF_2H . Для сополимеров СП-2, СП-3 и СП-4 с фторсодержащими гибкими цепями, одинаковой степенью замещения хромофоров, близкой полярностью концевых групп (Br или OCH_3) и одинаковым строением хромофора значения интенсивности γ_2 -процесса также оказываются близкими (рис. 2, кривые 2–4).

*Диэлектрическая релаксация
в области β -процесса*

β -процесс наблюдался во всех исследованных в работе сополимерах. Как сказано выше, молекулярным источником β -процесса является переориентация боковых хромофорных групп относительно их длинной оси. В сополимерах СП-1–СП-4 с фторалкильным сомономером выделение β -процесса из частотных зависимостей ϵ'' по уравнению (1) затруднено. Это связано с тем, что из-за высоких значений $\epsilon''_{\text{макс}}$ в области γ_2 -процесса β -релаксация проявляется как слабо выраженное плечо на высокотемпературной (низкочастотной) ветви γ_2 -процесса (рис. 1 и 2).

Сложнее всего было выделить β -процесс в СП-1. В этом случае вследствие слабой его интенсивности, обусловленной небольшой концентрацией хромофорных групп, наблюдали разброс экспериментальных точек на зависимости $\epsilon'' = \varphi(f)$, возрастающий с понижением температуры. В результате для СП-1 зависимость $-\lg \tau_{\text{макс}} = \varphi(1/T)$ в области β -процесса также имела разброс по временам релаксации (рис. 3).

Для сополимеров СП-2–СП-4, СП-4В, как и для гребнеобразных ЖК-полимеров, интенсивность β -процесса (рис. 2) и его температурно-частотное положение (рис. 3) мало зависят от структуры гибкого компонента, строения хромофора и длины развязки.

В случае СП-1 зависимость $-\lg \tau_{\text{макс}} = \varphi(1/T)$ в области β -процесса по сравнению с остальными сополимерами несколько сдвинута к высоким температурам. Заторможенность β -процесса в СП-1 можно объяснить следующим образом. В СП-2–СП-4, СП-4В длина хромофорсодержащих боковых цепей сопоставима с длиной гибких боковых цепей, что затрудняет взаимодействия между хромофорами. В сополимере СП-1 из-за большой длины развязок хромофорные фрагменты выходят за пределы гибких боковых последовательностей и могут беспрепятственно за счет ван-дер-ваальсовых сил взаимодействовать друг с другом. В результате переориентация хромофорных групп относительно длинной оси становится более заторможенной.

Важен сам факт наличия β -процесса, обусловленного молекулярной подвижностью функциональных хромофорсодержащих фрагментов. Это позволяет им уже в стеклообразном состоянии подстраиваться друг к другу, что предопределяет

ориентационные особенности указанных сополимеров при более высоких температурах.

Энергия активации в области β -процесса (таблица) превышает таковую для локальных мод подвижности. Это можно объяснить тем обстоятельством, что переориентация довольно громоздких хромофорных групп относительно длинной оси зависит не только от ближайшего окружения (как для локальных процессов), но и от межмолекулярных взаимодействий, характерных для кооперативных процессов.

Можно полагать, что в СП-1 некоторый вклад в β -процесс должен давать γ_1 -процесс, обусловленный подвижностью развязки из шести метиленовых групп. При такой длине развязки, как показано ранее для гребнеобразных ЖК-полимеров, имеет место минимальное разнесение β - и γ_1 -процессов по температуре, а отличия во временах их релаксации не превышают одного порядка.

*Термостимулированные токи деполяризации
в сополимере СП-1*

Общий спектр тока деполяризации $I = \varphi(T)$ для сополимера СП-1 в стеклообразном состоянии свидетельствует о наличии двух перекрывающихся процессов (рис. 4). Температуры максимума тока деполяризации $T_{\text{M1}} = -136^\circ\text{C}$ и $T_{\text{M2}} = -112^\circ\text{C}$ определяли, представляя зависимость на рис. 4 как сумму двух гауссовых кривых.

Чтобы идентифицировать молекулярный механизм подвижности в областях максимума, наблюдаемых на рис. 4, температуры T_{M1} и T_{M2} для сополимера СП-1 были сопоставлены с температурным положением $\epsilon''_{\text{макс}}$ при эквивалентной частоте.

Эквивалентная частота f_e (в том случае, когда температурная зависимость времени релаксации подчиняется уравнению Аррениуса) может быть вычислена по формуле [6–8, 26]

$$f_e = \frac{E_a r}{2\pi R T_M^2}, \quad (4)$$

где r – скорость нагревания, T_M – температура максимума тока на общем спектре тока деполяризации.

Эквивалентная частота f_e , определенная по формуле (4), составляла порядка 4×10^{-3} Гц, что отвечает эквивалентному времени релаксации

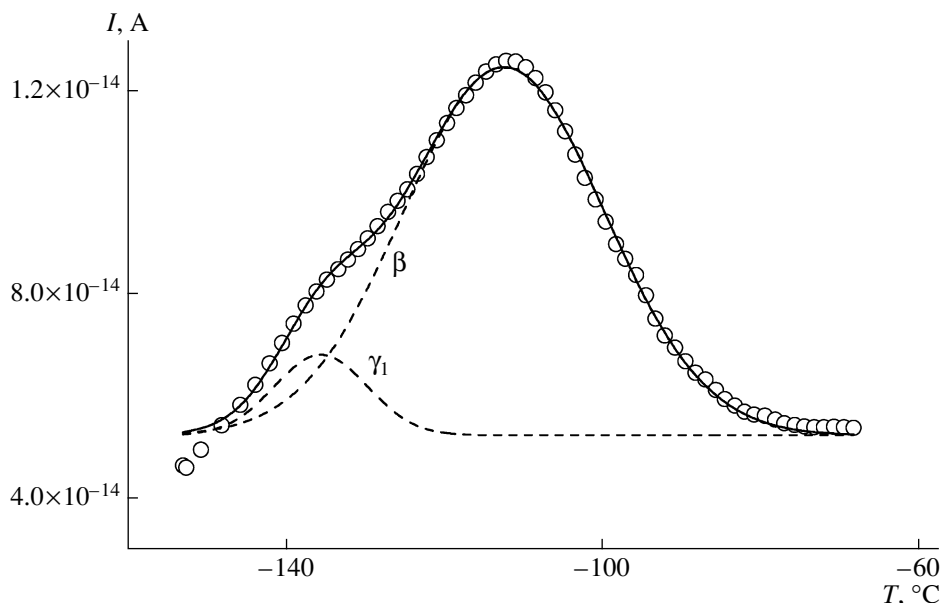


Рис. 4. Температурная зависимость тока деполяризации для СП-1 в области β - и γ_1 -процесса.

$\tau_e = 35$ с ($\lg \tau_e = 1.6$). На рис. 3 температуры T_{M1} и T_{M2} для СП-1 приведены при эквивалентном времени релаксации.

Далее зависимость $-\lg \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ на рис. 3 для СП-1 в области β -процесса и прямую 2 для γ_1 -процесса экстраполировали к τ_e , что дает значения $T_\beta = -109$ и $T_{\gamma_1} = -132^\circ\text{C}$ соответственно, которые близки к температурам T_{M2} и T_{M1} максимумов тока деполяризации. Хорошая корреляция данных обоих методов позволяет утверждать, что максимумы тока деполяризации при T_{M2} и T_{M1} обусловлены β - и γ_1 -процессами.

При экстраполяции температурной зависимости времени релаксации для СП-1 в области γ_2 -процесса к τ_e получаем температуру -179°C , которая лежит за пределами экспериментальной зависимости $I = \varphi(T)$. Это означает, что γ_2 -процесс, наблюдаемый на диэлектрических зависимостях, не имеет аналога на температурных зависимостях тока деполяризации.

Для СП-1 γ_1 - и β -процессы, определяемые по данным диэлектрических измерений, сливались в единый $\beta\gamma_1$ -процесс с близкими временами релаксации. Наличие двух процессов (β и γ_1) на зависимости $I = \varphi(T)$ объясняется лучшей "разрешаемостью" общих спектров тока деполяризации по сравнению с зависимостями $\epsilon'' = \varphi(T)$ и $\epsilon'' = \varphi(f)$, полученными диэлектрическим методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диэлектрическим методом в стеклообразном состоянии исследована молекулярная подвижность гребнеобразных статистических сополимертакрилатов СП-1–СП-4, боковые цепи которых содержат жесткие функциональные хромофорные группы и гибкие последовательности $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{H}$.

В исследованных сополимерах обнаружено две области релаксации дипольной поляризации – γ_2 - и β -процессы. γ_2 -Процесс возникает в результате совместной переориентации концевых полярных групп хромофора (Br , OCH_3 или NO_2) и концевых групп CF_2H гибкого сомономера. Времена релаксации γ_2 -процесса зависят от соотношения в сополимере гибкой и жесткой частей.

β -Процесс имеет место при более высоких температурах, чем γ_2 -процесс, и отражает движение хромофорных групп относительно их длинной оси. Времена релаксации β -процесса мало зависят от строения хромофора, а интенсивность его определяется степенью замещения хромофорных групп в сополимере.

Кроме того, в сополимере СП-1 предполагалось обнаружить γ_1 -процесс, обусловленный переориентацией метиленовой развязки. Но из диэлектрических зависимостей выделить его не удалось: γ_1 -процесс наблюдали только на общем спектре тока деполяризации. Диэлектрический

метод и метод термостимулированных токов деполяризации дополняют друг друга и дают полную картину молекулярной подвижности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yesodha S.K., Pillai C.K.S., Tsutsumi N.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 1. P. 45.
2. *S'heeren G., Persons A., Rondou P., Wiersma J., Van Beylen M., Samyn C.* // Macromol. Chem. Phys. 1993. V. 194. № 5. P. 1733.
3. *Samyn C., Claes G., Rondou P., Van Beylen M., De Wachter A., Persoons A.* // Macromol. Symp. 1996. V. 102. № 1. P. 145.
4. *Riande E., Diaz-Calleja R.* // Electrical Properties of Polymers. New York; Basel: Marcel Dekker, 2004.
5. *Singer K.D., Sohn J.E., Lamana S.* // J. Appl. Phys. Lett. 1986. № 1. V. 49. P. 248.
6. *Van Turnhout V.* // Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam: Elsevier, 1975.
7. *Sessler G.M.* Physical Principles of Electrets / Ed. by G.M. Sessler. Berlin: Springer, 1980.
8. *Mano J.F., Moura-Ramos J.J., Fernandes A., Williams G.* // Polymer. 1994. V. 35. № 24. P. 5170.
9. *Nikonorova N.A., Borisova T.I., Barmatov E.B., Pissis P., Diaz-Calleja R.* // Polymer. 2002. V. 43. № 10. P. 2229.
10. *Nikonorova N.A., Borisova T.I., Barmatov E.B., Pebalk D.A., Diaz-Calleja R.* // Polymer. 2004. V. 45. № 5. P. 1555.
11. *Nikonorova N.A., Borisova T.I., Barmatov E.B., Pissis P., Diaz-Calleja R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5784.
12. *Никонорова Н.А., Смирнов Н.Н., Якиманский А.В., Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашикова К.А., Афанасьева Н.В., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 957.
13. *Nikonorova N.A., Yakimansky A.V., Smirnov N.N., Kudryavtsev V. V., Diaz-Calleja R., Pissis P.* // Polymer. 2007. V. 48. № 2. P. 556.
14. *Moscicki J.K.* // Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications / Ed. by A.A. Collyer. London: Elsevier, 1992.
15. *Simon G.P.* // Dielectric Spectroscopy of Polymers / Ed. by J.P. Runt, J.J. Fitzgerald. Washington: ACS Series, 1997.
16. *Zentel R., Strobl G.R., Ringsdorf H.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
17. *Vallerien S.U., Kremer F., Boffel C.* // Liq. Cryst. 1989. V. 4. № 1. P. 79.
18. *Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Барматов Е.Б., Diaz-Calleja R.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 60.
19. *Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Барматов Е.Б., Шибяев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 237.
20. *Havriliak S., Negami S.* // Polymer. 1967. V. 8. № 1. P. 161.
21. *Diaz-Calleja R.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 24. P. 8924.
22. *Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P., Barmatov E.B., Georgoussis G., Pissis P.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1313.
23. *Schonhals A., Wolf D., Springer J.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6254.
24. *Nikonorova N.A., Borisova T.I., Stakhanov A.I., Shibaev V.P.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 331. P. 59.
25. *Hedvig P.* Dielectric Spectroscopy of Polymers. Budapest: Akademiai Kiado, 1977.
26. *Mano J.F., Moura-Ramos J.J.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 323. № 1. P. 65.

Local Forms of Molecular Mobility in Comb-Shaped Chromophore-Containing Copoly(methacrylates)

N. A. Nikonorova, N. N. Smirnov, V. V. Kudryavtsev, and A. Ya. Yakimanskii

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 190004 Russia
e-mail: n_nikonorova2004@mail.ru*

Abstract—The local forms of molecular mobility of comb-shaped random copoly(methacrylates) have been studied by the method of dielectric spectroscopy. Side branches of these copolymers are composed of alternating chromophore-containing chains and flexible fluoromethylene sequences. Two regions of relaxation of dipole polarization, γ_2 and β processes, related to the mobility of end polar groups and the reorientation of chromophore groups relative to their long axes, respectively, have been discovered in the glassy state. The times of relaxation of the γ_2 process depend on the ratio between the flexible and rigid parts of the copolymer. In the region of the β process, the molecular mobility appears to be slightly dependent on the chromophore structure and its intensity is determined by the degree of substitution of chromophore groups.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 8, с. 1546–1552

УДК 541.64:547.551

АРИЛАМИНОПРОИЗВОДНЫЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА

© 2008 г. М. А. Каюмова*, О. С. Куковинец*, Н. Н. Сигаева**, Р. Р. Муслухов**,
В. Н. Забористов***, В. П. Будтов****, М. И. Абдуллин*

*Башкирский государственный университет
450014 Уфа, ул. Мингажева, 100

**Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

***Открытое акционерное общество “Ефремовский завод СК”
301840 Ефремов Тульской обл., ул. Строителей, 2

****Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 13.04.2007 г.
Принята в печать 27.11.2007 г.

Изложены результаты изучения химической модификации синдиотактического 1,2-полибутадиена путем взаимодействия полимера с ароматическими аминами в присутствии тетрачлоралюмината натрия $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$. С привлечением методов ИК- и ЯМР-спектроскопии установлена структура модифицированного 1,2-полидиена.

Химическая модификация полимеров – один из способов получения новых полимерных материалов. Для модификации удобны полимеры, содержащие в составе макромолекул реакционно-способные группировки, например ненасыщенные. К таким соединениям относятся прежде всего продукты полимеризации диенов. В отличие от 1,4-полидиенов химическая модификация 1,2-полидиенов остается практически не изученной. В этом плане перспективным объектом модификации является 1,2-полибутадиен, в составе макромолекул которого имеются группировки с двойными связями $>\text{C}=\text{C}<$ как в основной цепи, так и в боковых группировках макромолекул. Поскольку в настоящее время химическая индустрия начинает осваивать производство 1,2-полибутадиенов, изучение химической модификации и фи-

зико-химических свойств продуктов модификации указанных полимеров несомненно актуально.

Цель настоящей работы – химическая модификация синдиотактического 1,2-полибутадиена путем введения в состав макромолекул ароматических аминных функциональных групп, изучение структуры и физико-химических свойств полученного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали синдиотактический 1,2-ПБ со следующими характеристиками: $M_n = 52600$, $M_w = 116600$, $M_w/M_n = 2.2$ (M_n , M_w и M_w/M_n определены методом ГПХ), степень кристалличности 18%.

E-mail: gip@anrb.ru (Сигаева Наталья Николаевна).

Введение ароматических аминогрупп в состав макромолекулы 1,2-ПБ осуществляли алкилированием анилина, ацетанилида и N,N-диметиланилина синдиотактическим 1,2-ПБ в среде предельных углеводородов (нонан, декан). Алкилирование проводили при 120°C в присутствии комплексного катализатора – тетрахлоралюмината натрия Na[AlCl₄].

Микроструктуру исходного синдиотактического 1,2-ПБ и его производных анализировали методами спектроскопии ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C. Спектры записывали на приборе “Bruker AM-300” с рабочей частотой 300 (¹H) и 75.47 МГц (¹³C). Спектры ЯМР ¹³C записывали с широкополосной развязкой по протонам в режиме JMOD. Использовали 5%-ные растворы полимера в дейтерированном хлороформе, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Спектральные характеристики исходных реагентов: N,N-диметиланилин – спектр ЯМР ¹³C (δ_C): с 151.2, д113.2, д129.5, д117.2, 40.1 (CH₃). Спектр ЯМР ¹H (δ_H): д6.6, т7.2, т6.7, 2.5 (CH₃). Ацетанилид – (δ_C): с 139.4, д121.7, д131.1, д124.0, с 172.1, к23.8; (δ_H): д7.5, д7.3, т7.1, с 2.2 (CH₃), 5.3 (NH). Анилин – (δ_C): с 148.1, д116.5, д129.9, (δ_H): д6.5, т7.1, т6.8, 7.5 (NH₂).

Вязкость разбавленных растворов исходного синдиотактического 1,2-ПБ и его производных измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде при 25 ± 0.1°C в хлороформе. Значения характеристической вязкости [η] получали двойной экстраполяцией η_{уд}/с и ln η_{отн}/с к с → 0, где η_{уд} – удельная вязкость, с – концентрация раствора (г/дл) и η_{отн} – относительная вязкость [1].

Значения среднемолекулярной массы M_w, среднеквадратичного размера макромолекулы ($\overline{R^2}$)^{1/2} и второго вириального коэффициента A₂ модифицированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ определяли методом светорассеяния [1].

Светорассеяние растворов полимеров измеряли с помощью автоматического фотометра “Fica-50” фирмы “Fica ARZ” (Франция). Источником света служила ртутная лампа в комбинации со светофильтрами, дающая монохроматический пучок

(λ = 546 нм). В качестве эталона использовали бензол, рэлеевская постоянная которого равна 16.3 × 10⁻⁶ для λ = 546 нм при 25°C, растворитель – хлороформ.

Фракционирование модифицированного 1,2-ПБ осуществляли методом дробного осаждения метанолом из 1%-ного раствора в тетрахлорметане. Для предотвращения окисления в раствор полимера добавляли ионол.

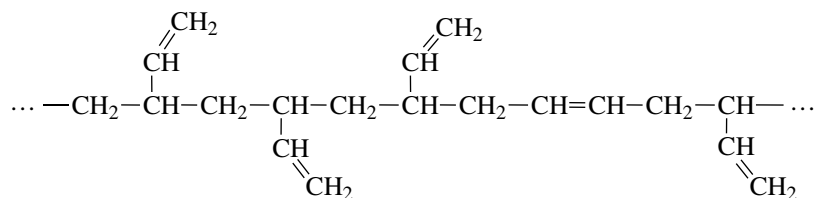
Значения констант уравнения Марка–Куна–Хаувинка в хлороформе для синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ацетанилидом, рассчитывали из зависимости lg[η] от lgM_w методом наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микроструктуры исходного синдиотактического 1,2-ПБ проводили с использованием литературных данных спектроскопии ЯМР ¹³C полибутадиенов с 1,2- и 1,4-звеньями [2, 3]. В спектре ЯМР ¹³C полимера присутствуют характеристические сигналы, содержащихся в макроцепях 1,2-звеньев: триплеты при 113.8–114.9 м.д. и дублеты в области 142.7–143.2 м.д. винильных групп, а также дублетные сигналы при 38.6–39.1 м.д. и триплеты при 41.2–41.9 м.д., относящиеся соответственно к метиновым и метиленовым группам линейной цепи макромолекул. Кроме того, в углеродном спектре исходного образца наблюдается группа дублетных сигналов олефиновых атомов углерода в области 127.6–130.6 м.д., что указывает на наличие в составе макромолекул 1,4-*транс*- и 1,4-*цис*-звеньев. Образование групп сигналов каждого из атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³C с широкополосной развязкой от протонов связано с конфигурационным различием винильных звеньев, а также с разным сочетанием винильных и *цис*- и *транс*-звеньев в диадах исходного синдиотактического 1,2-ПБ. Количество 1,4-звеньев определяли из углеродного спектра исходного синдиотактического 1,2-ПБ, полученного с соблюдением условий количественного ЯМР ¹³C эксперимента для подобных полимеров [4]. Исходя из результатов спектро-

скопии ЯМР ^1H в составе макромолекул использованного в работе синдиотактического 1,2-ПБ содержание 1,4-*транс*- и 1,4-*цис*-звеньев составляло ~10 мол. %.

Согласно спектральным данным, строение макромолекул исходного синдиотактического 1,2-ПБ можно представить со статистическим распределением 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-звеньев:



Структурный анализ функционализированных образцов синдиотактического 1,2-ПБ проводили путем сравнения их спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C и спектров модифицирующих агентов (N,N-диметиланилина, ацетанилида и анилина) со спектрами исходного полимера.

В спектрах ЯМР функционализированного ароматическими аминами синдиотактического 1,2-ПБ присутствует набор сигналов атомов углерода в области 120–150 м.д. и протонов в области 7–8 м.д. ароматических колец. Так, в углеродном спектре синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ацетанилидом, наблюдается два синглетных сигнала 136.8 и 141.6 м.д. и два дублета при 131.2 и 124.3 м.д. фенильных групп и 173.4 (синглет) и 23.5 м.д. (квартет амидной группы). В протонном спектре присутствуют сигналы ароматических протонов при 6.9 и 7.6 м.д. и 2.1 м.д. группы CH_3 амида.

Сравнение экспериментально полученных величин хим. сдвигов с аддитивными расчетными значениями указывает на то, что процесс электрофильного замещения протекает преимущественно в *para*-положение бензольного кольца.

В спектре ЯМР ^1H полидиена, подвергнутого взаимодействию с N,N-диметиланилином, имеются сигналы ароматических протонов в пределах

6.9–7.8 м.д., а также двух метильных групп при 2.7 м.д. В углеродных спектрах изученных функционализированных полимерных продуктов присутствуют два дублетных сигнала при 48.2 и 44.6 м.д., а также квартет при 18.1 и триплет при 36.3 м.д., соответствующие атомам углерода 1–4 (приведенная ниже схема (1)) модифицированных звеньев синдиотактического 1,2-ПБ.

В ИК-спектрах модифицированных образцов наблюдается полоса в области 1500–1600 cm^{-1} , характерная для ароматического кольца. Кроме того, в ИК-спектрах синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ацетанилидом, появлялась полоса поглощения при 1720 cm^{-1} , характерная для связи $>\text{C}=\text{O}$ [5], а в спектрах полимерных продуктов, модифицированных анилином, наблюдается поглощение в области 3420 cm^{-1} , характерное для первичной аминогруппы [5].

Принципиально реакция модификации синдиотактического 1,2-ПБ азотсодержащими ароматическими заместителями может протекать с участием как винильных групп, так и двойных связей $>\text{C}=\text{C}<$, присутствующих в основной цепи полимерных молекул. Однако величина хим. сдвигов и мультиплетность сигналов спектров ЯМР свидетельствуют о функционализации полимера только по метиновому атому (α -атому угле-

Таблица 1. Влияние природы ароматического амина на некоторые характеристики модифицированного синдиотактического 1,2-полибутадиена

Опыт, №	Концентрация реагента в реакционной смеси, моль/л	$[\eta]$ (хлороформ, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$(\overline{R^2})^{1/2}$, Å	$A_2 \times 10^8$, см ³ /г ² моль	$\frac{\overline{h^2}}{M_w} \times 10^{15}$, см ²
1	1,2-ПБ	1.57	90	1010	11.4	7.0
1,2-ПБ, модифицированный N,N-диметиланилином						
2	0.04	1.64	390	1450	1.0	3.0
3	0.07	1.67	670	1480	1.5	2.0
4	0.11	1.69	710	1530	1.0	2.0
5	0.22	1.77	1300	1600	0.5	1.0
1,2-ПБ, модифицированный ацетанилидом						
6	0.04	1.60	310	1020	0.1	2.0
7	0.07	1.63	780	1090	0.1	1.0
8	0.13	1.65	1350	1120	-0.7	1.0
9	0.15	1.69	1560	1230	-0.7	1.0
1,2-ПБ, модифицированный анилином						
10	0.06	1.63	130	1040	5.0	2.0
11	0.07	1.70	230	1590	3.6	1.0
12	0.11	1.83	560	1820	2.7	1.0
13	0.19	2.05	720	2080	2.5	1.0

Установлено, что независимо от химической природы вводимой в состав макромолекул 1,2-полидиена ариламиногруппы с увеличением количества модифицирующего реагента в реакционной массе происходит рост M_w , среднеквадратичных размеров макромолекулярных клубков $(\overline{R^2})^{1/2}$ и

характеристической вязкости $[\eta]$ в хлороформе модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ (табл. 1).

Таблица 2. Фракционирование синдиотактического 1,2-полибутадиена, модифицированного ацетанилидом (табл. 1, образец 8)

Фракция, №	Мольная доля фракции	$[\eta]$ (хлороформ, 25°C), дл/г	$M_w \times 10^{-3}$	$(\overline{R^2})^{1/2}$, Å
Исходный образец		1.2	1350	1120
1	0.397	1.3	3850	3050
2	0.194	0.9	2760	2740
3	0.021	0.7	—	—
4	0.065	0.6	2070	2640
5	0.117	0.6	1650	2330
6	0.066	0.4	950	1460
7	0.020	0.3	—	—
8	0.032	0.3	190	730
9	0.087	0.2	—	—

На основании экспериментальных результатов можно утверждать, что процесс модификации синдиотактического 1,2-ПБ ароматическими аминами сопровождается межмолекулярными реакциями функционализированных звеньев макромолекул полидиена с винильными группами макроцепей. Однако подобные межмолекулярные реакции могут приводить к образованию как разветвленных, так и линейных полимерных цепей.

С целью установления структуры функционализированных макромолекул синдиотактического 1,2-ПБ выполнено фракционирование образцов полимера, модифицированных аминами. Во всех случаях выход фракций составлял 92–95%; изменения микроструктуры фракций зафиксировано не было. Результаты фракционирования и молекулярные характеристики выделенных фракций приведены в табл. 2.

На рис. 1а показана зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от M_w , полученная на основании экспериментальных результатов, пред-

ставленных в табл. 2. Линейный вид зависимости свидетельствует об отсутствии в макромолекулах модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ длинноцепных разветвлений. Следовательно можно полагать, что взаимодействие функционализированных ароматическими аминами звеньев с винильными группами макроцепей протекает в основном по концевым группам с образованием линейных макромолекул.

Из зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ для выделенных фракций синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного ацетанилидом (рис. 1б), были рассчитаны значения констант уравнения Марка–Куна–Хаувинка в хлороформе: $K = 11.1 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.46$.

Одним из параметров, характеризующих взаимодействие полимера с растворителем, является второй вириальный коэффициент A_2 [1]. При введении в состав макромолекул 1,2-полидиена ариламиногрупп значительно уменьшается величина второго вириального коэффициента относительно A_2 по сравнению с исходным полимером (табл. 1). Это указывает на ухудшение термодинамического сродства модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ по отношению к хлороформу.

Введение в макромолекулы полимера полярных заместителей способно заметно влиять на гибкость макромолекулы. Одной из характеристик гибкости макромолекул является приведенный квадрат размера макромолекулы, представляющий отношение среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы \bar{h}^2 к среднемассовой молекулярной массе \bar{h}^2/M_w [1]. Можно было ожидать, что введение объемных заместителей в макромолекулы полимера будет способствовать увеличению статистической жесткости макроцепей. Однако из экспериментальных результатов, представленных в табл. 1, видно, что значения \bar{h}^2/M_w для синдиотактического 1,2-ПБ, модифицированного N,N-диметиланилином, ацетанилидом или анилином, уменьшаются, что свидетельствует об увеличении термоди-

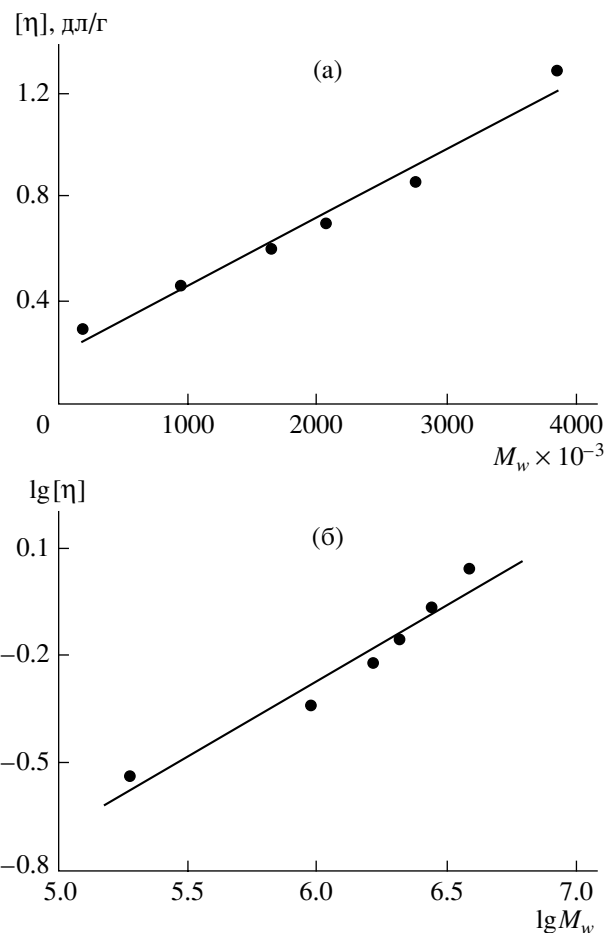


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ фракций модифицированного синдиотактического 1,2-ПБ от M_w фракций (а) и та же зависимость в логарифмических координатах (б). Растворитель хлороформ, $T = 25^\circ\text{C}$.

намической гибкости макромолекул с введением в ее состав ариламиногрупп. Уменьшение параметра \bar{h}^2/M_w при модификации синдиотактического 1,2-ПБ следует связывать с ухудшением термодинамического сродства полимера к растворителю (второй вириальный коэффициент A_2 уменьшается), поскольку величина \bar{h}^2 зависит от природы растворителя и определяется взаимодействием полимер–растворитель.

Таким образом, показана возможность модификации синдиотактического 1,2-ПБ ароматическими аминами в присутствии комплексного катализатора $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$. Введение в состав

макромолекул синдиотактического 1,2-ПБ арил-аминогрупп приводит к увеличению термодинамической гибкости макроцепи и ухудшению термодинамического сродства полимера к хлорсодержащим растворителям. Модификация сопровождается ростом среднеквадратичного размера макромолекулярных клубков и M_w , однако образования длинноцепных разветвлений не наблюдается. Последнее обусловлено протеканием межмолекулярных реакций концевых функционализированных звеньев модифицированного 1,2-ПБ с концевыми винильными группами макроцепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
2. Elgert K.F., Quack G., Stutzel B. // *Polymer*. 1975. V. 16. P. 154.
3. Quack G., Fetters L.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 11. № 2. P. 369.
4. Randall J.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 11. № 1. P. 33.
5. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966.

Arylamino-Derivatives of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene

M. A. Kayumova^a, O. S. Kukovinets^a, N. N. Sigaeva^b, R. R. Muslukhov^b,
V. N. Zaboristov^c, V. P. Budtov^d, and M. I. Adbullin^a

^a Bashkir State University,
ul. Mingazheva 100, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

^b Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

^c OAO Efremovskii Zarod SK,
ul. Stroitelei 2, Efremov, Tula oblast, 301840 Russia

^d Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia

e-mail: gip@anrb.ru

Abstract—The chemical modification of syndiotactic 1,2-polybutadiene via interaction of the polymer with aromatic amines in the presence of sodium tetrachloroaluminate Na[AlCl₄] has been studied. With the use of IR and NMR spectroscopy data, the structure of the modified 1,2-polydiene has been examined.

УДК 541(64+515):542.952

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИОННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ С-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

© 2008 г. Я. С. Выгодский*, О. А. Мельник*, Е. В. Казакова*,
А. С. Шаплов*, Л. И. Комарова*, В. Н. Кижняев**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

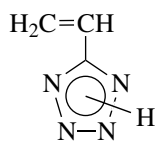
Принята в печать 16.01.2008 г.

Свободнорадикальной полимеризацией 5-винил- и 2-метил-5-винилтетразолов в растворе ионных жидкостей с катионами 1,3-диалкилимидазолия и тетраалкилфосфония получены высокомолекулярные полимеры (M_w до 2.2×10^6). Изучено влияние строения мономеров, природы ионного растворителя и условий полимеризации на выход и ММ поли-С-винилтетразолов. Исследованы структура и термические характеристики синтезированных полимеров. Показано, что введение метильного заместителя во второе положение гетероцикла 5-винилтетразола приводит к образованию в ионной среде полимеров с более высокой ММ и улучшает их растворимость.

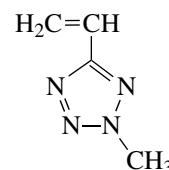
Виниловые производные тетразола являются относительно новым классом мономеров, проявляющих высокую активность в радикальной полимеризации, где стоят в одном ряду с метилакрилатом, акрилонитрилом, акриламидом [1]. Полимеры на их основе отличаются высокой энергоемкостью и уникальным набором физико-химических и эксплуатационных характеристик [2]. Известно, что природа полимеризационной среды существенно влияет на строение и свойства получаемых поливинилтетразолов (ПВТ). Так, полимеризация в более полярных средах, например в воде или водных растворах роданидов натрия и аммония, способствует увеличению реакционной способности мономеров и росту ММ образующихся полимеров [3, 4].

В последние годы было показано, что ионные жидкости, или жидкие органические соли – эффективные реакционные среды при синтезе и модификации различных полимеров, при этом скорость реакций и выход продуктов, как правило, резко возрастают [5–7]. Ранее в разнообразных по строению ионных жидкостях с катионом 1,3-диалкилзамещенного имидазолия нами были по-

лучены высокомолекулярные полимеризационные (ПММА [8], ПАН [9, 10]) и поликонденсационные полимеры (полиимиды, полиамиды и другие полигетероарилены [11–13]). Представляло интерес провести радикальную полимеризацию непредельных мономеров, близких по строению ионным жидкостям. Сведения о полимеризации виниловых производных тетразола в ионных средах в литературе отсутствуют. В связи с этим цель настоящей работы – исследование в ионных растворителях разного строения радикальной полимеризации следующих С-винилтетразолов:



5-винилтетразол
(ВТ)



2-метил-5-винилтетразол
(МВТ)

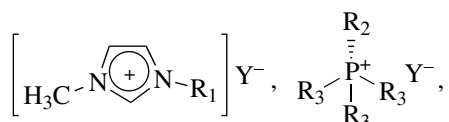
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВТ ($T_{пл} = 127^\circ\text{C}$) и МВТ ($T_{кип} = 80^\circ\text{C}/2.67$ кПа) получали по известным методикам [14, 15]. Алкилбромиды (“Aldrich”) и N-метилимидазол (“Acros Organics”, 99%) перегоняли перед исполь-

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

зованием в аргоне над CaH_2 . Имидазол (“Merck”, 99%), трифторметилсульфонат серебра (“Aldrich”, 99%), бис-(трифторметилсульфонил)имид лития (“Fluka”, 99%), нитрат серебра (“Fluka”, 99%), дицианамид натрия (“Acros Organics”, 97%) использовали без дополнительной очистки. ДАК (“Aldrich”, 98%) очищали перекристаллизацией из метанола.

Ионные жидкости на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазола синтезировали по методикам [16–18]. Они были охарактеризованы методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H и ИК. Ионные жидкости с катионом тетраалкилфосфония (“Cytec Inc.”) не подвергали дополнительной очистке.



где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 2-4$ (R_1); 6 или 8 (R_2); 8 или 14 (R_3); $\text{Y}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, (\text{CN})_2\text{N}^-, (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Радикальную полимеризацию мономеров в ионных жидкостях проводили в присутствии ДАК в вакуумированных, запаянных стеклянных ампулах при 60°C . Полимеры очищали переосаждением из растворов в ДМФА в метанол (ПВТ), из растворов в хлороформе в диэтиловый эфир (ПМВТ), многократно промывали осадителем и сушили при нагревании в вакууме. Полноту удаления ионной жидкости из ПВТ подтверждали элементным анализом на галоген (Br, Cl). Во всех выделенных таким способом образцах галоген не обнаружен.

Логарифмическую вязкость определяли с использованием вискозиметра Оствальда при 25.0°C для растворов 0.05 г полимеров в 10.0 мл ДМФА, характеристическую вязкость – в вискозиметре Уббелюде при четырех концентрациях раствора полимера (0.2–0.5 г/дл) экстраполяцией логарифмической вязкости на бесконечное разбавление. Молекулярную массу ПМВТ оценивали методом седиментации на аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 при длине волны 546 нм и температуре $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в ДМФА, используя оптику Филлота–Свенссона.

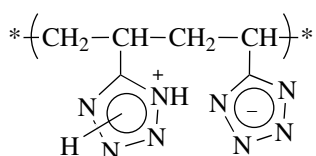
Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре “Bruker AMX-400”, ИК-спектры ПВТ – на спектрофотометре “Nicolet Magna-750” в таблетках, запрессованных с KBr, или в растворе полимера в хлороформе. Термомеханические исследования проводили при постоянно приложенной нагрузке 0.08 МПа и скорости нагревания образца 2.5 град/мин. Динамический ТГА выполняли на дериватографе Q-1500 фирмы MOM при скорости нагревания на воздухе 2.5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

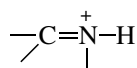
Известно, что в зависимости от положения винильной группы в гетероцикле непредельные производные тетразола проявляют свойства как ионизирующихся (незамещенные С-винилтетразолы), так и неионогенных (замещенные С-винилтетразолы, N-винилтетразолы) мономеров. ВТ проявляет свойства слабой кислоты, поэтому его полимеризационная способность зависит от pH среды [1]. Наличие в мономере наряду с кислым протоном атомов азота пиридиниевого типа должно приводить к сильному межмолекулярному взаимодействию молекул, что в свою очередь должно сказываться на совместимости ВТ с другими веществами. Так, анализ растворимости ВТ в разных ионных жидкостях показал, что этот кристаллический мономер ограниченно растворяется лишь в солях с анионами Br^-, Cl^- и $(\text{CN})_2\text{N}^-$, при этом максимальная концентрация его в ионном растворителе составляет 20 мас. %. Радикальная полимеризация ВТ, инициированная ДАК, протекает гомогенно, реакционные системы представляют собой прозрачные твердые растворы ПВТ в органической соли, которую удаляли осаждением полимера из растворов в ДМФА в метанол. Как было показано ранее [19], ПВТ растворим только в высоко полярных органических растворителях (ДМФА, ДМСО), а также в смесях воды с этанолом (1 : 2), ацетоном (4 : 1) и в водных растворах роданида аммония.

Нами было установлено, что радикальная полимеризация ВТ в ионной среде протекает по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, не затрагивая тетразольного кольца. Химическое строение полимеров подтверждено данными ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектра образца ПВТ, синтезированного в

[1-Me-3-PrIm]⁺Br⁻ и запрессованного с KBr, показал, что в нем сохраняются полосы поглощения 1052, 1167, 1250, 1353 и 1454 см⁻¹, относящиеся к деформационным колебаниям тетразольного цикла, и отсутствует полоса поглощения 965 см⁻¹ (деформационные колебания связи =CH винильной группы (рис. 1а)). Свободные связи N–H поглощают при 1552 см⁻¹, а слабая полоса 1205 см⁻¹ относится к колебаниям отрицательно заряженного гетероцикла [20]. Особенностью ПВТ является наличие сильных водородных связей между гетероциклами, вплоть до полного переноса протона и образования солевых форм:



На это указывают полосы поглощения 1925 см⁻¹ и в области 2300–2800 см⁻¹, обусловленные колебаниями четвертичного атома азота [21]:



В ИК-спектре также присутствует широкая полоса поглощения при 3000–3500 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям ассоциированных связей N–H...N. Таким образом, по данным ИК-спектроскопии, в ПВТ, полученном в ионной среде, как и в органическом растворителе, содержатся три вида звеньев: со свободными группами N–H, ассоциированные водородными связями и с заряженными тетразольными циклами.

Результаты исследования влияния строения ионного растворителя на радикальную полимеризацию ВТ представлены в табл. 1, из которой видно, что полимер с практически количественным выходом (97%) и наибольшей вязкостью ($\eta_{\text{лог}} = 2.63$ дл/г) образуется в [1-Me-3-PrIm]⁺Br⁻ (опыты 1 и 2). В смеси ионных жидкостей [1-Me-3-PrIm]⁺Br⁻ и [1-Me-3-EtIm]⁺(CF₃SO₂)₂N⁻ в массовом соотношении 4.5 : 1.0 также образуется высокомолекулярный полимер, но с меньшим выходом (опыт 4).

Влияние концентрации инициатора на полимеризацию ВТ в ионных средах показано на примере опытов 1 и 2. При небольшой концентрации

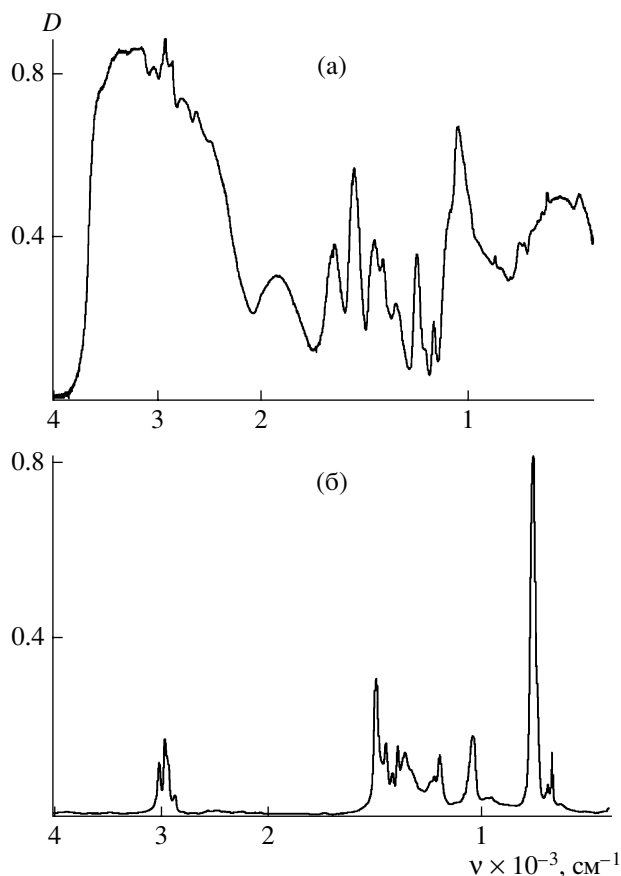


Рис. 1. ИК-спектры ПВТ (а) и ПМВТ (б), полученных в [1-Me-3-PrIm]⁺Br⁻.

ДАК (0.2 мас. %) получен полимер с большей $\eta_{\text{лог}}$ по сравнению с ПВТ, синтезированным с 0.5 мас. % инициатора, но выход при этом уменьшается. Увеличение концентрации ВТ в растворе с 10 до 20 мас. % приводит к понижению выхода и образованию нерастворимого продукта (опыт 3), что можно объяснить образованием сшивок за счет реакции передачи цепи на полимер и обрыва цепи рекомбинацией.

Влияние аниона ионного растворителя на полимеризацию ВТ видно при сопоставлении данных для имидазолиевых ионных жидкостей с анионами Br⁻ и Cl⁻ (опыты 1 и 5). В соли с анионом Br⁻ образуется ПВТ с более высокой ММ и высоким выходом по сравнению с полимером, полученным в соли с анионом Cl⁻.

Интересно отметить, что в ионных растворителях [P⁺(C₆H₁₃)₃C₁₄H₂₉]⁺Cl⁻ и [1-Me-3-BuIm]⁺(CN)₂N⁻ полимер не образуется (опыты 6 и 7), причем в

Таблица 1. Радикальная полимеризация ВТ в ионных жидкостях ($T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 0.5$ мас. %, время реакции 4 ч, в опытах 5 и 8 – 6 ч)

Опыт, №	Ионная жидкость $[1\text{-Me-3-R Im}]^+\text{Y}^-$		[ВТ], мас. %	Полимер	
	R	Y		выход, %	$\eta_{\text{лог}}$ (ДМФА), дл/г
1	C_3H_7	Br	10	97	2.00**
2*	C_3H_7	Br	10	64	2.63***
3	C_3H_7	Br	20	75	Нерастворимый полимер
4	C_3H_7 C_2H_5	Br $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	10	61	
5	C_3H_7	Cl	10	35	1.74
6	C_4H_9	$(\text{CN})_2\text{N}$	20	–	–
7	$[\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}]^+\text{Cl}^-$		20	–	–
8	Ацетон****		10	27	1.45

* $[\text{ДАК}] = 0.2$ мас. %.** $[\eta] = 2.56$ и *** 3.34 дл/г.

**** Приведен для сравнения.

последней соли в условиях свободнорадикальной полимеризации тетразольное кольцо разрушается (происходит выделение азота). Данный факт может быть связан с низкой устойчивостью незамещенного пятичленного гетероцикла в высокополярной среде ионной жидкости $[1\text{-Me-3-BuIm}]^+(\text{CN})_2\text{N}^-$ [22].

По результатам термомеханического анализа T_c образца ПВТ, полученного в ионной жидкости $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+\text{Br}^-$, составляет 100°C ; температура начала разложения (ТГА на воздухе) равна 220°C . Эти значения совпадают с литературными данными для полимера, синтезированного в органическом растворителе [23].

Мономер МВТ – жидкость, хорошо растворимая в перечисленных выше ионных средах. Концентрацию МВТ в солях варьировали от 18 до 75 мас. %. В процессе полимеризации практически во всех ионных растворителях образующиеся полимеры выпадают из раствора, лишь в $[1\text{-Me-3-BuIm}]^+(\text{CN})_2\text{N}^-$ реакция протекает гомогенно, давая прозрачный твердый раствор ПМВТ в ионной жидкости, которую удаляли осаждением и тщательной промывкой полимера. ПМВТ растворим в хлороформе, хлористом метиле, ДМФА, ДМСО, не растворим в бензоле, толуоле, ацетоне, спиртах.

Радикальная полимеризация МВТ в ионной среде также протекает по двойной связи $\text{C}=\text{C}$, что

подтверждается ИК-спектрами. В ИК-спектре образца (пленка) ПМВТ, синтезированного в $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+\text{Br}^-$, присутствуют полосы поглощения $1037, 1257, 1388, 1444$ и 1490 см^{-1} , относящиеся к скелетным колебаниям тетразольного цикла, и отсутствуют полосы поглощения винильной группы 1645 и 960 см^{-1} (рис. 1б). Метильная группа в полимере имеет полосы поглощения 2955 и 2860 см^{-1} [21].

Были исследованы зависимости выхода и логарифмической вязкости образцов ПМВТ, полученных в ионной жидкости $[1\text{-Me-3-PrIm}]^+\text{Br}^-$, от концентрации мономера и инициатора (рис. 2). Показано, что концентрация ДАК заметно влияет на полимеризацию МВТ в ионной среде (рис. 2а). По мере увеличения количества инициатора от 0.2 до 0.5 мас. % выход и $\eta_{\text{лог}}$ образующихся полимеров растут. При содержании ДАК 0.7–1.0 мас. % эти характеристики уменьшаются.

Изучение влияния концентрации мономера в ионном растворителе (рис. 2б) показало, что при повышении содержания МВТ от 18 до 45 мас. % увеличиваются выход и $\eta_{\text{лог}}$ ПМВТ. Они достигают максимальных значений для 50%-ных растворов МВТ в соли, а при большей концентрации мономера наблюдается резкое понижение, по-видимому, за счет повышения скорости реакции обрыва цепи.

Данные по радикальной полимеризации МВТ в различных ионных растворителях приведены в табл. 2. Следует отметить, что во всех использованных ионных средах, кроме $[P^+(C_8H_{17})_4]Br^-$, при продолжительности реакции 4 ч полимеры образуются с высоким выходом (72–90%), в то время как в ацетоне конверсия мономера составляет 68% за 6 ч реакции. Полимер с выходом 90% и наибольшей молекулярной массой ($M_w = 2.2 \times 10^6$) получен в $[P^+(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}]Cl^-$ (табл. 2, опыт 3). Полимеризация МВТ в ионных жидкостях с катионом имидазолия также протекает с образованием высокомолекулярных полимеров: $[\eta] = 3.45$ дл/г в $[1-Me-3-PrIm]^+Br^-$ и 3.05 дл/г в $[1-Me-3-BuIm]^+(CN)_2N^-$ (табл. 2, опыты 1 и 2). При реакции в твердой при комнатной температуре соли $[P^+(C_8H_{17})_4]Br^-$ ($T_{пл} = 42^\circ C$) полимер образуется с низким выходом и вязкостью $\eta_{лог} = 1.47$ дл/г (опыт 4). Но во всех исследованных ионных растворителях получены полимеры с существенно более высокой ММ, чем при синтезе в ацетоне ($\eta_{лог} = 0.63$ дл/г, опыт 5), и за более короткое время.

Были оценены термические характеристики образцов ПМВТ. T_c полимера, синтезированного в ионной среде и ацетоне, составляет $90^\circ C$. По данным ТГА, радикальная полимеризация в ионных жидкостях приводит к повышению температуры начала разложения ПМВТ. Наиболее термостойкий полимер получен в соли с катионом имидазолия $[1-Me-3-PrIm]^+Br^-$ ($T_{5\%} = 240^\circ C$, табл. 2, опыт 1). $T_{5\%}$ ПМВТ, синтезированного в фосфониевой соли и ацетоне, составляет 210 и $200^\circ C$ соответственно (опыты 3 и 5).

Таким образом, при введении в тетразольный цикл незамещенного С-винилтетразола метиль-

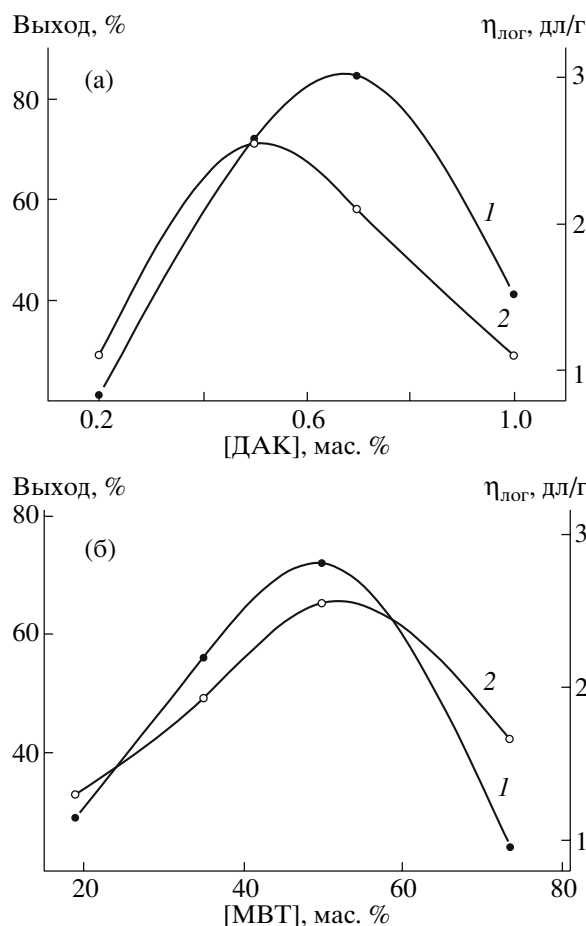


Рис. 2. Зависимость выхода (1) и логарифмической вязкости ПМВТ (2) от концентрации ДАК (а) и от концентрации МВТ в растворе $[1-Me-3-PrIm]^+Br^-$ (б). Продолжительность реакции 4 ч, $T = 60^\circ C$. а – 50%-ный раствор МВТ в ионной жидкости, б – 0.5 мас. % ДАК.

ной группы повышается активность мономера в радикальной полимеризации в ионной среде, образуются полимеры с более высокой ММ и улучшается их растворимость.

Таблица 2. Радикальная полимеризация МВТ в ионных жидкостях ($T = 60^\circ C$, $[ДАК] = 0.5$ мас. %, $[МВТ] = 50$ мас. %, время реакции 4 ч, в опыте 5 – 6 ч)

Опыт, №	Ионная жидкость	Полимер			
		выход, %	$\eta_{лог}$ (ДМФА), дл/г	$[\eta]$, дл/г	$T_{5\%}$, $^\circ C$
1	$[1-Me-3-PrIm]^+Br^-$	72	2.55	3.45	240
2	$[1-Me-3-BuIm]^+(CN)_2N^-$	85	2.03	3.05	–
3	$[P^+(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}]Cl^-$	90	2.64	3.55**	210
4	$[P^+(C_8H_{17})_4]Br^-$	11	1.47	–	–
5	Ацетон*	68	0.63	0.96	200

* Приведен для сравнения.

** $M_w = 2.2 \times 10^6$.

Авторы выражают благодарность Г.И. Тимофеевой за определение молекулярной массы ПМВТ и М.И. Бузину за проведение ТГА полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кижняев В.Н., Верецагин Л.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 2. С. 159.
2. Кижняев В.Н., Верецагин Л.И. Винилтетразолы. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. ун-та, 2003.
3. Кижняев В.Н., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 746.
4. Гапоник П.Н., Ивашкевич О.А., Андреева Т.Н., Ковалева Т.Б. // Вестн. Белорусского ун-та. 1991. Т. 2. № 2. С. 24.
5. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2350.
6. Kubisa P. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 3.
7. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 6. С. 40.
8. Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 598.
9. Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 704.
10. Vygodskii Ya.S., Mel'nik O.A., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Golovanov D.G., Korlyukov A.A., Ignat'ev N., Welz-Biermann U. // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. № 1. P. 50.
11. Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. № 12. P. 676.
12. Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Urman Ya.G. // Polymer. 2004. V. 45. № 15. P. 5031.
13. Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., Vygodskii Ya.S. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 9. P. 2065.
14. Бузилова С.Р., Шульгина В.Н., Сакович Г.В., Верецагин Л.И. // Химия гетероцикл. соед. 1981. № 9. С. 1279.
15. Finnegan W.G., Henry R.A., Lake C., Shkolnik S. Pat. 3004959 USA. 1968.
16. Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley, 2003.
17. Nockemann P., Binnemans K., Driesen K. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 415. P. 131.
18. Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 5. P. 1168.
19. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Смирнов А.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1757.
20. Круглова В.А., Кижняев В.Н., Иванова Н.А., Ратовский Г.В., Верецагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 416.
21. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
22. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. С. 68.
23. Рошупкин В.П., Неделько В.В., Ларикова Т.С., Курмаз С.В., Афанасьев Н.А., Фрончек Э.В., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1726.

Free-Radical Polymerization of C-Vinyltetrazoles: Effect of the Nature of Ionic Solvents

Ya. S. Vygodskii^a, O. A. Mel'nik^a, E. V. Kazakova^a, A. S. Shaplov^a,
L. I. Komarova^a, and V. N. Kizhnyayev^b

^aNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^bIrkutsk State University,
ul. Karla Marksa 1, Irkutsk, 664003 Russia
e-mail: yasvyg@ineos.ac.ru

Abstract—High-molecular-mass polymers (M_w up to 2.2×10^6) have been synthesized by the free-radical polymerization of 5-vinyl- and 2-methyl-5-vinyltetrazoles in ionic liquids with 1,3-diallylimidazolium and tetraalkylphosphonium cations. Effects of the structure of monomers, the nature of ionic solvents, and the conditions of polymerization on the yield and molecular mass of poly(C-vinyltetrazoles) are studied. The structure and thermal characteristics of the polymers are examined. It has been shown that the incorporation of the methyl substituent at the second position of the 5-vinyltetrazoel heterocycle in ionic media gives rise to higher molecular mass polymers and improves their solubility.

УДК 541(64+515):547.39

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛ-2-ХЛОРАКРИЛАТА С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ ФЕНИЛМЕТАКРИЛАТАМИ

© 2008 г. О. Б. Абдыев, А. Д. Алиев, А. М. Мустафаев, Н. Б. Муталлимова

Институт полимерных материалов
Национальной академии наук Азербайджана
AZ5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124

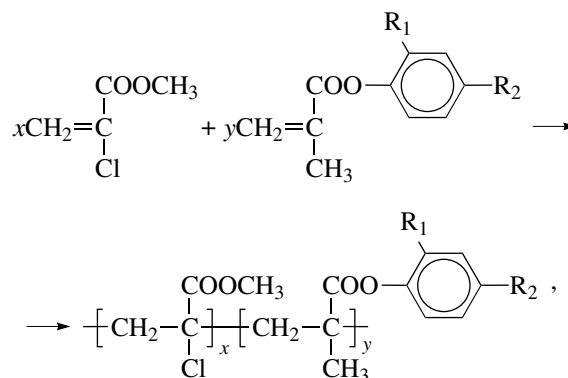
Поступила в редакцию 13.08.2007 г.
Принята в печать 01.04.2008 г.

Радикальной сополимеризацией метил-2-хлоракрилата с *o*-, *n*-ацетилфенилметакрилатами и *o*-, *n*-формилфенилметакрилатами получены новые хлор- и карбонилсодержащие полиметакрилаты. Выяснено, что константы сополимеризации и выход сополимеров *o*-изомеров фенилметакрилата ниже, чем соответствующих *n*-изомеров, что обусловлено стерическими препятствиями, созданными заместителями в фенильном ядре. Полученные сополимеры по некоторым физико-механическим показателям (предел прочности при растяжении, сжатии, изгибе и теплостойкости по Вика) превышают значения таких показателей полиметилметакрилата.

Известно, что метакриловые полимеры имеют ряд недостатков: низкую теплостойкость, ударопрочность, предел прочности при растяжении и изгибе и т.д. Эти недостатки устраняют синтезом сополимеров различных метакриловых эфиров, имеющих в своем составе фенильные и нафтильные группы или атомы хлора [1–5]. Среди таких сополимеров особое место занимают хлорсодержащие полиакрилаты, полученные сополимеризацией метил-2-хлоракрилата (МХА) с разными мономерами [6]. Однако их сополимеризация изучена мало [7–9]. Не исследована также и сополимеризация указанных соединений с различными карбонилсодержащими фенилметакрилатами, приводящая к образованию сополимеров, имеющих в своем составе хлор и карбонильную группу. Наличие в боковой цепи таких групп может придать макромолекулам способность взаимодействовать с разными веществами, такими как оксисмы, меркаптаны и другие, приводить к получению полимеров с ценными механическими свойствами. Также не исследовано влияние хлора МХА на основные параметры указанной выше сополимеризации.

Настоящая работа посвящена исследованию радикальной сополимеризации МХА с карбонил-

содержащими фенилметакрилатами и синтезу хлорсодержащих сополимеров:



где x и y – целые числа; $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = -\text{COCH}_3$ (I);
 $\text{R}_1 = -\text{COCH}_3$, $\text{R}_2 = -\text{H}$ (II); $\text{R}_1 = -\text{H}$, $\text{R}_2 = -\text{CHO}$ (III);
 $\text{R}_1 = -\text{CHO}$, $\text{R}_2 = -\text{H}$ (IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфиры карбонилсодержащих производных фенилметакриловых кислот без следов ингибитора получали взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими производными фенола: *n*-ацетофенонметакрилат (***n*-АФМА**) – по методу [10], *o*-формилфенилметакрилат (***o*-ФФМА**) и *n*-формилфенилметакрилат – (***n*-ФФМА**) по методу [11].

E-mail: ipoma@science.az (Абдыев Октай Бахадур оглы).

o-АФМА синтезировали по следующей методике. Смесь, состоящую из 33.8 г (0.24 моля) *o*-оксиацетофенона, 15 г (0.13 моля) этилата магния и 5 г однобромистой меди, при перемешивании нагревали 2 ч при 50–60°C в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром. Затем обратный холодильник заменяли дефлегматором, снабженным холодильником и приемником, и добавляли к содержимому колбы 150 мл абсолютного диоксана. Из смеси при 75–85°C перегоняли образовавшийся во время реакции метанол. Далее, убрав дефлегматор, холодильник и приемник, колбу дополняли перемешивающей установкой и обратным холодильником. Перемешивая при 65–70°C в колбу в течение 4–5 ч прикапывали 27 г метакрилоилхлорида в 30 мл абсолютного диоксана. Смесь нагревали еще 1 ч и отфильтровывали водяным насосом в фильтре Шотта. Сначала отгоняли от фильтрата растворитель, затем разгонкой в вакууме остатка получили 32.9 г (68.5%) *o*-АФМА. $T_{\text{кип}} = 108\text{--}109^\circ\text{C}/0.5\text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.5285$, $d_4^{20} = 1.1282$, MR_D (найдено/вычислено) 55.22/55.76.

Найдено, %:	C 70.61;	H 5.88.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$		
вычислено, %:	C 71.05;	H 5.98.

ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д.: 1.9 с (3H, $\text{CH}_3\text{--C=}$), 2.30 с (3H, CH_3CO), 5.6 д (1H, C=C--H , *цис*), 6.18 д (1H, C=C--H , *транс*), 6.88–7.68 м (4HC₆H₄). ИК (тонкий слой, ν , см^{-1}): 1595 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{<}$), 1620 (C=C), 940, 3115 ($\text{CH}_2\text{=}$), 1712 (>C=O), 1725 (--C=O сложный эфир), 1175 (--C--O), 1376, 1386 (--CH_3).

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре BS-48В фирмы “Tesla”, ИК-спектры – на приборе UR-20 в четыреххлористом углероде или в чистом виде (в случае жидких веществ).

Перед использованием *n*-АФМА очищали перекристаллизацией из диэтилового эфира, а остальные мономеры – перегонкой в вакууме в присутствии CuCl_2 .

Сополимеризацию проводили в растворе и в массе при 353 К в запаянных ампулах при различных мольных соотношениях мономеров в атмо-

сфере сухого чистого азота. В качестве инициатора применяли свежеччищенный ДАК, а в качестве растворителя – абсолютный диоксан. Полученные сополимеры 3 раза очищали осаждением метанолом сначала из их раствора в диоксане, а затем – в хлороформе. После фильтрации сополимер высушивали в вакууме при 50–60°C до постоянной массы. Теплостойкость полимеров по Вика определяли по методике [12, с. 230], предел прочности и ударную вязкость – по работе [12, с. 238].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные в растворе сополимеры хорошо растворяются в хлороформе, диоксане и ацетоне. Но растворимость полученных полимеров в массе несколько различается в зависимости от типа производного фенолметакрилатов, соотношения мономеров и условий реакции.

Это явление также ранее было отмечено для продуктов сополимеризации альдегидсодержащих фенолметакрилатов с *L*-(-)-ментилметакрилатом (***L*-(-)-ментилМА**) [2]. Было показано, что при сополимеризации *n*-ФФМА с *L*-(-)-ментилМА при содержании *n*-ФФМА в исходной смеси выше 30% даже при небольшой конверсии (~30%) образуется нерастворимый сополимер. Данный факт был объяснен реакционной способностью альдегидной группы, которая обеспечивает межмолекулярную сшивку, приводящую к гелеобразованию. В случае сополимеризации *n*-АФМА с *L*-(-)-ментилМА, не имеющим в своем составе альдегидной группы, образования межмолекулярной сшивки не происходит. Поэтому указанные сополимеры растворяются в растворителях независимо от соотношений исходных мономеров. Сополимеризация *o*- и *n*-ФФМА с МХА привела к образованию нерастворимого сополимера при содержании фенолметакрилатов в исходной смеси выше 34 мол. % и конверсии более 27%. При сополимеризации *o*- и *n*-АФМА с МХА в растворе при любом соотношении сомономеров образуется растворимый сополимер.

Строение сополимеров было доказано ИК-спектроскопией и элементным анализом. В ИК-спектре сополимеров обнаружены полосы поглоще-

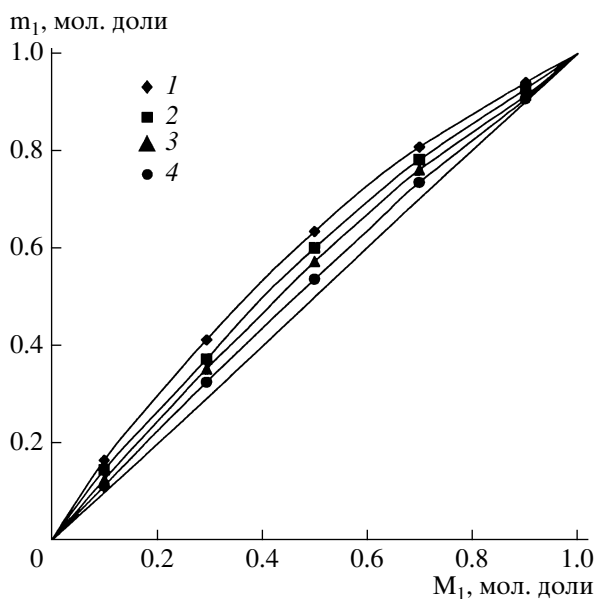


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при сополимеризации МХА (M_1) с фенилакрилатами (M_2). 1 – *o*-АФМА, 2 – *o*-ФФМА, 3 – *n*-АФМА, 4 – *n*-ФФМА.

ния (ν , см^{-1}): 1510–1600, 3030–3055 (аром.), 1750–1758 (COO^-), 2945 ($-\text{CH}_2-$), 1650–1660 ($-\text{C}=\text{O}$), 710 ($\text{C}-\text{Cl}$), 1374, 1385 ($-\text{CH}_3$).

Состав сополимера (рис. 1) рассчитан по содержанию хлора в звеньях МХА. Для выявления активности мономеров были определены константы сополимеризации МХА (r_1) с *o*-, *n*-АФМА и *o*-, *n*-ФФМА (r_2) по методу Файнемана–Росса [6, с. 120]. Значения приведены в табл. 1.

Видно, что во всех случаях $r_1 > r_2$, поэтому сополимер обогащен звеньями МХА. Высокую активность МХА, по сравнению с *o*-АФМА, *n*-АФМА и ФФМА можно объяснить наличием хлора в 2-положении относительно карбоксильных групп.

Сравнение значений констант сополимеризации *n*-ФФМА с *n*-АФМА при их сополимеризации с МХА показывает, что указанные параметры имеют близкие значения. Также близки относительные активности их *орто*-изомеров. Повидимому, причиной этого является приблизительно одинаковое электронное взаимодействие ацето- и формильных заместителей с двойной связью акриловой группы мономера.

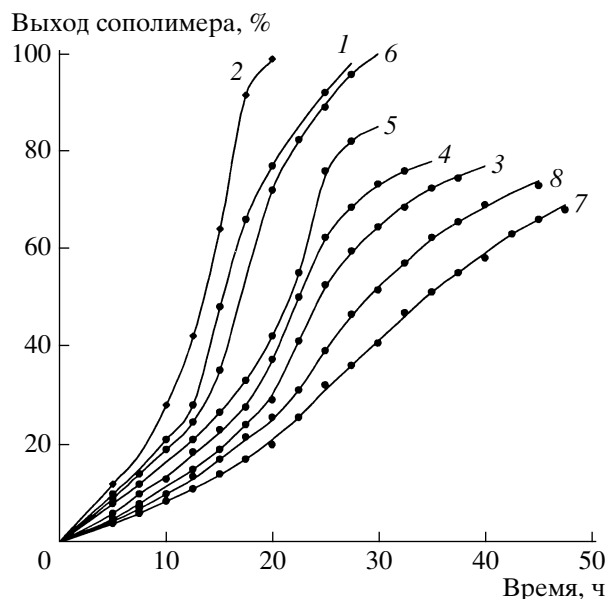


Рис. 2. Изменение выхода сополимеров в процессе сополимеризации МХА с *n*-ФФМА (1, 2), *o*-ФФМА (3, 4), *n*-АФМА (5, 6), *o*-АФМА (7, 8). Мольное соотношение МХА : фенилакрилат = 1 : 1, совместная концентрация мономеров в диоксане 5 (1, 3, 5, 7) и 10 мол. % (2, 4, 6, 8).

Из табл. 1 следует, что константы сополимеризации мономеров, отличающихся только *орто*- и *пара*-расположением заместителей в фенильном ядре, отличаются: *пара*-изомеры более активны в сополимеризации, чем *орто*-изомеры.

Этот факт подтверждают также кинетические кривые (рис. 2). Причину его можно объяснить, если допустить, что ацетильные (или формильные) заместители в фенильном ядре, находящиеся в *орто*-положении по отношению к метакрилатной группе, создают заметные стерические препятствия для присоединения макрорадикала к указанному мономеру. Нужно отметить, что влияние данного фактора в случае *o*-ФФМА не-

Таблица 1. Параметры сополимеризации МХА (M_1) с карбонилсодержащими фенилметакрилатами (M_2)

Метакрилаты	r_1	r_2	$r_1 r_2$
<i>n</i> -АФМА	1.31	0.82	1.07
<i>o</i> -АФМА	1.46	0.54	0.79
<i>n</i> -ФФМА	1.20	0.89	1.07
<i>o</i> -ФФМА	1.36	0.65	0.88

Таблица 2. Физико-механические свойства сополимеров

Полимеры	Предел прочности, МПа			Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	Теплостойкость по Вика, °С
	при растяжении	при изгибе	при сжатии		
<i>n</i> -АФМА	94	173	126	22–27	145
<i>o</i> -АФМА	92	177	119	24–28	149
<i>n</i> -ФФМА	98	174	123	24–27	143
<i>o</i> -ФФМА	95	175	125	26–31	152
Плексигум М-272 [6, с. 120]	70	120	105	18–25	90

сколько меньше, чем в случае *o*-АФМА, из-за меньшего размера формильной группы по сравнению с ацетиловой.

Из табл. 2 видно, что полученные сополимеры характеризуются повышенными физико-механическими и тепловыми показателями по отношению к применяемому в промышленности полиметилметакрилату марки “Плексигум М-272”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыромятников В.Г., Паскаль Л.П., Савченко И.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 9. С. 861.
2. Абдыев О.Б. // Азерб. хим. журн. 2006. № 1. С. 157.
3. Vijayanand P.S., Pendilis A., Nanjundan S.J. // J. Makromol. Sci. A. 2003. V. 40. № 2. P. 125.
4. Coşkun M., İter Z. // J. Polym. Sci. A. 2002. V. 40. № 8. P. 1184.
5. Гололобов Ю.Г., Груббер В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 1052.
6. Marek I.O., Tomka I.M. *Akrulove Polymery*. Praha: Statni Makladatelstue Technike Univerathiry, 1964.
7. Богославская Л.С., Пантелеева И.Ю., Морозова Т.В., Карташов А.В., Чуваткин Н.Н. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 9. С. 1155.
8. Сивергин Ю.М., Киреева С.М. М., 2004. 87 с.–Деп. в ВИНТИ 11.10.04. № 1578–В.
9. Moore George C.I., Cormick Fred B., Chatteraj Mito, Cross Elisa M. Pat. 9/382300 England, 2001.
10. Ханмамедов Т.Г., Абдыев О.Б. А.с. 701998 СССР // Б.И. 1979. № 45. С. 7.
11. Абдыев О.Б., Ахмедов И.М., Муталлимова Н.Б., Караваева А.М. А.с. 1394660 СССР // Б.И. 1988. № 6. С. 7.
12. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высшая школа, 1977. С. 230, 238.

Radical Copolymerization of Methyl 2-Chloroacrylate with Carbonyl-Containing Phenyl Methacrylates

O. B. Abdyev, A. D. Aliev, A. M. Mustafaev, and N. B. Mutallimova

*Institute of Polymeric Materials, Academy of Sciences of Azerbaijan,
ul. S. Vurguna 124, Sumgait, AZ5004 Azerbaijan
e-mail: ipoma@science.az*

Abstract—New chlorinated and carbonyl-containing polymethacrylates were prepared via the radical copolymerization of methyl 2-chloroacrylate with *ortho*- and *para*-acetylphenyl methacrylates or *ortho*- and *para*-formylphenyl methacrylates. It was shown that the reactivity ratios and the yields of copolymers of the *ortho* phenyl methacrylate isomers are lower than those for the corresponding *para* isomers because to the steric hindrance created by the substituents on the phenyl ring. Some mechanical parameters (ultimate tensile strength, compressive strength, flexural strength, and the Vicat softening point) of the copolymers are better than those of poly(methyl methacrylate).

УДК 541.64:542.952

О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ УРАВНЕНИЯ АВРАМИ В РЕАКЦИЯХ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ

© 2008 г. Т. Ф. Иржак*, С. М. Межиковский**, В. И. Иржак*

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 24.10.2007 г.

Принята в печать 01.04.2008 г.

Проанализирован физический смысл уравнения Аврами для описания кинетики трехмерной полимеризации. Показано, что наличие показателя n большего единицы указывает только на автоускоренный характер кинетики и необязательно связано с микрогелевым механизмом процесса.

При анализе кинетики трехмерной полимеризации широко используют уравнение Аврами [1, 2]

$$\Gamma = 1 - \exp\left(-\sum_i k_i t^{n_i}\right), \quad (1)$$

где Γ – глубина превращения, k_i и n_i – параметры реакции.

Эта формальная модель, созданная и успешно апробированная для анализа скорости роста кристаллов [3, 4], впервые была использована Т.Э. Липатовой при изучении процессов образования уретанов [5], а возможность ее применения для таких целей в дальнейшем была обоснована в работе [6]. Возможность использования модели обусловлена следующим обстоятельством. Несмотря на то, что инициирование протекает в объеме, благодаря гель-эффекту и микросинергизу реакция полимеризации в дальнейшем локализуется в приповерхностных слоях микрогелевых частиц. При этом интегральная скорость тем выше, чем больше суммарный объем приповерхностного слоя, т.е. чем больше поверхность частиц. После достижения порога протекания начинается “коагуляция” частиц путем их срачивания, в результате чего интегральная поверхность, а с ней и скорость полимеризации, начинают падать. Такая закономерность роднит кинетику трехмерной радикальной полимеризации с кинетикой ро-

ста кристаллов, для описания которой и было предложено уравнение Аврами.

Суть анализа кинетики химических реакций с использованием модели Аврами сводится к следующему. Принимается, что в рамках микрогетерогенной схемы, когда весь реакционный объем состоит из отдельных микрореакторов, общая скорость процесса определяется суммарным вкладом реакций полимеризации, протекающих в каждом из них, причем отдельно в дисперсионной среде, на поверхности дисперсной фазы и внутри ее. Если реакция протекает в гомогенной среде (скорость химической реакции много больше скорости фазового разделения), то $n = 1$; если реакция протекает как гетерогенная (скорость фазового разделения превышает скорость химической реакции), то по аналогии с кристаллизацией $n \rightarrow 3$. Все изменения n в пределах от 1 до 3 отражают суперпозицию гомогенной (в объеме) и гетерогенной (вблизи границы раздела) составляющих полимеризации. Значение $n = 0$ свидетельствует об остановке реакции. Таким образом, по характеру зависимостей n от t или Γ судят о кинетике фазового распада и степени локализации полимеризации вблизи границы раздела фаз по ходу химической реакции в жидких средах.

На рис. 1 приведены анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения (1) для процесса отверждения триоксиэтилендиметакрилата при разной температуре [7]. Видно, что полимеризация начинается и некоторое время (пока $\Gamma < \Gamma_{кр}$) продолжается как гомогенный процесс ($n = 1$). За-

E-mail: mezhik@run.ru (Межиковский Семен Маркович).

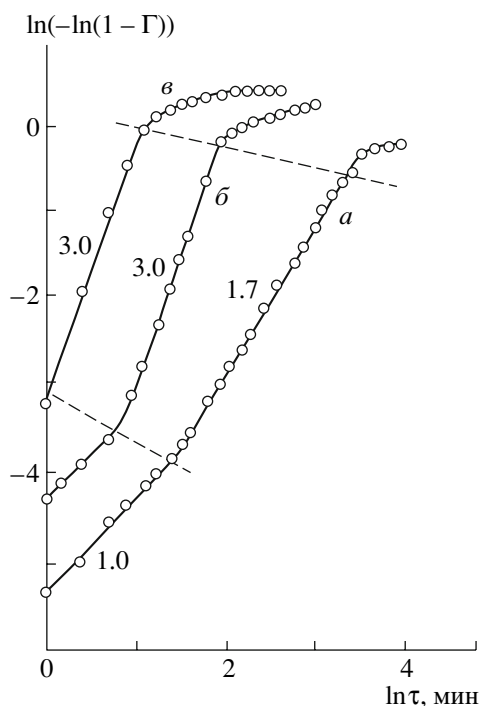


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых в координатах уравнения (1) для процесса отверждения триоксиэтилендиметакрилата. $T = 110$ (а), 130 (б) и 150°C (в); $\Gamma_{\text{кр}} = 0.025$ (а), 0.035 (б) и 0.05 (в); $\Gamma_{\text{м}} = 0.5$ (а), 0.58 (б) и 0.64 (в). Штриховые линии – границы между различными режимами реакции. Цифры у кривых – значения показателя n .

тем (при $\Gamma \geq \Gamma_{\text{кр}}$) значение n начинает расти. На этой стадии для данной системы в зависимости от температуры $\Gamma_{\text{кр}}$ колеблется от 2.5 до 5%, а n – от 1.7 до 3%. Иными словами, в результате циклизации и зарождения микрогеля при $\Gamma \geq \Gamma_{\text{кр}}$ химическая реакция начинает частично локализоваться на поверхности гелевых частиц, образовавшихся в результате фазового распада, произошедшего при соответствующей глубине. На данном этапе по мере роста конверсии двойных связей n постепенно возрастает до значений, близких к трем, и полимеризация развивается как “фронтальная”: процесс локализуется вблизи поверхности. В таком режиме реакция продолжается вплоть до $\Gamma = \Gamma_{\text{м}}$, после чего n начинает постепенно уменьшаться вследствие монолитизации реакционной системы.

С целью обоснования такой интерпретации механизма трехмерной полимеризации в работе [6] был проведен анализ кинетики полимеризации метилметакрилата (ММА) и бутилметакри-

лата (БМА). Оказалось, что в координатах уравнения Аврамы кинетическая кривая блочной полимеризации демонстрирует рост показателя n от единицы до двух и снижение практически до нуля в самом конце реакции. При полимеризации ММА в 50%-ном растворе бензола и при наличии интенсивной реакции передачи цепи $n = 1$.

Полученный результат авторы объясняют тем, что и в данном случае наблюдается некоторая гетерогенность системы. Но даже если это и так, то гетерогенность имеет не фазовый, а флуктуационный характер, микросинергизм отсутствует; значит, нет причин для образования и роста микрогелевых частиц и локализации химической реакции в их приповерхностном слое. Следовательно, такое толкование экспериментальных данных вряд ли правильно.

Вместе с тем не вызывает сомнения наличие гель-эффекта при полимеризации в массе и его отсутствие при полимеризации в растворе или в случае кардинального падения ММ вследствие передачи цепи. Другими словами, или реакция имеет автоускоренный характер, или подчиняется уравнению первого порядка. В последнем случае

$$\Gamma = 1 - \exp(-k_{\text{эф}}t), \quad (2)$$

где $k_{\text{эф}} = k_p \sqrt{w_i/k_t}$, k_p и k_t – константы скорости реакций роста и обрыва цепи, w_i – скорость (постоянная) иницирования.

Анализ автоускоренных реакций в координатах уравнения Аврамы показывает, что все они описываются кривыми с переменным значением показателя n , причем на отдельных участках указанная величина не только больше единицы, но в зависимости от интенсивности автоускорения может быть и больше трех. В качестве примера приведем результат анализа модельной кинетической кривой, соответствующей выражению

$$\frac{d\Gamma}{dt} = (0.01 + \Gamma^2)(1 - \Gamma)^2 \quad (3)$$

Как видно (рис. 2а), кинетическую кривую характеризует наличие ускорения, а на кривой в координатах уравнения Аврамы (рис. 2б) можно выделить участки, где $n \approx 1, 3$ и стремится к нулю.

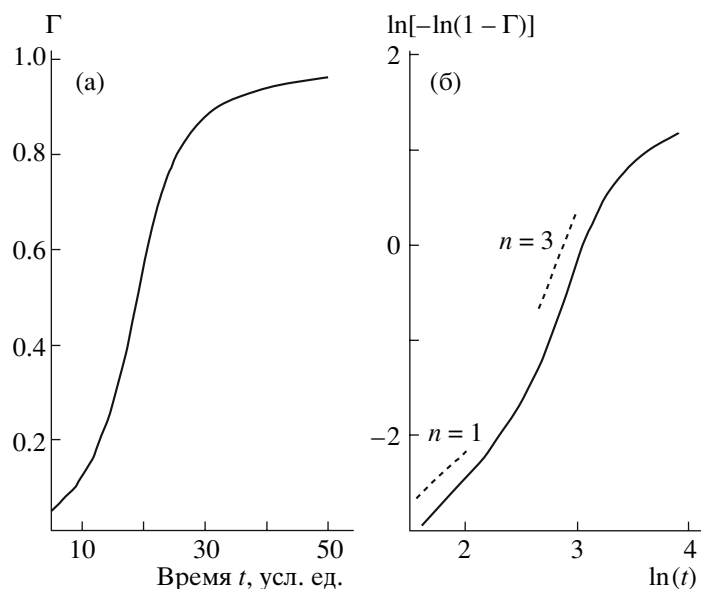


Рис. 2. Кинетическая кривая, соответствующая уравнению (3) (а), и ее анаморфоза в координатах уравнения (1) (б).

Итак, следует заключить, что такой характер кривой в координатах уравнения Аврами свидетельствует только об автоускоренном характере процесса. Механизм же его остается за кадром. В случае трехмерной радикальной полимеризации сосуществуют два фактора самоускорения: гель-эффект и микрогелевый механизм. Вопрос о соотношении вклада каждого из них требует специального изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. М.: Химия, 1995.
2. Lipatov Yu.S. Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
3. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
5. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974.
6. Роцункин В.П., Озерковский Б.В., Каранетян З.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
7. Kotova A.V., Mezhikovskii S.M. // Int. J. Polym. Mater. 2000. V. 47. P. 271.

The Physical Meaning of the Avrami Equation in Oligomer Curing Reactions

T. F. Irzhak^a, S. M. Mezhikovskii^b, and V. I. Irzhak^a

^a Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: mezhik@run.ru

Abstract—The physical meaning of the Avrami equation used to describe the kinetics of three-dimensional polymerization was analyzed. It was shown that a value of the power index n greater than unity just indicates the autoaccelerated mode of the reaction and is not necessarily related to the microgel mechanism of the process.

УДК 541.64:542.952:537.5

СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, НАНЕСЕННЫХ НА ТВЕРДЫЕ СУБСТРАТЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ¹

© 2008 г. М. А. Брук*, Е. Н. Жихарев**, И. А. Волегова*, А. В. Спирин*,
Э. Н. Телешов*, В. А. Кальнов**

*Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

**Физико-технологический институт Российской академии наук
117218 Москва, Нахимовский пр., 36/1

Поступила в редакцию 28.11.2007 г.
Принята в печать 20.03.2008 г.

Приведены результаты по нанесению на кремниевые пластины тонких пленок из ПТФЭ путем полимеризации тетрафторэтилена из паровой фазы под действием пучка электронов с энергией 20–40 кэВ при варьировании плотности тока в интервале $1\text{--}10^4$ мкА/см². Показано, что, изменяя плотность тока в процессе нанесения, можно в широких пределах менять свойства формирующихся пленок, в частности их термостойкость. При плотности тока $10^2\text{--}10^3$ мкА/см² получены пленки из сшитого ПТФЭ с термостойкостью 400–450°C, что открывает принципиальную возможность использования таких пленок в качестве диэлектрических слоев в микроэлектронике.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным методом нанесения тонких полимерных слоев на твердые субстраты является полимеризация из паровой фазы под действием электронного луча (метод E-VDP) [1]. Этот метод позволяет наносить тонкие полимерные пленки в сухом одностадийном процессе без применения растворителей.

В настоящей работе приводятся результаты по нанесению методом E-VDP тонких пленок из ПТФЭ путем полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ). Такие пленки представляют практический интерес в связи с актуальной для микро- и нанoeлектроники проблемой нанесения тонких диэлектрических слоев с диэлектрической проницаемостью K порядка 2.0 и термостойкостью не ниже 400–450°C [2]. Данная проблема возникла в связи с тем, что по мере уменьшения размеров функциональных элементов микрочипов (при переходе к элементам с характеристическими размерами менее 0.05 мкм) и увеличения быстродействия инте-

гральных схем (до значений 10 ГГц и более) используемые в настоящее время диэлектрические слои из SiO₂ (со значением $K = 3.5$) перестают удовлетворять требованиям технологии производства микросхем. Соответственно возникает необходимость в альтернативных материалах. При этом следует иметь в виду, что наносимые пленки не только должны иметь низкое значение K , но и должны быть достаточно термостойкими, чтобы выдерживать разогревы, происходящие при последующем нанесении металлических слоев. Указанные разогревы не превышают 400°C, а их длительность – не более 15 мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТФЭ получали путем термического разложения ПТФЭ в вакууме при 550°C. Пленки синтезировали в металлической вакуумной ячейке, помещенной непосредственно в камеру сканирующего электронного микроскопа “Camscan”. Электроны с энергией 20 или 40 кэВ вводили в ячейку через тонкую (около 0.5 мкм) полиимидную мембрану или мембрану из нитрида кремния толщиной 0.2 мкм. Условия эксперимента обеспечивали эффективный сток заряда с поверхности пластины,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00516-а и 05-03-33158).

на которую наносили полимерную пленку. Откачку пластины (в вакууме 10^{-4} гПа) и процесс полимеризации проводили при комнатной температуре. Пары мономера вводили в ячейку из специального питателя. Давление паров мономера (7–9 гПа) и ток в пучке электронов в ходе опыта оставались постоянными. Полимерный слой на пластине формировался в виде пятна диаметром несколько миллиметров. Пленки наносили на пластины из монокристаллического кремния толщиной 0.5 мм. Скорость роста толщины пленок 20–70 нм/мин. Толщина пленок составляла 100–700 нм.

Термостойкость пленок изучали путем измерения их толщины после прогревания в вакууме или на воздухе при разной температуре. Обычно термостойкость материалов характеризуют потерями массы после прогревания при данной температуре. В нашем случае определение потерь массы с приемлемой точностью затруднительно, поскольку масса пленки полимера составляла несколько микрограммов, тогда как масса пластины субстрата, на которую наносили пленку, была порядка 0.1 г. Мы исходили из того, что толщина пленки ПТФЭ после прогревания достаточно адекватно отражает ее термостойкость.

Прогревание образцов кремниевых пластин с пленками проводили в стеклянных ампулах с плоским дном, помещенных в специальную печь. Длительность прогревания при каждой температуре составляла 1 ч. Точность поддержания температуры $\pm 3^\circ\text{C}$. В процессе прогревания в вакууме объем ампулы непрерывно откачивали при остаточном давлении порядка 10^{-3} гПа. Толщину пленок измеряли с помощью сканирующего зондового микроскопа “Solver P47-SPM-MTD” (NT-MTD, Зеленоград, Россия) в режиме полуконтактной моды при комнатной температуре. Перед измерениями через центр пятна пленки тонкой иглой с нажимом, не приводящим к деформации кремниевой подложки, проводили царапину. Сканирование поверхности пленки в области стенки царапины позволяет определить толщину пленки. Типичный профиль сечения топографического изображения поверхности пленки в области стенки царапины приведен на рис. 1.

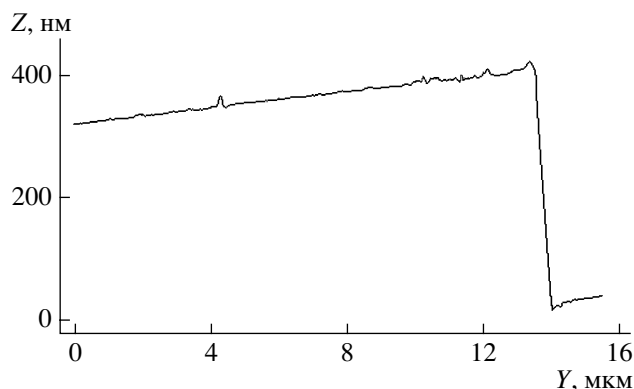


Рис. 1. Типичный профиль сечения топографического изображения поверхности пленки в области стенки царапины – поверхность полимерной пленки, справа – дно царапины (поверхность кремниевой пластины).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что при нанесении методом E-VDP пленок из паров ТФЭ на субстрат из монокристаллического кремния при неких стандартных условиях (комнатная температура, давление паров 7–9 гПа, энергия электронов 20–40 кэВ, плотность тока в падающем пучке электронов 1–10 мкА/см²) образуются пленки из низкомолекулярного ПТФЭ со степенью полимеризации несколько десятков, находящегося в ЖК-состоянии. Макромолекулы полимера при этом ориентированы перпендикулярно поверхности кремниевого субстрата [3]. Такие пленки обладают недостаточной термостойкостью вследствие возгонки в вакууме при 200–250°C. Эти данные согласуются с результатами работы [4] по нанесению пленок ПТФЭ путем полимеризации ТФЭ из газовой фазы под действием УФ-излучения, согласно которым не удается получить пленки ПТФЭ с термостойкостью выше 220°C.

Главной причиной образования низкомолекулярного полимера, по нашему мнению, является очень низкая концентрация мономера в зоне реакции. Действительно, полимеризация ТФЭ в методе E-VDP, по всей видимости, протекает по так называемому адсорбционному механизму [5], когда скорость процесса и ММ образующегося полимера определяются концентрацией мономера, адсорбированного на поверхности подложки. На адсорбционный механизм полимеризации ТФЭ в условиях, аналогичных нашим, при давлении паров 13 гПа указывают, в частности, результаты

Характеристики термостойкости пленок из ПТФЭ, полученных при разной плотности тока i

Температура прогрева, °С	Нормированная толщина пленки		
	I	II	III
25	1.0	1.0	1.0
100	1.0	1.0	1.0
130	1.0	–	–
160	0.8	–	–
200	–	–	1.0
250	0.1	–	–
260	–	1.0	–
300	–	0.9	1.0
350	–	0.62	0.9
370	–	0.5	–
380	–	–	0.82
400	–	–	0.80
420	–	–	0.75
440	–	–	0.75
460	–	–	0.70
470	–	–	0.70
490	–	–	0.70

Примечание. Образец I – синтез при $i = 5$ мкА/см², начальная толщина пленки $h_0 = 700$ нм, термообработка в вакууме; образец II – $i = 50$ мкА/см², $h_0 = 305$ нм, термообработка на воздухе; образец III – $i = 150$ мкА/см², $h_0 = 390$ нм, термообработка в вакууме.

работы [6], в которой полимеризация ТФЭ на поверхности кремниевой пластины инициировалась УФ-светом. Основным аргументом в пользу адсорбционного механизма была установленная ав-

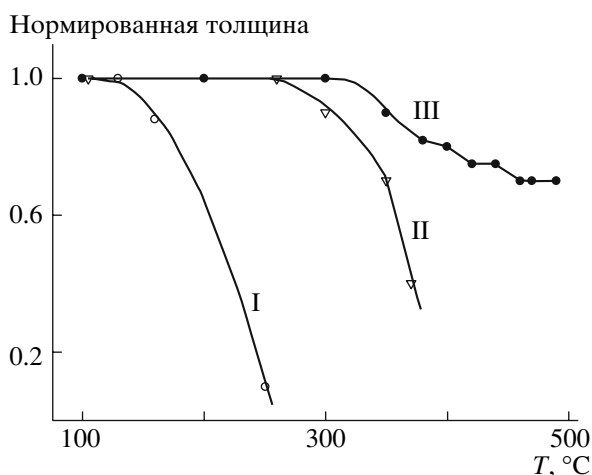


Рис. 2. Изменение толщины пленок ПТФЭ, полученных при разной плотности тока, в зависимости от температуры прогрева. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Прогревание в вакууме (I, III) и на воздухе (II).

торами [6] отрицательная температурная зависимость скорости полимеризации в интервале 10–60 °С.

В рамках адсорбционного механизма становится понятным, почему рабочая концентрация мономера в зоне реакции в условиях наших опытов оказывается весьма низкой. В самом деле, при температурах ниже критической (которая для ТФЭ составляет 33.3 °С) и в условиях равновесия концентрация адсорбата на поверхности субстрата определяется главным образом двумя факторами: теплотой адсорбции и величиной относительного давления адсорбата $p_{отн}$, представляющего собой отношение абсолютного давления паров адсорбата p к давлению его насыщенных паров p_s при рассматриваемой температуре. Теплота адсорбции ТФЭ на поверхности кремниевой пластины, точнее, на тонком (толщиной 1–2 нм) поверхностном слое SiO₂, покрывающем пластину кремния, невелика и, по данным [7], составляет около 26 кДж/моль. На поверхности уже сформировавшегося слоя ПТФЭ (что соответствует ситуации на более глубоких стадиях процесса полимеризации) она, по-видимому, несколько меньше. Что касается значения $p_{отн}$ для ТФЭ при комнатной температуре и $p = 7–9$ ГПа, то оно очень мало и составляет $\sim 3 \times 10^{-4}$, поскольку p_s для ТФЭ при комнатной температуре близко к 3 МПа. Приведенные здесь данные не оставляют сомнений в том, что в наших опытах концентрация мономера в зоне реакции очень мала.

Увеличить ее за счет повышения давления мономера в паровой фазе не представляется возможным вследствие того, что при давлении 12–15 ГПа и более эффективно протекает полимеризация мономера в газовой фазе, сопровождающаяся образованием и осаждением на поверхность субстрата глобул ПТФЭ микронного размера. При этом, естественно, не удастся получать тонкие (толщиной 0.1–0.2 мкм) однородные диэлектрические пленки.

Получить пленки из ПТФЭ с высокой термостойкостью удалось путем повышения плотности тока в процессе нанесения до $10^2–10^3$ мкА/см². В таблице и на рис. 2 приведены данные по термостойкости пленок из ПТФЭ, полученных при разной плотности тока. Видно, что пленки, синтезированные при низкой плотности тока (например, образец I, полученный при 5 мкА/см²), облада-

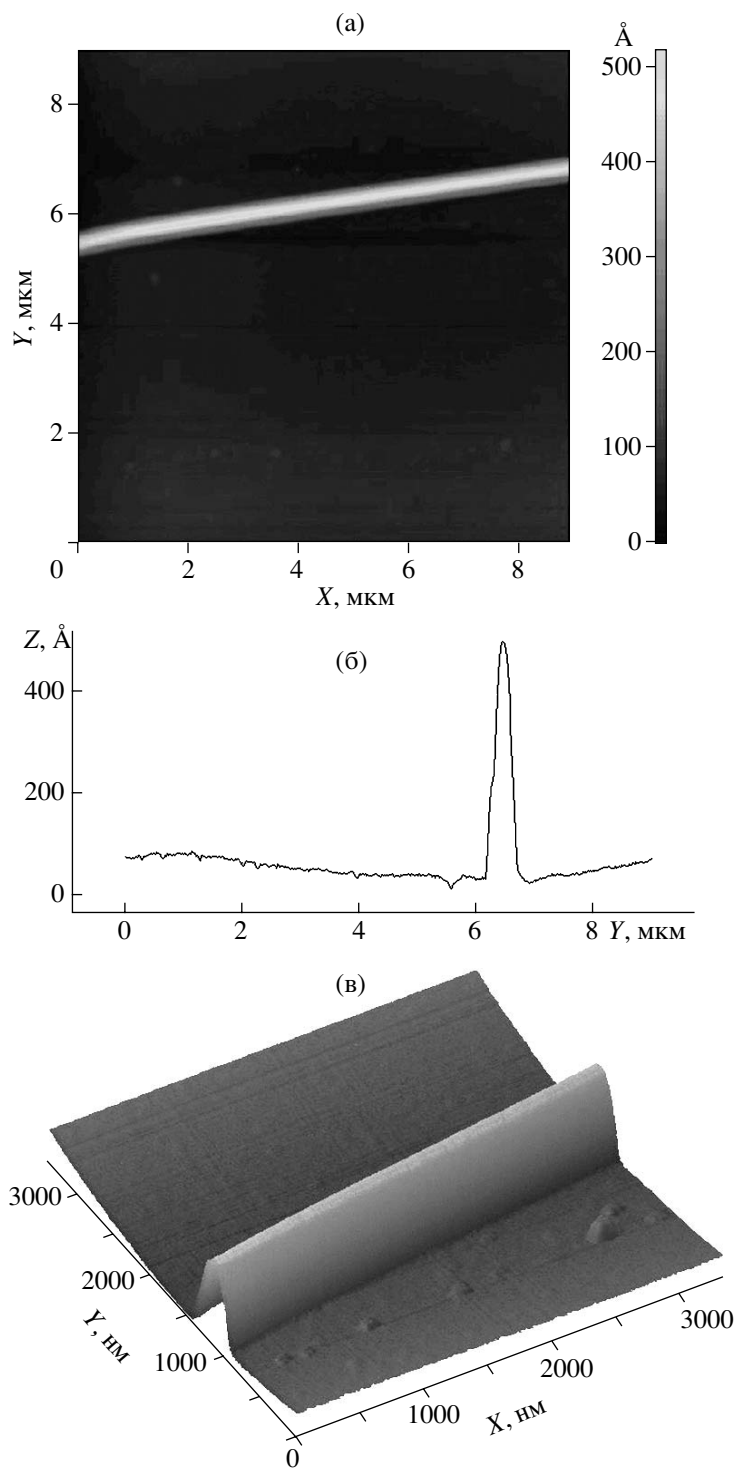


Рис. 3. Изображение в сканирующем силовом микроскопе полосы, нанесенной методом E-VDP на пластину монокристаллического кремния из паров ТФЭ. Условия нанесения: энергия электронов 20 кэВ, ток в пучке 1 нА, плотность тока 2×10^3 мкА/см², давление паров ~ 0.02 гПа. Время осаждения 6 мин. а – топография, б – поперечное сечение, в – объемное изображение.

ют низкой термостойкостью, как это и отмечалось выше. В то же время термостойкость пленок, синтезированных при более высокой плотности тока (в частности, образца III, 150 мкА/см²), достаточно

высока. После прогревания при 420°C в вакууме изменение толщины образца III составляет $\sim 25\%$. Важно подчеркнуть, что при последующем прогревании сверх 1 ч еще в течение 2 ч при этой же

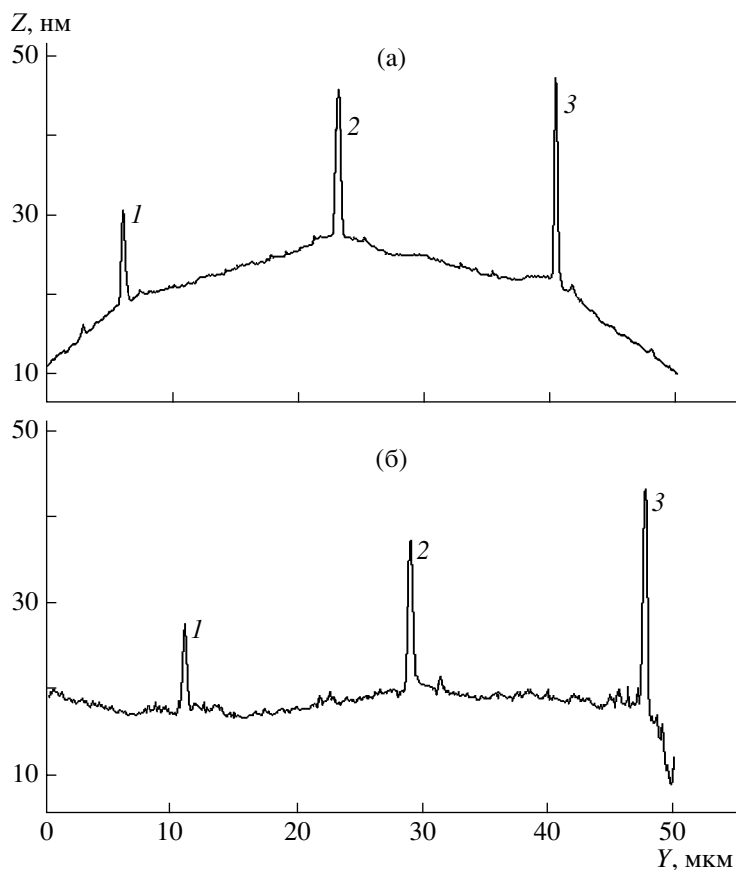


Рис. 4. Поперечное сечение некоторых полос, нанесенных методом E-VDP на пластину монокристаллического кремния из паров ТФЭ. Условия нанесения: энергия электронов 20 кэВ, ток в пучке 0.45 нА, плотность тока 10^3 мкА/см², давление паров ~ 0.02 гПа. Время осаждения 2, 3.5 и 5 мин для полос 1, 2 и 3 соответственно. а – До прогревания, б – после прогревания в вакууме при 450°C в течение 1 ч.

температуре толщина пленки не изменяется. Таким образом, пленка, подвергнутая после синтеза отжигу при 420°C, может быть в дальнейшем длительно использована при этой температуре.

Попытаемся проанализировать полученные результаты. Отметим два обстоятельства: ТФЭ полимеризуется только по радикально-цепному механизму (см., например работу [8]); ПТФЭ под воздействием ионизирующих излучений разрушается, а не сшивается [8].

Приведенные выше результаты трудно понять с позиций теории цепной радикальной полимеризации, согласно которой при увеличении скорости инициирования (вызванном в нашем случае увеличением плотности тока) и прочих равных условиях должно происходить уменьшение ММ образующегося полимера [9]. Полученные в эксперименте результаты, по всей вероятности, обусловлены образованием при плотности тока 10^2 –

10^3 мкА/см² сшитого полимера. Можно полагать, что при такой плотности тока параллельно с механизмом цепной полимеризации достаточно интенсивно начинают протекать процессы полирекомбинации молекулярных фрагментов, приводящие к сшиванию макромолекул. Этот вывод подтверждается тем, что, как было показано нами, при плотности тока порядка 10^3 мкА/см² образуется депозит из паров прекурсоров, не способных к цепной полимеризации, например насыщенных углеводородов. Понятно, что пленки депозита при этом формируются по полирекомбинационному механизму.

Еще более термостойкие пленки из паров ТФЭ удастся нанести при повышении плотности тока до 10^3 – 10^4 мкА/см². В таких условиях пленки получали в виде узких полос (шириной около 600 нм) разной толщины в интервале 10–100 нм. Методика нанесения полос несколько отличалась от описанной выше. Сфокусированный до

0.15 мкм электронный пучок вводили в ячейку через отверстие в мембране размером 0.2×0.2 мм. Давление паров мономера в ячейке составляло около 0.02 гПа. При столь высокой плотности тока и низком давлении паров ТФЭ формирование пленок происходит преимущественно по полирекомбинационному механизму, а материал пленок представляет собой сильно сшитый фторуглеродный полимер. На рис. 3 приведено полученное с помощью атомно-силового микроскопа изображение одной из нанесенных полос, а на рис. 4 – данные по поперечному сечению некоторых из нанесенных полос до и после прогревания в вакууме при 450°C в течение 1 ч. Из рис. 4 следует, что после прогревания толщина полос и форма их сечения практически не изменяются.

Итак, проведенное исследование показывает значительные возможности направленного варьирования свойств фторуглеродных пленок путем изменения плотности тока в процессе их нанесения из паров ТФЭ методом E-VDP. Результаты работы, по нашему мнению, открывают перспективу получения методом E-VDP диэлектрических пленок на основе ПТФЭ, пригодных для использования в технологии получения интегральных схем нового поколения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М.А., Жихарев Е.Н., Спиринов А.В., Кальнов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 45.
2. Shamiryani D., Abell T., Iacopi F., Maex K. // Mater. Today. 2004. V. 7. № 1. P. 34.
3. Волегова И.А., Брук М.А., Жихарев Е.Н., Козлова Н.В., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 390.
4. Wright A.N. // Polymer Surfaces / Ed. by D.T. Clark, W.J. Feast. Chichester: Wiley, 1978. P. 155.
5. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.
6. Maylotte D.H., Wright A.N. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1974. V. 58. P. 292.
7. Брук М.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1983.
8. Фторполимеры / Под ред. Л. Уолла. М.: Мир, 1975. Гл. 11.
9. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Химия, 1966.

Properties of Thin Poly(tetrafluoroethylene) Films Deposited on Solid Substrates by Electron Beam Polymerization from Vapor Phase

M. A. Bruk^a, E. N. Zhikharev^b, I. A. Volegova^a, A. V. Spirin^a,
E. N. Teleshov^a, and V. A. Kal'nov^b

^a Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

^b Physicotechnological Institute, Russian Academy of Sciences,
Nakhimovskii pr. 36/1, Moscow, 117218 Russia

e-mail: bruk@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The deposition of thin poly(tetrafluoroethylene) films on silicon substrates via the polymerization of tetrafluoroethylene from the vapor phase by means of an electron beam with an electron energy of 20–40 eV and the current density varied in the range $1\text{--}10^4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ has been studied. It has been shown that a variation in the current density during deposition allows one to widely vary the properties of the films being formed, in particular, their heat resistance. The crosslinked poly(tetrafluoroethylene) films prepared at a current density of 10^2 to $10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ demonstrate heat resistance up to 400–450°C. This opens wide prospects for the use of these films as dielectric layers in microelectronics.

УДК 541.64:546.26

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ДОПИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

© 2008 г. Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Обобщены результаты работ по допированию полимеров различной природы, структуры и назначения малыми количествами фуллерена C₆₀. Рассмотрен характер связей, возникающих в полимерной композиции при введении фуллерена в полимер. Описаны физико-механические, физико-химические и физические свойства фуллереносодержащих полимеров, представляющих интерес для современных технологий. Проанализированы причины улучшения свойств полимеров, модифицированных фуллереном.

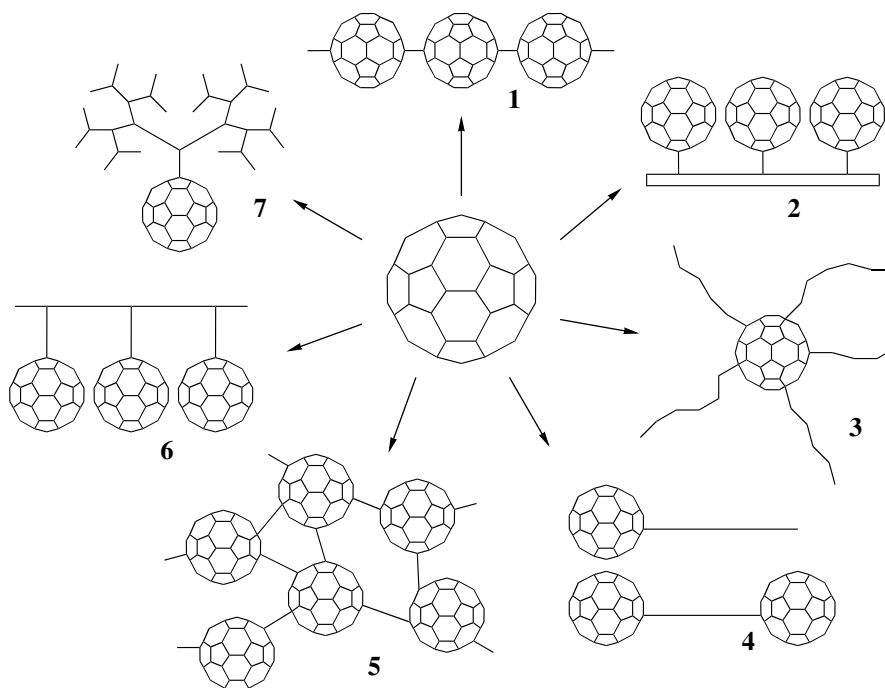
ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены привлекают внимание широкого круга исследователей в связи с их уникальной структурой и ценными свойствами [1–4]. В последние 10–15 лет успешно развивается новое направление науки о фуллеренах – создание фуллереносодержащих полимеров, объединяющих необычные свойства фуллерена C₆₀ с полезными свойствами полимеров.

Существует два пути получения фуллереносодержащих полимеров, приводящих к двум различным типам соответствующих продуктов. Первый путь – реакции фуллерена и его производных с полимера-

ми, в результате чего происходит ковалентное встраивание фуллерена в химическую структуру последних; второй – механическое введение фуллерена в полимеры (допирование), не сопровождающееся образованием между ними ковалентной связи.

Методам получения фуллереносодержащих полимеров путем ковалентного связывания фуллерена с полимерной матрицей, изучению их свойств и возможных областей применения посвящено много оригинальных статей и ряд обзоров, в том числе [3–8]. Этими методами синтезированы фуллереносодержащие полимеры, отличающиеся строением и типом расположения фуллереновых единиц [6]:



Здесь 1 – полимеры, содержащие фуллерен в основной цепи; 2 – иммобилизованные фуллерены на твердой поверхности; 3 – звездообразные фуллеренсодержащие полимеры; 4 – полимеры, содержащие фуллерен на концах цепей; 5 – сетчатые полимеры с фуллереновыми узлами сшивки; 6 – полимеры, содержащие фуллерен в боковых цепях; 7 – фуллеренсодержащие дендримеры.

Интенсивно изучаются свойства фуллеренсодержащих полимеров. Сформировалось в основном и представление о возможных путях их применения. К настоящему времени накоплен также значительный экспериментальный материал по влиянию добавок фуллерена, во многих случаях в сверхмалых (“гомеопатических”) количествах на свойства полимеров различной природы и самого разного назначения.

В результате исследований, проводимых в обоих направлениях, получен ряд фуллеренсодержащих полимеров с улучшенными по сравнению с исходными полимерами свойствами, сохранивших к тому же уникальные свойства фуллерена, а в некоторых экспериментах достигнуто улучшение или придание новых свойств самому фуллерену (в частности, придание или повышение растворимости в различных органических средах).

Фуллеренсодержащие полимеры обоих типов имеют характерные особенности, которые можно рассматривать в качестве достоинств или недостатков в зависимости от предполагаемого применения. Так, обладая более определенной и стабильной структурой, полимеры с ковалентно связанным фуллереном синтезируются более сложными методами, чем фуллеренсодержащие полимеры второго типа, а характер связей фуллерен–полимер в значительной мере изменяет электронную структуру макромолекул и многие свойства полимеров.

Внимание исследователей к допированию полимеров фуллереном, очевидно, связано с простотой его введения (либо в нативной форме, либо в виде растворов в органических растворителях) и возможностью использования небольших количеств модификатора, что немаловажно в условиях отсутствия широкомасштабного производства и высокой стоимости фуллерена. Кроме того, ожидалось меньшее искажение электронной структуры, а значит, и свойств фуллереновых

молекул в отсутствие ковалентного взаимодействия фуллерен–фрагменты полимерной цепи. При этом экспериментаторы исходили из предположения, что в обоих случаях получения фуллеренсодержащих полимеров молекулы фуллерена как наночастицы, участвуя в формировании полимерной структуры, через нее будут положительно влиять на свойства образующегося материала.

Цель настоящего обзора – обобщение и анализ результатов исследований, направленных на получение высококачественных полимерных материалов путем допирования полимеров различной природы и назначения малыми количествами фуллерена C_{60} и включающих в себя изучение широкого спектра эксплуатационных свойств полимеров, характера взаимодействий между компонентами полимерных композиций и причин улучшения свойств полимеров.

ХАРАКТЕР СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРАХ, ДОПИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ

Известно, что фуллерен проявляет акцепторные свойства и способен образовывать нековалентные соединения донорно-акцепторного типа с различными низкомолекулярными соединениями [9–20].

С привлечением современных физико-химических методов анализа (ЯМР 1H , ЯМР ^{13}C , ЭПР-, УФ-спектроскопии, ТСХ, высокоэффективной жидкостной хроматографии, метода малоуглового нейтронного рассеяния и других) убедительно доказано, что фуллерен сохраняет комплексообразующую способность при добавлении к полимерам. Он образует донорно-акцепторные комплексы с полимерами, различными по строению и структурной организации, в частности с поли-N-виниламидами варьированного строения (поли-N-винилпирролидоном (**ПВП**), и сополимерами N-винилпирролидона и N-винилкапролактама [21–27]), ПЭО [28, 29], полифениленоксидом [30], полианилином [31], ПММА, полиметакриловой кислотой, сополимером N-феноксифенилметакриламида с N-(2-гидроксипропил)метакриламидом, ПС [32] и с рядом других полимеров [33–37]. Обращает на себя внимание относительно большое число публикаций, посвященных изучению комплексообразования производимых промышленностью нетоксичных водорастворимых поли-

меров, прежде всего ПВП. Это связано со следующим обстоятельством. В связи с открытием биологической активности фуллерена (антивирусные свойства, расщепление ДНК, ингибирование ферментов) появилась проблема перевода этой не растворимой в воде формы углерода (растворимость C_{60} в воде составляет всего 1.3×10^{-11} мг/мл [38]) в растворимое состояние для изучения возможности использования в медицине и биологии. Предположение о том, что одним из путей достижения указанной цели станет получение комплексов C_{60} с водорастворимыми полимерами, вполне оправдалось.

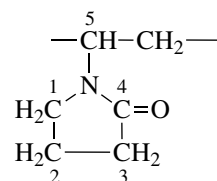
В некоторых случаях для определенных практических целей требуется относительно высокое содержание фуллерена в полимере. Например, в системе ПВП– C_{60} , обладающей антивирусной активностью, удерживается менее 1 мас. % C_{60} , что недостаточно для реального использования [26]. Найден прием повышения эффективности координационного взаимодействия фуллерен–полимер, заключающийся в использовании дополнительных агентов, обладающих сродством к C_{60} , с известной комплексообразующей способностью по отношению к обоим компонентам системы. При этом образуется тройной комплекс C_{60} –агент–полимер, благодаря чему удается перевести в растворимое состояние значительно больше фуллерена. Для пары ПВП– C_{60} таким агентом является тетрафенилпорфирин [17, 26, 27, 39], позволяющий увеличить содержание фуллерена в ~5 раз. Таким образом, решая фундаментальную задачу изучения природы взаимодействия компонентов в полимерах, модифицированных малыми добавками фуллерена, исследователи решают актуальную задачу придания фуллерену растворимости в воде (и в других органических средах).

В работах по комплексообразованию полимеров с допированным фуллереном не только констатируется факт формирования комплексов, но определяется их состав [23, 27], изучаются изменения, происходящие в системе в результате комплексообразования на молекулярном уровне [21–23, 30, 32]. Выяснено, что существенным изменениям подвергаются молекулы обоих компонентов.

Традиционными методами, используемыми для оценки особенностей влияния фуллерена на

макромолекулярные характеристики исходных полимеров, такие как ММ, размер, форма, подвижность макромолекул, являются методы молекулярной гидродинамики (поступательной диффузии, скоростной седиментации, вискозиметрии, светорассеяния) и электрооптики (оптический эффект Керра). Результаты свидетельствуют о том, что даже небольшое содержание фуллерена (0.5 мас. %) заметно влияет на молекулярные параметры полимеров, как это показано, например, для полифениленоксида и ПВП [22]. Фуллерен образует с полифениленоксидом устойчивый комплекс, не разделяющийся на компоненты при разбавлении. При этом происходит частичное уменьшение асимметрии формы макромолекул, не приводящее к изменению их подвижности и плотности полимерного вещества, но указывающее на существенное ориентирующее влияние фуллерена на участки цепи полифениленоксида, в том числе достаточно удаленные от “места взаимодействия” [30].

Изменения, происходящие с участниками комплексообразования, подробно изучены на примере пары C_{60} –ПВП [21]. При вхождении в комплекс претерпевает изменение электронная структура C_{60} за счет воздействия полимера на его π -электронную систему (УФ-спектроскопия). В то же время значительно меняется электронное состояние атомов C(1), C(4) и C(5), связанных с атомом азота гетероцикла, т.е. атомов, входящих во фрагменты цепей, непосредственно участвующих в комплексообразовании, и менее ощутимо – состояние атомов, более удаленных от атома азота: C(2) и C(3) (ЯМР ^{13}C):



Комплексообразование, происходящее с участием по крайней мере двух карбонильных групп, сопровождается также локальным изменением конформации цепи (образование петли вокруг молекулы C_{60} , не приводящее к изменению конформации цепи в целом). Учитывая участие в комплексообразовании карбонилы и неподеленной электронной пары атома азота гетероцикла, авторы приводят величину суммарного переноса электронной плотности на молекулу фуллерена –

более 8%. По-видимому, можно говорить об образовании донорно-акцепторного комплекса, относящегося к типу комплекс с переносом заряда, хотя авторы такого вывода и не делают.

Для разработки методов получения допированных фуллереном полимеров с заданными свойствами необходимо изучить влияние условий формирования комплексов фуллерен-полимер на их состав и структуру, в значительной мере определяющих свойства фуллеренсодержащих полимеров. Такое исследование проведено, в частности, для комплексов C_{60} с ПВП варьируемого строения, в результате чего была улучшена методика получения подобных систем, позволившая менять содержание фуллерена и существенно расширить границы применения поли-N-виниламидов [23].

Для оптимизации методик получения фуллеренсодержащих полимеров рассматриваемого типа необходимы полимеры с достаточной способностью к связыванию фуллерена. Поискам таких полимеров посвящена работа [32]. В ней изучены особенности влияния химического строения полимеров (ПММА, ПС, полиметакриловой кислоты, поли-N-винилкапролактама, сополимера фенокси-фенилметакрилата-N-(2-гидроксипропил)метакриламид и т.д.) и структурной организации интерполимерных комплексов (полиметакриловая кислота-поли-N-винилкапролактама) на эффективность их нековалентного связывания с C_{60} .

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ДОПИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ

Значительная часть исследований модификации полимеров фуллереном имеет ярко выраженную прикладную направленность: изучаются физико-механические свойства [40–48], трибологические свойства [49–52], термо- и термоокислительная стабильность [53–67] и другие свойства, определяющие эксплуатационную ценность композиции в конкретной области применения.

Физико-механические свойства

Увеличение прочности клеевого соединения на основе фенольной смолы в 2.7 раза, прочности на разрыв пленки из бутадиенстирольного сополимера в 2–4 раза, адгезионной прочности эпоксидного герметика в 1.6 раза, прочности углепла-

стика при межслоевом сдвиге и сжатии в 1.6 и 1.4 раза соответственно получено при введении в полимерные композиции 10^{-2} –3.6 мас. % фуллерена [44]. По мнению авторов, упрочнение при модификации полимерных материалов с тонким слоем связующего (полимерные пленки, тонкослойные покрытия, тонкопленочные клеевые соединения и т.д.) различной химической природы связано с изменением структуры связующего в межфазной зоне наполнитель-матрица. Фуллерен, равномерно распределяясь в полимере, производит упорядочивающее воздействие на макромолекулы. Механизм ориентирующего действия модификатора “связан с его высокой поляризуемостью, способностью придать направленность действию значительных по величине дисперсионных сил. Через сильное дисперсионное взаимодействие молекулы фуллерена способны создавать вокруг себя высокоориентированные слои полимерных молекул” [44]. Известно, что на границе раздела фаз, в принципе, может возникнуть разность зарядов и вследствие этого – электрическое поле. Фуллерен, обладая высоким коэффициентом поляризации, приобретает на границе раздела большой дипольный момент, что усиливает ван-дер-ваальсово взаимодействие молекул. Именно с этим эффектом авторы связывают чрезвычайное увеличение прочности на отрыв соединений на модифицированных клеях и герметиках при введении фуллерена.

Важно отметить, что улучшение физико-механических характеристик полимеров при использовании малых количеств фуллерена достигнуто без существенного (порядка 3%) удорожания материала.

В работе [45] исследовали влияние фуллерена (0.1–1 мас. %) на изменение фазового состава, степень кристалличности, параметры тонкой структуры полимерных материалов. В качестве полимерных объектов использовали ПЭВД, ПЭНД, ПП, сополимер этилена с винилацетатом. Во всех случаях обнаружено влияние фуллерена на те или иные параметры, характеризующие состояние материала. Под влиянием фуллерена происходит преобразование кристаллической структуры: в ПЭВД и ПП уменьшается степень аморфности, образуется новая кристаллическая фаза, наблюдается некоторое упорядочение структуры, в ПЭНД повышается степень кристалличности. “Активным стимулятором” преобразования структуры полимеров, с точки зрения

авторов, служит высокая развитость поверхности исходных кристаллитов фуллерена. Результатом структурных изменений является, в частности, повышение микротвердости ПЭ. Этот эффект авторы назвали “фуллереновой гомеопатией”.

В работах по модификации фуллереном ПУ [41, 42] на примере полиуретанмочевины, синтезированной из полиоксипропиленгликоля, толулендиизоцианата и диамина, показано, что даже сверхмалые добавки C_{60} (7×10^{-3} – 3×10^{-2} мас. %) существенно улучшают физико-механические свойства продукта. Зависимости величин разрывной прочности, относительного удлинения при разрыве, модуля упругости от содержания фуллерена имеют экстремальный характер, а их максимальные значения по сравнению с аналогичными параметрами для немодифицированных полиуретанмочевин выше в 1.3, 1.7 и 1.2 раза соответственно. Варьируя количество добавок фуллерена, можно получать эластомеры с заданными физико-механическими характеристиками. Авторы полагают, что улучшение свойств ПУ является следствием структурной перестройки полимера. Введение C_{60} приводит к увеличению эффективной концентрации узлов пространственной сетки ν_e , причем она возрастает втрое при максимальной концентрации фуллерена. Показано, что концентрация химических узлов, обычно образующихся за счет аллофанатных и биуретовых связей, практически не меняется. Отсюда следует, что все увеличение ν_e связано исключительно с повышением концентрации узлов физической сетки, определяющей, в первую очередь, механические характеристики ПУ, в формировании которой принимают участие кроме уретановых и мочевиновых группировок, по-видимому, и молекулы фуллерена, роль которых заключается в упорядочивании макромолекул.

В работе [43] изучено влияние 0.065–0.75 мас. % C_{60} на свойства резин из НК. В результате допирования фуллереном сырого НК увеличивается модуль эластичности при разном удлинении, повышается твердость, существенно замедляется процесс старения, увеличивается гидрофобность резин, полученных на его основе без изменения обычной технологии производства.

Влияние фуллерена на основные эксплуатационные свойства (механические, электрические) капролонов – материалов класса блочных полиамидов конструкционного и антифрикционного

назначения рассматривается в публикации [46]. Жесткие условия эксплуатации полимеров в энергетике, судостроении, сельхозтехнике, химической, нефтяной, целлюлозно-бумажной промышленности предъявляют высокие требования к их свойствам: твердости и прочности при сжатии и изгибе, сопротивлению к истиранию, электрофизическим характеристикам и т.п. В случае капролонов, модифицированных 0.0017–0.1 мас. % фуллерена по сравнению с контрольными образцами увеличиваются прочность при сжатии до 25%, твердость (по Бриннелю) до 7%. Этот эффект аналогичен эффекту введения металлических добавок, но содержание фуллерена на 1–3 порядка ниже, чем металла, и не сказывается на плотности образцов, что очень важно. К тому же наблюдается снижение на 40% коэффициента трения по металлу и истираемости, увеличение ударной вязкости (по Шарпу) в 1.5 раза и более, повышение температур размягчения при изгибе, плавления, деструкции при нагревании на воздухе. Улучшаются антистатические свойства полимеров: удельное электрическое сопротивление уменьшается на несколько порядков, что приводит к более быстрому стеканию статического электричества, заметно увеличивается диэлектрическая проницаемость и вместе с ней пробойное напряжение. Сочетание этих свойств делает работу с капролонами, модифицированными C_{60} , более безопасной по сравнению с немодифицированными полимерами, в частности в условиях сильной загазованности легковоспламеняющимися и взрывоопасными газами (например, при выбросах метана в шахтах).

Полученные результаты авторы [46] связывают с изменением кристаллической структуры полимеров при введении C_{60} , что подтверждается анализом композиций с помощью электронного микроскопа: на электронных фотографиях видно уменьшение размеров кристаллических зерен и размывание межкристаллитных пространств. Авторы считают, что ядра фуллерена могут быть “зародышеобразователями кристаллов” и регулировать степень кристалличности в полимерах.

Объяснение эффекта упрочнения полимеров структурными изменениями, приводящими к упорядочению взаиморасположения макромолекул при допировании фуллереном, высказанное в приведенных работах, по-видимому, согласуется с идеей, сформулированной академиком Б.А. Долгопловским четверть века назад относительно по-

лучения высокопрочных резин [68, 69]. Суть идеи заключается в следующем: для придания прочности полимеру необходима "...предпосылка к образованию некоторого порядка, способствующего ориентации молекул". В резинах из НК соответствующую роль играют участки кристаллической фазы, возникающие при деформации, в резинах из карбоксилатных каучуков – гетерогенные солевые "узлы". Высокие физико-механические свойства достигаются в том случае, когда создается "узел", от которого отходят пучки участков цепей, ориентирующихся при растяжении. В качестве таких "узлов" могут выступать гомогенные олигомерные частицы, растворенные в массе полимера, гетерогенные нерастворимые включения. При допировании полимеров фуллереном, по-видимому, именно его молекулы (кластеры, кристаллиты) становятся предпосылкой к ориентации макромолекул и, как следствие, к упрочнению полимерного материала.

Трибологические свойства

Эксплуатационная ценность полимерных композиций, работающих в условиях трения, диктуется их трибологическими свойствами. В качестве антифрикционных материалов в узлах трения машин и механизмов традиционно используются металлические сплавы, работающие лишь с масляной смазкой. В последнее время в качестве составляющих узлов трения в ряде случаев стали использоваться полимерные материалы. В процессе работы некоторые компоненты смазки полимеризуются, образуя защитную трибополимерную пленку. Введение 0.5–5 мас. % фуллерена C_{60} в минеральные масла улучшает антифрикционные, антизадирные, противоизносные свойства масел, сокращает время приработки узлов трения [49]. Эти эффекты связаны с быстрым и легким образованием фуллеренополимерной защитной пленки большей толщины, чем в отсутствие фуллерена, равномерно покрывающей поверхность трущихся элементов и служащей "ловушкой" радикалов, образующихся при механодеструкции самой трибопленки. Блокирование фуллереном свободных радикалов защищает систему от "прогрессирующей" деструкции, препятствует пластифицирующему действию ее низкомолекулярных продуктов, ухудшающих механические свойства материалов узлов трения. Блокируя кислород в термоокислительных процессах, фуллерен защищает трущиеся детали, работающие

на воздухе, в воде, в агрессивных средах. В итоге добавки небольших количеств фуллерена в минеральные смазочные масла способствуют увеличению срока службы узлов трения, в том числе их полимерных составляющих.

Повышение экологических требований к чистоте узлов трения машин и механизмов привело к замене в некоторых случаях масляной смазки на водяную. Для изготовления подшипников, смазываемых водой, используют современные полимерные материалы – термопласты (ПТФЭ и его сополимеры), гибкоцепные ПА, полиформальдегид, ПК, полифениленоксид, ПУ [50]. В последнем обзоре рассмотрены результаты трибологических исследований полимерных материалов, работающих в подшипниках на водяной смазке с добавками фуллерена (1–2.5 мас. %). Показано, что модификатор повышает износостойкость композита на основе ПТФЭ, поскольку "микротрещины, возникающие в процессе испытаний, во время роста... замыкаются (залечиваются) на молекулах C_{60} в силу его высоких электроноакцепторных свойств", а в случае эпоксидного углепластика отмечено "улучшение антифрикционных свойств, выражающееся в расширении интервала контактных давлений, в котором наблюдается стабильно низкий коэффициент трения" [50]. По мнению авторов, дальнейший прогресс в повышении прочностных характеристик полимерных материалов для указанной выше цели связан, в частности, с усилением полимерных матриц наночастицами – акцепторами свободных радикалов, к числу которых относятся C_{60} и другие фуллереносодержащие добавки.

Обнаружено также, что добавки фуллерена в количестве 0.17 и 0.43 мас. % в ПЭВД улучшают его трибологические свойства, прочность и твердость, к тому же наблюдается увеличение энергетической интенсивности (объемного износа при затрате единицы энергии), что авторы связывают со структурированием полимера по всему объему композиции при малых концентрациях C_{60} [51].

Физико-химические и физические свойства

Стабильность при повышенных температурах. Одной из важнейших технических характеристик полимеров является их стабильность при повышенных температурах. В частности, термостабильность тонких пленок аморфных полимеров часто определяет возможность их широкого ис-

пользования в микроэлектронике [70]. В цикле работ (главным образом отечественных исследователей) методами МТА, ТГА, ДСК и другими изучено влияние C_{60} на термическую и термоокислительную стабильность образцов ПММА различных методов получения и отличающихся по микроструктуре [53–58], сополимеров ММА с метакриловой кислотой и диметиламиноэтилметакрилатом [56], ПС [54, 55, 58], ПК [55, 58, 59], полифениленоксидом [63], ПЭ [67]. Установлено, что C_{60} является ингибитором цепных радикальных реакций термораспада и разветвленных цепных реакций термоокислительной деструкции полимеров. Так, фуллерен полностью подавляет низкотемпературную термодеструкцию ПММА [53], а эффективность его действия при высокотемпературной термоокислительной деструкции (выше 300°C) выше, чем традиционных антиоксидантов – пространственно затрудненных аминов и фенолов, серо- и фосфорсодержащих соединений. Следует отметить, что известные антиоксиданты теряют ингибирующую способность при $270\text{--}290^\circ\text{C}$, разрушаясь вследствие интенсивного окисления кислородом, в то время как температурный предел стабилизирующего действия фуллерена лежит в интервале $335\text{--}340^\circ\text{C}$. Для каждой бинарной системы фуллерен–полимер характерен свой температурный предел, определяемый химическим строением полимера [58, 59]. Чем легче окисляется полимер, тем ниже температурный предел. В частности, температура начала интенсивного окисления системы C_{60} –ПС составляет 248°C , а без фуллерена – 220°C (метод ДСК); для системы C_{60} –ПММА эти величины равны 309 и 275°C соответственно.

Температурный предел эффективного действия C_{60} наблюдается также при термической деструкции, и для бинарной системы фуллерен–полимер он тем выше, чем более термостоек полимер. Максимальное стабилизирующее действие на полимеры фуллерен оказывает при низких концентрациях ($\sim 10^{-2}\text{--}10^{-3}$ моль/кг). Выше температурного предела фуллерен не ингибирует оба вида деструкции даже при увеличении его концентрации в несколько раз. Таким образом, существует концентрационный предел – некое значение концентрации C_{60} , определяемое природой полимера и не зависящее от вида деструкции, начиная с которого повышение концентрации C_{60} не увеличивает эффективность ингибирования. Для ПС величина кон-

центрационного предела равна 4×10^{-3} моль/кг, для ПММА – 8×10^{-3} моль/кг.

Установлено, что фуллерен сохраняет свойства эффективного высокотемпературного антиоксиданта по отношению к ПММА даже после воздействия ионизирующего излучения (электроны, γ -кванты), что позволило предложить его для использования при разработке дозиметрических пленок [61].

Ингибирующее влияние фуллерена на процессы термодеструкции в полимерах связано с одним из проявлений его донорно-акцепторных свойств – взаимодействием с радикалами различной химической природы [71]. В данном случае C_{60} является своеобразной “ловушкой” радикалов, образующихся при распаде полимеров под действием высоких температур. В ряде работ получена информация не только о роли фуллерена в “валовой термодеструкции”, но и в некоторых тонких деталях ее механизма [56–58, 60, 65, 66, 69]: приведены возможные схемы реакций C_{60} с макрорадикалами, образующимися при деструкции полимеров, определены константы скорости и активационные параметры отдельных стадий термораспада. На основании полученных результатов авторы сделали вывод о том, что не только низкомолекулярные агенты, но и полимеры позволяют исследовать свойства фуллерена и “устанавливать специфику его поведения в конкретных условиях химических реакций полимеров”. В частности, максимальная температура термоокисления чистого C_{60} равна 575°C , а в присутствии ПММА – 525°C . Предполагается, что фуллеренсодержащие радикалы – результат взаимодействия C_{60} с макрорадикалами, образующимися при термораспаде полимера, больше склонны к окислению, чем сам фуллерен [57].

Учитывая результаты работ по термодеструкции и термоокислительной деструкции полимеров, модифицированных фуллереном, и по изучению их трибологических свойств, авторы работы [49] делают вывод о том, что C_{60} , по-видимому, играет стабилизирующую роль при любых видах деструкции рассмотренных типов полимеров, если температурный диапазон деструкции по крайней мере ниже температуры разрушения слабых связей между полимером и фуллереном.

При анализе литературы по влиянию добавок C_{60} на свойства полимеров обращает на себя внима-

ние следующее обстоятельство: максимальное значение изучаемых характеристик в ряде исследований получено при очень малых концентрациях фуллерена. Дальнейшее увеличение содержания C_{60} либо не меняет эти величины (температурный предел термодеструкции и термоокислительной деструкции ПММА, ПС [58], трибологические характеристики полимерных составляющих узлов трения [49]), либо приводит к их уменьшению (физико-механические свойства ПА, ПУ [40, 41, 47, 48], сорбционные свойства тетразолилакрилатных сополимеров [72]).

На наш взгляд, причина наблюдаемых фактов одна и связана с тем, что при малых концентрациях (для каждого полимера это своя величина) фуллерен, равномерно диспергированный в полимере, присутствует, вероятно, в виде комплексов индивидуальных молекул или небольших кластеров с фрагментами макромолекулярных цепей. С увеличением концентрации C_{60} происходит слипание его молекул и(или) малых кластеров в большие агрегаты, плохо растворимые в полимере и неэффективные в качестве модификатора. По-видимому, величины образовавшихся агрегатов выходят за наноразмерные параметры, и вследствие этого меняется механизм влияния фуллерена на структуру, а следовательно, и на свойства полимера. Это предположение частично подтверждается исследованиями состояния молекул фуллерена при его концентрациях в ПММА, равных 1 и 10 мас. % [58]. В первом случае речь идет об “истинной растворимости” (очевидно, о молекулярно-диспергированном состоянии), а при концентрации фуллерена 10% формируются кластеры, содержащие до 100 молекул C_{60} .

Кроме фуллерена в ряде публикаций описано влияние на свойства полимеров малых количеств фуллеренсодержащих продуктов: смеси C_{60} и C_{70} [46], фуллеренсодержащей сажи [45, 46, 49, 50, 73], смеси C_{60} с астраленом (новым нанодисперсным видом фуллероидных систем) [44] и т.д. Характер влияния изученных продуктов такой же, как в случае C_{60} , – улучшение исследуемых характеристик модифицируемого полимера, а количественные значения характеристик обычно лежат в тех же пределах, что и при использовании C_{60} .

Диффузия. Не остался без внимания исследователей вопрос о влиянии фуллерена на одно из ключевых физических свойств наноструктурированных полимеров – диффузию, поскольку она

контролирует прежде всего их структурную стабильность и в конечном счете определяет долговечность полимерных материалов. Диффузию C_{60} из полимерных матриц на основе ПС, ПИ, ПБ, ПДМС, различных сополимеров изучали в работах [70, 74, 75]. Способность к диффузии зависит от состояния молекул модификатора в матрице полимера. Ядра C_{60} могут присутствовать в композиции в молекулярно-диспергированной форме, в виде кластеров разного размера и(или) образовывать зародыши новой фазы. На примере композиций C_{60} –ПС и C_{60} –поли- α -метилстирол исследовано состояние молекул C_{60} в субмикронных пленочных слоях фуллеренсодержащих полимеров и определены энергетические параметры диффузии фуллерена методом масс-спектрометрии [70]. Состояние молекул фуллерена изучено и для сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (содержание фуллерена 1 и 5 мас. %) методами термодесорбционной масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа [76]. В дальнейшем результаты, полученные в работах [70, 76], могут быть учтены при детальном исследовании механизмов формирования фуллеренсодержащих полимерных матриц.

Диффузия газов через полимерные мембраны используется для концентрирования и очистки газовых смесей. Полимерные мембраны должны обладать хорошей газопроницаемостью, высокой селективностью, механической прочностью, термической и химической стабильностью. Улучшить свойства мембран на основе полифениленоксида, ПЭО, ПИ, ПЭГ, ППГ и других полимеров можно допированием их фуллереном C_{60} [77–79]. Например, газоразделительные мембраны на основе ПФО, одного из наиболее газопроницаемых стеклообразных полимеров, обладают невысокой селективностью, и попытки увеличить ее трудоемкими и опасными методами химической модификации (бромирование, сульфирование, алкилирование) не нашли промышленного применения. Введение 0.25–2.0 мас. % C_{60} в полифениленоксид, сопровождающееся комплексообразованием между C_{60} и полимером, приводит к увеличению селективности газоразделения [79]. Авторы считают, что модификация полифениленоксида фуллереном является наиболее простым способом улучшения транспортных свойств этого полимера из всех известных к настоящему времени.

Электрические и оптические свойства. Выше уже упоминалось об улучшении электрофизических свойств, в частности, класса блочных ПА конструкционного и антифрикционного назначения путем модификации их малыми концентрациями фуллерена. Но особенно большой интерес вызывает изучение физических свойств модифицированных фуллереном проводящих полимеров, поскольку в результате, как показали уже первые опыты, происходят радикальные изменения электрических и оптических свойств полимеров. Удачное сочетание механических, электрофизических, оптических свойств, еще более улучшающихся при введении C_{60} , относительная простота переработки делают проводящие полимеры перспективным материалом для различных приложений. Фуллеренсодержащие полимеры рассматриваемого типа потенциально применимы во многих сферах, в том числе в средствах для хранения информации, гальванических батареях, приборах для капиллярного электрофореза и капиллярной электрохроматографии, оптических устройствах, использующих фотопроводимость, – фоточувствительных цилиндрах для принтеров, фотодиодах, органических транзисторах, световых ячейках и т.п. [6, 10, 80–85]. При этом используются особенности указанных полимеров – эффективная генерация зарядов после фотовозбуждения и эффективный перенос электронов с полимера-донора к акцептору C_{60} .

Далее приводятся примеры фуллеренсодержащих композиций с улучшенными электрофизическими, электрохимическими и оптическими свойствами.

В обзоре [6] обобщены работы (в основном зарубежных исследователей) по допированию фуллереном проводящих полимеров, в некоторых из них получены весьма обнадеживающие результаты. Так, введение фуллерена в полифениленвинилен резко увеличивает фотовольтаический отклик полимеров; допирование фуллереном ПА-пленки способно десятикратно увеличить ее фотопроводимость, а модификацией полисиланов – уникального класса фотопроводящих полимеров получен продукт, “являющийся кандидатом в лидирующие полимерные фотопроводники”.

Дальнейшее развитие работ по полисиланам [85, 86] и полифениленвиниленам [87–93] не только подтвердило сделанные ранее оптимистические выводы, но и привело к новым интересным,

а в ряде случаев уникальным результатам. Так, в работах [87–89] определены условия получения тонких пленок на основе полифениленвинилена, модифицированного фуллереном (7–40 об. %), обладающих настолько эффективным фотоиндуцированным переносом заряда между данным конъюгированным фотовозбудимым полимером и C_{60} -акцептором электронов, что проводимость пленки увеличивается на 2–4 порядка по сравнению с немодифицированным вариантом. Найденны условия, при которых значительно улучшаются все фотовольтаические параметры композиций на основе полифениленвинилена и C_{60} [93]. Наблюдаемое улучшение свойств композитов связывают с изменениями их морфологии при допировании фуллереном [91, 92, 94–98]. Впечатляющее улучшение электрических и(или) оптических свойств обнаружено также у композитов на основе допированных C_{60} политиофенов [99–112], ПИ [113–117], полианилина [117–119].

Тонкие пленки на основе полисилана рекомендованы для использования в фотодиодах и оптических прерывающих устройствах. Композиты на базе полифениленвиниленов, политиофенов, ПС (23 мас. % C_{60}) [120], полисиланов могут применяться в фотовольтаических устройствах для конверсии солнечной энергии в электрическую.

Модификация фуллереном полиакрилонитрила позволила создать материал с высокой редокс-способностью, пригодный для использования в качестве отрицательного электрода в литийионных перезаряжаемых батареях [121]. Улучшение электрохимических свойств полимеров с добавками C_{60} обусловлено его способностью выполнять роль медиатора, ускоряющего перенос электронов в полимерной матрице.

Особенностями ряда полимерных композиций, содержащих C_{60} , являются большие величины нелинейной оптической восприимчивости, структурная гибкость, простота обработки и невысокая стоимость [117, 122, 123]. Изучение оптических и нелинейных оптических свойств органических материалов на основе ПИ, полианилина, 2-циклооктиламин–5-нитропиридина и других полимеров, модифицированных 0.2–15 мас. % фуллерена, показало, что эти материалы могут заменить некоторые классические неорганические электрооптические структуры, традиционно используемые для целей наноэлектроники, нелинейной оптики, так как свободны от недостатков последних: трудо-

емкости получения и технологической обработки, механической хрупкости, больших габаритов, дороговизны и т.д. [117].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию влияния на физические и физико-химические свойства различных полимеров (в основном проводящих) органических производных C_{60} и их смесей с C_{60} , C_{70} , его производных и их смесей, смесей C_{60} и C_{70} , эндоэдральных производных и полимерных форм C_{60} , а также высших фуллеренов. В некоторых случаях получены положительные результаты, в том числе несколько лучшие, чем при использовании фуллерена C_{60} , однако предпочтение порой отдается последнему из-за его меньшей стоимости по сравнению с другими допантами.

Итак, анализ публикаций по допированию полимеров небольшими добавками фуллерена позволяет оценить возможность его использования в качестве наномодификатора полимерных систем с целью получения новых материалов. Результаты работ, выполненных в этом направлении, убедительно свидетельствуют о состоятельности фуллерена в роли наномодификатора, который существенно улучшает широкий спектр свойств полимеров различной химической природы, структуры и назначения. Введение фуллерена позволяет расширить границы применения материалов, традиционно используемых в конкретных областях техники, и, что очень важно, в некоторых случаях заменить их на фуллеренсодержащие материалы, не обладающие недостатками первых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терехов А.И., Терехов А.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 1. С. 114.
2. Terekhov A. I., Efremenkova V.M., Stankevich I.V., Terekhov A.A. // Book Abstrs 7 Biennial Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters". St. Petersburg, 2005. P. 288.
3. Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974.
4. Giacalone F., Martin N. // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5136.
5. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
6. Wang C., Guo Z.-X., Fu S., Wu W., Zhu D. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 11. P. 1079.
7. Badamshina E., Gafurova M., Figovsky O., Shapovalov L. // J. Scientific Israel – Technological Advantages. 2006. V. 8. № 1–2. P. 149.
8. Бадамишина Э.П., Гафурова М.П. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 7. С. 1306.
9. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Semkin V.N., Graja A. // Mol. Mat. 1998. № 11. P. 35.
10. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 23.
11. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М., Черногоренко А.В., Пищук В.К., Загинайченко С.Ю. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: Адеф-Украина, 2001.
12. Bhattacharya S., Banerjee S., Chattopadhyay S., Banerjee M. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. № 4–6. P. 504.
13. Bhattacharya S., Bhattacharya S.C., Banerjee M. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 49. P. 10783.
14. Sandanayaka A.S.D., Araki Y., Luo C., Fujitsuka M., Ito O. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2004. V. 77. № 7. P. 1313.
15. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борцевская А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005.
16. Konarev D.V., Kovalevsky A.Y., Khasanov S.S., Saito G., Lopatin D.V., Umrikhin A.V., Otsuka A., Lyubovskaya R.N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. № 9. P. 1881.
17. Wahadoszamen M., Nakabayashi T., Ohta N. // J. Photochem. Photobiol., A. 2006. V. 178. № 2–3. P. 177.
18. Bhattacharya S., Banerjee M. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 396. № 4–6. P. 377.
19. Mizuseki H., Igarashi N., Belosludov R.V., Farajian A.A., Kawazoe Y. // Synth. Met. 2003. V. 138. № 1–2. P. 281.
20. Ghosh K., Chattopadhyay S., Banerjee M., Bhattacharya S. // Spectrochim. Acta. A. 2006. V. 65. № 3–4. P. 659.
21. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрещенцова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
22. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Меленевская Е.Ю., Бирюлин Е.Ф., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1564.
23. Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 926.
24. Антоненков Д.А., Егорова И.В., Абызов А.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 99.

25. Török G., Lebedev V.T., Csez L., Orlova D.N., Sibilev A., Zgonnic V.N., Melenevskaya E.Y., Vinogradova L.V., Sibileva M.A. // *Physica B*. 2004. V. 350. № 1–3. P. 138.
26. Ратникова О.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Тарасова Э.В., Евлампиева Н.П. // Тез. докл. Междунар. симп. “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. Минск: Управление печати “Технопринт”, 2002. С. 91.
27. Меленевская Е.Ю., Ратникова О.В., Евлампиева Н.П., Зайцева И.И., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Мокеев М.В., Хачатуров А.С., Згонник В.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 7. С. 1090.
28. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Lechner M.D., Börger L., Виноградова Л.В. // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т. 46. № 10. С. 1743.
29. Li M., Chen Q. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 9. P. 2793.
30. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Волохова Д.М., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 2. С. 289.
31. Sapurina I., Mokeev V., Lavrentev V., Zgonnik V., Trchová M., Hlavatá D., Stejskal J. // *Eur. Polym. J*. 2000. V. 36. № 11. P. 2321.
32. Краковяк М.Г., Некрасова Т.Н., Ананьев Т.Д., Ануфриева Е.В. // *Высокомолек. соед. Б*. 2002. Т. 44. № 10. С. 1853.
33. Murthy C.N., Choi S.J., Geckeler K.E. // *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2002. V. 2. № 2. P. 129.
34. Biryulin Yu.F., Syckmanov D.A., Moliver S.S., Orlov S.E., Mikov S.N., Novoselova A.V., Yagovkina M.A. // *Microelectron. Eng*. 2003. V. 69. № 2–4. P. 505.
35. Ogiwara T., Ikoma T., Akiyama K., Tero-Kubota S. // *Cem. Phys. Lett*. 2005. V. 441. № 4–6. P. 378.
36. Dominguez Chavez J., Gutiérrez Nava M., Flores Maturationo J., Klimova T., Klimova E., Martinez Garcia M. // *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2007. V. 7. № 4–5. P. 1377.
37. Laiho A., Ras R.H. A., Valkama S., Ruokolainen J., Österbacka R., Ikkaba O. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 22. P. 7648.
38. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // *Успехи физ. наук*. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
39. Lebedev V., Török G., Cser L., Len A., Orlova D., Zgonnik V., Melenevskaya E., Vinogradova A., Treimer W. // *J. Appl. Crystallogr*. 2003. V. 36. № 1. P. 646.
40. Kelar K. // *Polimery*. 2006. V. 51. № 6. P. 415.
41. Атовмян Е.Г., Бадамшина Е.Р., Эстрин Я.И., Гафурова М.П., Гришук А.А., Ольхов Ю.А. // *Abstrs Eur. Polym. Congr*. 2005. Moscow, 2005. P. 56. (CD-ROM Extended Abstracts. Ref. 4503.)
42. Атовмян Е.Г., Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Гришук А.А., Ольхов Ю.А., Эстрин Я.И. // Тез. докл. Междунар. симп. “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. Минск: Управление печати “Технопринт”, 2006. С. 72.
43. Jurkowska B., Jurkowski B., Kamrowski P., Psetskii S.S., Koval V.N., Pinchuk L.S., Olkhov Yu. A. // *J. Appl. Polym. Sci*. 2006. V. 100. P. 390.
44. Епифановский И.С., Пономарев А.Н., Донской А.А., Каширин С.В. // *Перспективные матер*. 2006. № 2. С. 15.
45. Окатова Г.П., Свидуневич Н.А. // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. 50. № 1. С. 68.
46. Поталицын М.Г., Бабенко А.А., Алехин О.С., Алексеев Н.И., Арапов О.В., Чарыков Н.А., Некрасов К.В., Герасимов В.И., Семенов К.Н. // *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 2. С. 308.
47. Olkhov Y.A., Jurkowski B. // *J. Appl. Polym. Sci*. 2007. V. 107. P. 1431.
48. Ольхов Ю.А., Ольхова О.М., Атовмян Е.Г., Новиков Г.Ф., Песецкий С.С. // *Техника машиностроения*. 2007. № 2. С. 54.
49. Гинзбург Б.М., Шibaев Л.А., Киреенко О.Ф., Шепелевский А.А., Меленевская Е.Ю., Уголков В.Л. // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 2. С. 296.
50. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Бахарева В.Е., Анисимов А.В., Кириенко О.Ф. // *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79. № 5. С. 705.
51. Астапчик С.А., Бондаренко С.Н., Васильев И.И., Кирий Н.Г., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Прокошин В.И., Цхоохуу Х., Шилагарди Г., Белянин А.Ф., Житковский В.Д. // Тез. докл. Междунар. симп. “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”. Минск: Управление печати “Технопринт”, 2002. С. 169.
52. Гинзбург Б.М., Шibaев Л.А., Кириенко О.Ф., Шепелевский А.А., Байдакова М.В., Ситникова Л.А. // *Журн. прикл. химии*. 2002. Т. 75. № 8. С. 1357.
53. Шibaев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // *Письма в ЖТФ*. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.
54. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С., Яхнов А.С., Дмитриев А.А., Денисова В.Н., Новикова М.А., Аникина Л.И., Домрачев Г.А. // *Докл. РАН*. 1998. Т. 363. № 1. С. 79.
55. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Реднов Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // *Письма в ЖТФ*. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.

56. Троцкий Б.Б., Домрачев Г.А., Хохлова Л.В., Аникина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1540.
57. Шibaев Л.А., Гинзбург Б.М., Антонова Т.А., Уголков В.Л., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Новоселова А.В., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 815.
58. Троцкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.Н., Денисова В.Н., Новикова М.А., Лопатин М.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1541.
59. Троцкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.Н., Денисова В.Н., Новикова М.А. // Пласт. массы. 2005. № 7. С. 26.
60. Гинзбург Б.М., Шibaев Л.А., Уголков В.Л. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1293.
61. Троцкий Б.Б., Домрачев Г.А., Давыдов И.А., Жогова К.Б., Хохлов Ю.А., Шадрин Д.Н., Борин И.П., Хохлова Л.В., Денисова В.Н., Новикова М.А. // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 4. С. 510.
62. Zhogova K.B., Davydov I.A., Rinin V.T., Troitskii B.B., Domrachev G.A. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 6. P. 1260.
63. Шibaев Л.А., Егоров В.М., Згонник В.Н., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Берштейн В.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 211.
64. Троцкий Б.Б., Домрачев Г.А., Семчиков Ю.Д., Хохлова Л.В., Аникина Л.И., Денисова В.Н., Новикова М.А., Марсенова Ю.А., Яцук Л.Е. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 8. С. 1359.
65. Zeinalov E.B., Koßmehl G. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 71. № 1–2. P. 197.
66. Zuev V.V., Bertini F., Audisio G. // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. № 1. P. 28.
67. Jipa S., Zaharescu T., Gigante B., Santos C., Setnescu R., Setnescu T., Dumitru M., Gorghiu L.M., Karpel W., Mihalcea I. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 80. № 2. P. 209.
68. Долгопоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1142.
69. Долгопоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1123.
70. Поздняков А.О., Баскин Б.Л., Поздняков О.Ф. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. № 19. С. 87.
71. Туманский Б.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2396.
72. Успенская М.В., Сиротинкин Н.В., Горский В.А., Голощапов Ю.Г. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 870.
73. Гинзбург Б.М., Точильников Д.Г., Шепелевский А.А., Лексовский А.М., Туйчиев Ш. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1534.
74. Barnes K.A., Douglas J.F., Liu D.-W., Karim A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 94. № 1–3. P. 83.
75. Pozdnyakov A.O. // Compos. Sci. Technol. 2006. V. 66. № 16. P. 3188.
76. Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 1. С. 134.
77. Cong H., Radosz M., Towler B.F., Shen Y. // Sep. Purification Technol. 2007. V. 55. № 3. P. 281.
78. Tasaki K., Gasa J., Wang H., De Sousa R. // Polymer. 2007. V. 48. № 15. P. 4438.
79. Полоцкая Г.А., Андреева Д.В., Ельяшевич Г.К. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 14. С. 14.
80. Чекалин С.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2006. Т. 130. № 5 (11). С. 873.
81. Васильев П.Я., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 1. С. 17.
82. Mizukami H., Umeda T., Noda H., Shibata T., Fujii A., Ozaki M. // J. Phys. D. 2006. V. 39. № 8. P. 1521.
83. Wang Y., Ouyang J., Baeyens W.R., Delanghe J.R. // Expert Rev. Proteomics. 2007. V. 4. № 2. P. 287.
84. Marjanović N., Singh Th.B., Dennler G., Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N.C., Schwödlauer R., Bauer S. // Org. Electronic. 2006. V. 7. № 4. P. 188.
85. Pyajt A.L., Andreeva O.V., Bepalov V.G. // Opt. Commun. 2006. V. 259. № 2. P. 252.
86. Acharya A., Seki S., Saeki A., Koizumi Y., Tagawa S. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 404. № 4–6. P. 356.
87. Acharya A., Seki S., Saeki A., Tagawa S. // Synth. Met. 2006. V. 156. № 2–4. P. 293.
88. Ltaief A., Bouazizi A., Davenas J., Chaâbane R.B., Ouada H.B. // Synth. Met. 2004. V. 147. № 1–3. P. 261.
89. Jin H., Hou Y.-B., Meng X.-G., Teng F. // Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 137. № 1–3. P. 5.
90. Ltaief A., Bouazizi A., Davenas J., Alcouffe P., Chaâbane R.B. // Thin Solid Films. 2006. V. 511–512. P. 498.
91. Ltaief A., Bouazizi A., Davenas J., Chaâbane R.B., Ouada H.B. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 443. № 4–6. P. 344.
92. Wondmagegn W.T., Curran S.A. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 2393.
93. Toivonen T.L., Hukka T.I. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 22. P. 4821.
94. Jin H., Hou Y.-B., Meng X.-G., Li Y., Shi Q., Teng F. // Solid State Commun. 2007. V. 142. № 3. P. 181.

95. Ltaief A., Davenas J., Bouazizi A., Chaâbane R.B., Alcouffe P., Ouada H.B. // Mater. Sci. Eng. C. 2005. V. 25. № 11. P. 67.
96. Hoppe H., Dress M., Schwinger W., Schaffler F., Sariciftci N.S. // Synth. Met. 2005. V. 152. № 1–3. P. 117.
97. Hoppe H., Glatzel T., Niggemann M., Schwinger W., Schaffler F., Hinsch A., Lux-Steiner M.Ch., Sariciftci N.S. // Thin Solid Films. 2006. V. 511–512. P. 587.
98. Jin H., Hou Y.-B., Shi Q., Meng X.-G., Teng F. // Solid State Commun. 2006. V. 140. № 1–2. P. 555.
99. Damlin P., Kvarnström C., Nybäck A., Källdström M., Ivaska A. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 27. P. 6060.
100. Fan B., Wang P., Wang L., Shi G. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2006. V. 90. № 20. P. 3547.
101. Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V., Efimov A., Lemmetyinen H. // J. Photochem. Photobiol. A. 2006. V. 178. № 2–3. P. 185.
102. Vuorinen T., Kaunisto K., Chukharev V., Tkachenko N.V., Efimov A., Lemmetyinen H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 39. P. 19515.
103. Ushula Mengesha, Teketel Yohannes // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2006. V. 90. № 20. P. 3508.
104. Erb T., Raleva S., Zhokhavets U., Gobsch G., Stühn B., Spode M., Ambacher O. // Thin Solid Films. 2004. V. 450. P. 97.
105. Hatano T., Bae A.H., Sigiyasu K., Fujita N., Takeuchi M., Ikeda A., Shinkai S. // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. № 13. P. 2343.
106. Osiele O.M., Britton D.T., Härting M., Sperr P., Topič M., Shaheen S.E., Branz H.M. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 338–340. P. 612.
107. Tada K., Onoda M. // Thin Solid Films. 2005. V. 477. P. 187.
108. Tada K., Onoda M. // Curr. Appl. Phys. 2005. V. 5. № 1. P. 5.
109. Rait S., Kashyap S., Bhatnagar P.K., Mathur P.C., Sengupta S.K., Kumar J. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2007. V. 91. № 9. P. 757.
110. Koppe M., Scharber M., Brabec C., Duffy W., Heeney M., McCulloch I. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. № 8. P. 1371.
111. Voz C., Puigdollers J., Cheylan S., Fonrodona M., Stella M., Andreu J., Alcubilla R. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7675.
112. Liu P., Huang J.L., Pan W.Z., Huang M.S., Deng W.J., Mai Y.L., Luan A.B. // Chinese Chem. Lett. 2007. V. 18. № 4. P. 437.
113. Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D. // Synth. Met. 2002. V. 127. № 1–3. P. 129.
114. Kamanina N. // Synth. Met. 2002. V. 127. № 1–3. P. 121.
115. Kamanina N. // Synth. Met. 2003. V. 139. № 2. P. 547.
116. Kamanina N., Voronin Yu.M., Varnaev A.V., Bagrov I.V., Zhevnikov A.P. // Synth. Met. 2003. V. 138. № 1–2. P. 317.
117. Шулев В.А., Филиппов А.К., Каманина Н.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 16. С. 10.
118. Feng L., Chen Z. // Polymer. 2005. V. 46. № 11. P. 3952.
119. Trchová M., Matějka P., Brodinová J., Kalendová A., Prokes J., Stejskal J. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 1. P. 114.
120. Adamopoulos G., Heiser T., Giovanella U., Ould-Saad S., van de Wetering K.I., Brochon C., Zorba T., Paraskevopoulos K.M., Hadziioannou G. // Thin Solid Films. 2006. V. 511–512. P. 371.
121. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Kozlov V.V., Krinichnaya E.P., Efimov O.N., Moravsky A.P. // Mol. Mater. 1998. V. 11. P. 107.
122. Юрасова И.В., Антипов О.Л., Ермолаев Н.Л., Черкасов В.К., Лопатина Т.И., Чесноков С.А., Ильина И.Г. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 1. С. 124.
123. Mountrichas G., Pispas S., Xenogiannopoulou E., Aloukos P., Couris S. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 17. P. 4315.

Characteristics of Fullerene-Doped Polymers

E. R. Badamshina and M. P. Gafurova

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: badamsh@icp.ac.ru*

Abstract—The results of studying the characteristics of various polymers that possess different structures and are used for various applications after their modification by minor amounts of fullerene C₆₀ are summarized. The character of bonds that arise in fullerene-doped polymer compositions is considered. Mechanical, physicochemical, and physical characteristics of fullerene-containing polymers that show promise for modern technologies are described. The reasons for improving the performance of fullerene-containing polymers are analyzed.

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 9, с. 1589–1612

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):542.952:546.21

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ¹

© 2008 г. С. А. Курочкин, В. П. Грачев, **Г. В. Королев**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 05.07.2007 г.

Принята в печать 18.01.2008 г.

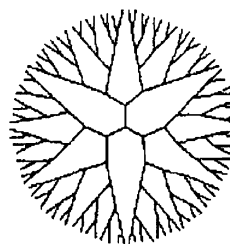
Впервые предложено синтезировать макромолекулы гиперразветвленной архитектуры методом трехмерной радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии кислорода, являющегося сильным ингибитором цепных свободнорадикальных процессов. Ингибирование радикальной полимеризации молекулярным кислородом обеспечивает уменьшение длины первичной полимерной цепи с “подвешенными” на ней двойными связями, что позволяет вплоть до конверсии 100% избежать образования нерастворимого геля, наблюдаемого при конверсии менее 1% при протекании трехмерной радикальной полимеризации в обычных условиях. На основе кинетической схемы, включающей около 100 элементарных реакций, изучено влияние температуры и концентрации реагентов на кинетические характеристики процесса и на структурные параметры гиперразветвленных полимеров из метакриловых и стиролоподобных мономеров. Найдены оптимальные условия, позволяющие с достаточно высоким выходом синтезировать гиперразветвленные полимеры заданной архитектуры и функциональности, определяемой наличием кислородсодержащих групп в первичной полимерной цепи и на ее концах.

В последнее время гиперразветвленные полимеры (ГРП) привлекают к себе все больший интерес. Это связано прежде всего с наличием у них уникальных свойств (высокая растворимость и термодинамическая совместимость, низкая вязкость растворов, способность макромолекул ГРП служить в качестве наноконтейнеров для “гостевых” молекул и т.д.), открывающих широкие возможности практического применения ГРП в различных областях техники, медицины и биологии [1, 2].

Исторически сложилось так, что уникальность свойств ГРП впервые была обнаружена у дендримеров, частного примера ГРП с регулярной структурной организацией [3, 4]:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32543).

E-mail: oligo@icp.ac.ru (Курочкин Сергей Александрович).



Синтез дендримеров осуществляется многостадийным способом. На каждой стадии необходимо проводить как минимум две реакции – присоединение новых мономерных блоков и снятие защиты функциональных групп [4]. Использование мономеров той же природы с незащищенными функциональными группами позволяет синтезировать ГРП одностадийным способом. При этом структура образующихся полимеров менее

регулярна, однако их свойства сопоставимы с уникальными свойствами дендримеров [5].

Наряду с подходами, использующими в качестве основной химической реакции ступенчатую полимеризацию [4, 5], в последнее время активно исследуют способы получения ГРП методом цепной свободнорадикальной полимеризации [5]. В указанных работах можно выделить два основных направления: синтез ГРП на основе специально синтезируемых мономеров (так называемых инимеров) по механизму винильной полимеризации с самоконденсацией [6–11]; синтез ГРП методом трехмерной радикальной полимеризации поливинильных мономеров в условиях образования коротких первичных полимерных цепей [12–21].

Первый вариант синтеза ГРП по механизму винильной полимеризации с самоконденсацией в принципе имеет схожие черты со ступенчатой полимеризацией. Второе направление имеет свои специфические особенности.

Во-первых, проведение радикальной полимеризации поливинильных мономеров при обычных условиях приводит к сеткообразованию уже при конверсии менее 1%. Поэтому необходимо создавать условия, при которых критическая конверсия гелеобразования сдвигается в сторону увеличения вплоть до конверсии 100%. Это условие обеспечивается интенсификацией реакции обрыва материальной цепи. Из теории радикальной полимеризации [22] известно, что скорость обрыва материальной цепи можно увеличить либо повышением скорости инициирования, либо введением в полимеризующую систему ингибиторов или агентов и катализаторов передачи цепи. Еще один развиваемый подход к получению ГРП методом радикальной полимеризации поливинильных мономеров – перевод процесса радикальной полимеризации в режим “живых” цепей [19–21]. В данном случае первичная полимерная цепь (ППЦ) растет линейно с конверсией (в отличие от обычной радикальной полимеризации, когда ППЦ приобретает свое конечное значение практически мгновенно), что также является эффективным средством контроля длины материальной цепи. В последние годы была разработана новая теория гелеобразования [23–25] применительно к трехмерной радикальной полимеризации. Эта теория является альтернативной известной тео-

рии Флори–Штокмайера, применение которой в области трехмерной радикальной полимеризации необоснованно и неправомерно. Новая теория позволяет определять условия (концентрация реагентов, температура и т.д.) проведения трехмерной радикальной полимеризации для получения ГРП перечисленными выше способами с максимальным выходом, который непосредственно определяется критической конверсией гелеобразования.

Во-вторых, ГРП, получаемые методом трехмерной радикальной полимеризации – это сложный полидисперсный продукт, содержащий как ППЦ в отдельности, так и макромолекулы, состоящие из десятков и сотен объединившихся цепей. При получении ГРП методом трехмерной радикальной полимеризации состояние полимеризующейся системы, из которой выделяют целевой полимерный продукт, всегда соответствует предгелевому состоянию, т.е. такому состоянию, когда непрерывной трехмерной сетки еще не образовалось. Чем ближе состояние полимеризующейся системы к точке геля, тем более разветвленными и более полидисперсными будут полученные ГРП [21]. Более того, ММР таких полимеров имеет мультимодальный характер [20].

В-третьих, получаемые методом трехмерной радикальной полимеризации ГРП будут неизбежно иметь такие структурные дефекты, как циклы различной величины из-за взаимодействия растущего полимерного радикала с “подвешенной” двойной связью своей же макромолекулы. Очевидно, что с конверсией вероятность образования циклических структур будет возрастать вследствие увеличения гибкости полимерной цепи и образования макромолекулярного клубка с повышенной локальной концентрацией собственных “подвешенных” двойных связей, в то время как концентрация мономера в общем объеме будет уменьшаться.

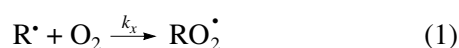
Тем не менее, такие полимеры по ряду свойств не уступают ГРП, синтезированным методами ступенчатой трехмерной полимеризации.

Анализируя литературу, можно проследить еще одну тенденцию в развитии области синтеза ГРП – упрощение процесса их получения и стремление использовать широкодоступное технологически значимое сырье, а не специально синтези-

руемые мономеры, которые еще более удорожают ГРП на их основе [5].

Следуя указанной тенденции, мы впервые предложили синтезировать ГРП с функциональными кислородсодержащими группами радикальной полимеризацией виниловых мономеров в присутствии кислорода. В качестве мономеров при этом выступают широко распространенные продукты: поливинильные соединения (олигоэфир(мет)акрилаты, дивинилбензол и другие) в сочетании с моновинильными соединениями ((мет)акрилаты, стирол и т.д.) во всевозможных комбинациях.

Кислород является чрезвычайно эффективным акцептором углеродцентрированных свободных радикалов: значение константы скорости k_x приведенной ниже реакции лежит в пределах $(2-3) \times 10^9$ л/моль с [26]:



В случае радикальной полимеризации виниловых мономеров O_2 играет роль ингибитора, эффективность которого зависит от реакционной способности двойной связи данного мономера по отношению к радикалу RO_2^{\bullet} . Как правило, численное значение константы скорости k_r реакции (2) в 10–100 раз меньше, чем константы k_p реакции (3):



(R^{\bullet} – углеродцентрированный радикал). Очевидно, что чем меньше величина k_r/k_p , тем выше эффективность O_2 как ингибитора. При $k_r : k_p = 1$ ингибирующий эффект O_2 исчезает вовсе. При $k_r : k_p < 1$ присутствие кислорода в полимеризационной системе уменьшает длину ППЦ и может быть использовано для этой цели в процессах синтеза ГРП.

Боле того, в присутствии кислорода в полимеризационной системе возникают процессы, квалифицируемые как радикально-иницированное окисление виниловых мономеров. Они хорошо изучены [27, 28] и приводят к формированию в образующихся полимерах кислородсодержащих функциональных групп

$\succ\text{CONH}$, $-\text{C(O)OH}$, $\succ\text{COOH}$, $\succ\text{C-O-C}\lessdot$, $\succ\text{C-OO-C}\lessdot$, альдегидных и кетонных.

И, наконец, в присутствии кислорода в полимеризационной системе образуются вещества, являющиеся радикально-цепными инициаторами (пероксиды, гидропероксиды), поэтому при синтезе ГРП резко снижается или вообще отпадает необходимость использования традиционных инициаторов. Такие ГРП можно применять в радикальной полимеризации как полиинициаторы с соответствующим положительным эффектом [29, 30].

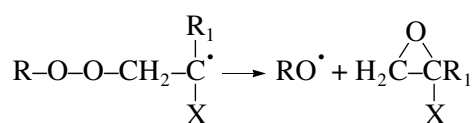
Следовательно, использование при синтезе ГРП доступного и дешевого реагента (кислорода) открывает возможность одновременно и регулировать длину цепи (и соответственно степень разветвленности), и формировать в макромолекулах ГРП кислородсодержащие функциональные группы. С технологической и экономической точек зрения данный метод представляется достаточно перспективным для получения ГРП с широким набором функциональных групп. При этом вариация макромолекулярного скелета ГРП ограничена лишь разнообразием виниловых мономеров.

Цель настоящей работы – теоретическое изучение влияния условий (температура, концентрации реагентов) на кинетические характеристики процесса и на структурные параметры ГРП, синтезируемых методом трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода на основе метакриловых и стиролоподобных мономеров, и поиск оптимальных условий синтеза. Основными критериями выбора оптимальных условий являются наибольший выход полимерного продукта наиболее разветвленной структуры при максимальной скорости процесса. Для этого нами была составлена кинетическая схема, включающая наиболее значимые элементарные реакции, описывающие процесс окислительной полимеризации виниловых мономеров. Численно решена система обыкновенных дифференциальных уравнений для мгновенных скоростей изменения концентраций начальных реагентов, промежуточных частиц, конечных продуктов и функциональных групп в соответствии с выбранной схемой процесса.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

В Приложении представлена кинетическая схема процесса трехмерной радикальной полимеризации в присутствии кислорода с соответствующим набором констант скорости элементарных реакций для двух рассматриваемых нами типов мономеров: метакрилатов и стиролоподобных мономеров. Рассмотрен случай сополимеризации дивинильных мономеров в сочетании с моновинильными в растворе *o*-ксилола. В данном случае полагаем, что реакционная способность всех винильных групп (две двойные связи в дивинильном соединении, “подвешенная” двойная связь, двойная связь моновинильного соединения) одинакова для однотипных мономеров. Также одинакова реакционная способность свободных радикалов, образующихся в реакциях роста цепи по этим винильным группам, т.е. константы сополимеризации полагаем равными единице.

Величина константы скорости реакции присоединения кислорода к С-центрированному радикалу (П3) указывает на высокую эффективность кислорода как ингибитора радикальной полимеризации. Однако радикалы RO_2^{\cdot} способны по реакции (П4) реагировать с двойной связью мономеров, регенерируя таким образом кинетическую и материальную цепи. Образующиеся при этом С-центрированные радикалы являются неустойчивыми и могут мономолекулярно распадаться (реакция (П5)) с образованием радикала RO^{\cdot} и эпоксидной группы на месте двойной связи мономера [26]:



($R_1 = H, CH_3$).

В результате в зависимости от того, что представляет собой X (фрагмент моновинильного мономера, либо фрагмент дивинильного мономера с непрореагировавшей двойной связью или с образовавшейся ранее на ее месте эпоксидной группой, либо фрагмент дивинильного мономера, входящего в состав полимерной цепи), могут образовываться различные продукты, содержащие эпоксидную группу (низкомолекулярное соединение с эпоксидной группой, либо низкомолекулярное соединение с двойной связью и с эпоксидной

группой или с двумя эпоксидными группами, либо полимерная цепь с “подвешенной” эпоксидной группой соответственно). Следовательно, полученные таким образом ГРП будут содержать в своей структуре “подвешенные” эпоксидные группы.

Если С-центрированные радикалы, образующиеся по реакции (П4), не распадаются по реакции (П5), а продолжают расти, то полимерная цепочка будет содержать пероксидные группы, которые также являются лабильными. При их распаде (реакции (П6), (П7)) образуются свободные радикалы RO^{\cdot} , способные инициировать полимеризацию, повышая тем самым скорость процесса. Инициирование этими пероксидными группами характеризуется своей собственной эффективностью f . В случае неэффективного распада (с точки зрения инициирования) на концах первичных полимерных цепей будут образовываться различные кислородсодержащие функциональные группы z_O (гидроксильные, альдегидные и карбоксильные группы).

Вследствие высокой реакционной способности радикалов RO_2^{\cdot} они могут реагировать с насыщенными углеводородами, отрывая от них атом водорода. При этом кинетическая цепь продолжается, а на конце оборвавшейся ППЦ образуется гидропероксид (реакция (П8)). В результате термического и индуцированного распада гидропероксидов (реакции (П9)–(П12)) также формируются кислородсодержащие функциональные группы (в основном гидроксильные). Образующиеся при этом свободные радикалы RO^{\cdot} , будучи сильно реакционноспособными, могут также отрывать атом водорода от углеводородной молекулы (реакция (П13)) или же реинициировать процесс полимеризации по реакции (П14). Если в качестве углеводорода RH в реакциях выступают фрагменты полимерной цепи, то получаемые полимеры будут иметь дополнительное разветвление.

В данной схеме полагаем, что квадратичный обрыв цепей во всех случаях (реакции (П15)–(П25) кроме реакции (П22)) происходит путем рекомбинации соответствующих свободных радикалов.

Согласно этой кинетической схеме, была составлена система дифференциальных уравнений

для скоростей изменения исходных реагентов, промежуточных веществ и частиц, конечных продуктов и функциональных групп:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[I]}{dt} &= k_i[I] \\
 -\frac{d[M_1]}{dt} &= \\
 &= k_p[M_1]([R^\bullet] + [R_1^\bullet] + [R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \\
 &\quad + k_r[M_1][RO_2^\bullet] + k'_r[M_1][ROOH] + \\
 &\quad + k'_p[M_1]([RO^\bullet] + [HO^\bullet]) \\
 -\frac{d[M_2]}{dt} &= \\
 &= 2k_p[M_2]([R^\bullet] + [R_1^\bullet] + [R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \\
 &\quad + 2k_r[M_2][RO_2^\bullet] + 2k'_r[M_2][ROOH] + \\
 &\quad + 2k'_p[M_2]([RO^\bullet] + [HO^\bullet]) \\
 -\frac{d[M'_2]}{dt} &= \\
 &= k_p[M'_2]([R^\bullet] + [R_1^\bullet] + [R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \\
 &\quad + k_r[M'_2][RO_2^\bullet] + k'_r[M'_2][ROOH] + \\
 &\quad + k'_p[M'_2]([RO^\bullet] + [HO^\bullet]) - \\
 &\quad - 2k_p[M_2]([R^\bullet] + [R_1^\bullet] + [R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) - \\
 &\quad - k_p[R_2^\bullet]([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\
 &\quad - k_x[R_2^\bullet][O_2] - 2k'_r[M_2][ROOH] - \\
 &\quad - k_{dR}[R_2^\bullet][ROOH] - 2k'_p[M_2]([RO^\bullet] + [HO^\bullet]) - \\
 &\quad - k_{15-17}[R_2^\bullet]([R^\bullet] + [R_1^\bullet] + 2[R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) - \\
 &\quad - k_{20}[RO_2^\bullet][R_2^\bullet] - k_{21}[RO^\bullet][R_2^\bullet] - k_{25}[HO^\bullet][R_2^\bullet] \\
 -\frac{d[M_2^{ep}]}{dt} &=
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= k_p[M_2^{ep}]([R^\bullet] + [R_1^\bullet] + [R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) + \\
 &\quad + k_r[M_2^{ep}][RO_2^\bullet] + k'_r[M_2^{ep}][ROOH] + \\
 &\quad + k'_p[M_2^{ep}]([RO^\bullet] + [HO^\bullet]) + k_{iz}[R_2^\bullet] \\
 \frac{d[R^\bullet]}{dt} &= 2k_i[I] + k_p([R_1^\bullet] + [R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) \times \\
 &\quad \times ([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) + k_{tr}[RO_2^\bullet][RH] + \\
 &\quad + k'_r[ROOH]([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) + \\
 &\quad + k'_{tr}[RO^\bullet][RH] + k'_p([RO^\bullet] + [HO^\bullet]) \times \\
 &\quad \times ([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\
 &\quad - k_x[R^\bullet][O_2] - k_{dR}[R^\bullet][ROOH] - \\
 &\quad - k_{15}[R^\bullet](2[R^\bullet] + [R_1^\bullet] + [R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) - \\
 &\quad - k_{20}[R^\bullet][RO_2^\bullet] - k_{21}[R^\bullet][RO^\bullet] - k_{25}[R^\bullet][HO^\bullet] \\
 \frac{d[R_1^\bullet]}{dt} &= k_r[RO_2^\bullet][M_1] - \\
 &\quad - k_p[R_1^\bullet]([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\
 &\quad - k_x[R_1^\bullet][O_2] - k_{iz}[R_1^\bullet] - k_{dR}[R_1^\bullet][ROOH] - \\
 &\quad - k_{15-16}[R_1^\bullet]([R^\bullet] + 2[R_1^\bullet] + [R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) - \\
 &\quad - k_{20}[R_1^\bullet][RO_2^\bullet] - k_{21}[R_1^\bullet][RO^\bullet] - k_{25}[R_1^\bullet][HO^\bullet] \\
 \frac{d[R_2^\bullet]}{dt} &= 2k_r[RO_2^\bullet][M_2] - \\
 &\quad - k_p[R_2^\bullet]([M_1] + 2[M_2] + [M'_2] + [M_2^{ep}]) - \\
 &\quad - k_x[R_2^\bullet][O_2] - k_{iz}[R_2^\bullet] - k_{dR}[R_2^\bullet][ROOH] - \\
 &\quad - k_{15-17}[R_2^\bullet]([R^\bullet] + [R_1^\bullet] + 2[R_2^\bullet] + [R_2^{\bullet\prime\prime}] + [R_2^{ep\bullet}]) - \\
 &\quad - k_{20}[R_2^\bullet][RO_2^\bullet] - k_{21}[R_2^\bullet][RO^\bullet] - k_{25}[R_2^\bullet][HO^\bullet]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}]}{dt} &= k_r[\mathbf{RO}_2^{\bullet}][\mathbf{M}_2'] - \\ &- k_p[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}]([\mathbf{M}_1] + 2[\mathbf{M}_2] + [\mathbf{M}_2'] + [\mathbf{M}_2^{ep}]) - \\ &- k_x[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}][\mathbf{O}_2] - k_{iz}[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] - k_{dR}[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}][\mathbf{ROOH}] - \\ &- k_{15-18}[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}]([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) - \\ &- k_{20}[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}][\mathbf{RO}_2^{\bullet}] - k_{21}[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}][\mathbf{RO}^{\bullet}] - k_{25}[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}][\mathbf{HO}^{\bullet}] \\ \frac{d[\mathbf{R}_2^{ep*}]}{dt} &= k_r[\mathbf{RO}_2^{\bullet}][\mathbf{M}_2^{ep}] - \\ &- k_p[\mathbf{R}_2^{ep*}]([\mathbf{M}_1] + 2[\mathbf{M}_2] + [\mathbf{M}_2'] + [\mathbf{M}_2^{ep}]) - \\ &- k_x[\mathbf{R}_2^{ep*}][\mathbf{O}_2] - k_{iz}[\mathbf{R}_2^{ep*}] - k_{dR}[\mathbf{R}_2^{ep*}][\mathbf{ROOH}] - \\ &- k_{15-19}[\mathbf{R}_2^{ep*}]([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{ep*}]) - \\ &- k_{20}[\mathbf{R}_2^{ep*}][\mathbf{RO}_2^{\bullet}] - k_{21}[\mathbf{R}_2^{ep*}][\mathbf{RO}^{\bullet}] - k_{25}[\mathbf{R}_2^{ep*}][\mathbf{HO}^{\bullet}] \\ \frac{d[\mathbf{RO}_2^{\bullet}]}{dt} &= \\ &= k_x[\mathbf{O}_2]([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) + \\ &+ k_d''[\mathbf{ROOH}]^2 - k_r[\mathbf{RO}_2^{\bullet}]([\mathbf{M}_1] + 2[\mathbf{M}_2] + \\ &+ [\mathbf{M}_2'] + [\mathbf{M}_2^{ep}]) - k_{tr}[\mathbf{RO}_2^{\bullet}][\mathbf{RH}] - \\ &- k_{20}[\mathbf{RO}_2^{\bullet}]([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) - \\ &- 2k_{22}[\mathbf{RO}_2^{\bullet}]^2 - k_{23}[\mathbf{RO}_2^{\bullet}][\mathbf{RO}^{\bullet}] - k_{25}[\mathbf{RO}_2^{\bullet}][\mathbf{HO}^{\bullet}] \\ \frac{d[\mathbf{RO}^{\bullet}]}{dt} &= k_{iz}([\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) + \\ &+ 2fk_d[\mathbf{PG}] + k_d'[\mathbf{ROOH}] + k_d''[\mathbf{ROOH}]^2 + \\ &+ k_r'[\mathbf{ROOH}]([\mathbf{M}_1] + 2[\mathbf{M}_2] + [\mathbf{M}_2'] + [\mathbf{M}_2^{ep}]) + \\ &+ k_{dR}[\mathbf{ROOH}]([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) - \\ &- k_{tr}'[\mathbf{RO}^{\bullet}][\mathbf{RH}] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- k_p'[\mathbf{RO}^{\bullet}]([\mathbf{M}_1] + 2[\mathbf{M}_2] + [\mathbf{M}_2'] + [\mathbf{M}_2^{ep}]) - \\ &- k_{21}[\mathbf{RO}^{\bullet}]([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) - \\ &- k_{23}[\mathbf{RO}^{\bullet}][\mathbf{RO}_2^{\bullet}] - 2k_{24}[\mathbf{RO}^{\bullet}]^2 - k_{25}[\mathbf{RO}^{\bullet}][\mathbf{HO}^{\bullet}] \\ \frac{d[\mathbf{HO}^{\bullet}]}{dt} &= k_d'[\mathbf{ROOH}] - \\ &- k_p'[\mathbf{HO}^{\bullet}]([\mathbf{M}_1] + 2[\mathbf{M}_2] + [\mathbf{M}_2'] + [\mathbf{M}_2^{ep}]) - \\ &- k_{25}[\mathbf{HO}^{\bullet}]([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}] + \\ &+ [\mathbf{RO}_2^{\bullet}] + [\mathbf{RO}^{\bullet}]) \\ \frac{d[\mathbf{RH}]}{dt} &= k_{tr}[\mathbf{RO}_2^{\bullet}][\mathbf{RH}] + k_{tr}'[\mathbf{RO}^{\bullet}][\mathbf{RH}] \\ \frac{d[\mathbf{J}]}{dt} &= k_p[\mathbf{M}_2']([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) + \\ &+ k_p[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}]([\mathbf{M}_1] + 2[\mathbf{M}_2] + [\mathbf{M}_2'] + [\mathbf{M}_2^{ep}]) + \\ &+ k_x[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}][\mathbf{O}_2] + k_r'[\mathbf{ROOH}][\mathbf{M}_2'] + \\ &+ k_{dR}[\mathbf{ROOH}][\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + k_p'[\mathbf{M}_2']([\mathbf{RO}^{\bullet}] + [\mathbf{HO}^{\bullet}]) + \\ &+ k_{15-18}[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}]([\mathbf{R}^{\bullet} + [\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) + \\ &+ k_{20}[\mathbf{RO}_2^{\bullet}][\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + k_{21}[\mathbf{RO}^{\bullet}][\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + k_{25}[\mathbf{HO}^{\bullet}][\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] \\ \frac{d[\mathbf{PG}]}{dt} &= k_p([\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) \times \\ &\times ([\mathbf{M}_1] + 2[\mathbf{M}_2] + [\mathbf{M}_2'] + [\mathbf{M}_2^{ep}]) + \\ &+ k_x[\mathbf{O}_2]([\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) + \\ &+ k_{dR}[\mathbf{ROOH}]([\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) + \\ &+ k_{15-19}([\mathbf{R}^{\bullet} + 2[\mathbf{R}_1^{\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{ep*}]) \times \\ &\times ([\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) + k_{20}[\mathbf{RO}_2^{\bullet}]([\mathbf{R}^{\bullet} + \\ &+ 2[\mathbf{R}_1^{\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + 2[\mathbf{R}_2^{ep*}]) + \\ &+ k_{21}[\mathbf{RO}^{\bullet}]([\mathbf{R}_1^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{\bullet\bullet}] + [\mathbf{R}_2^{ep*}]) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + k_{24}[\text{RO}\cdot]^2 + \\
& + k_{25}[\text{HO}\cdot](\text{R}\cdot + \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2^{ep*}) - k_d[\text{PG}] \\
\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = & k_{tr}[\text{RO}\cdot][\text{RH}] + k_{25}[\text{HO}\cdot][\text{RO}\cdot] - \\
& - k'_d[\text{ROOH}] - 2k''_d[\text{ROOH}]^2 - \\
& - k'_r[\text{ROOH}](\text{M}_1 + 2[\text{M}_2] + [\text{M}'_2] + [\text{M}_2^{ep}]) - \\
& - k_{dR}[\text{ROOH}](\text{R}\cdot + \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2^{ep*}) \\
\frac{d[\text{EP}'_1]}{dt} = & \\
= & k_p[\text{M}_2^{ep}](\text{R}\cdot + \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2^{ep*}) + \\
& + k_p[\text{R}_2^{ep*}](\text{M}_1 + 2[\text{M}_2] + [\text{M}'_2] + [\text{M}_2^{ep}]) + \\
& + k_x[\text{R}_2^{ep*}][\text{O}_2] + k_{iz}[\text{R}_2\cdot] + k'_r[\text{ROOH}][\text{M}_2^{ep}] + \\
& + d_{dR}[\text{ROOH}][\text{R}_2^{ep*}] + k'_p[\text{M}_2^{ep}](\text{RO}\cdot + [\text{HO}\cdot]) + \\
& + k_{15-19}[\text{R}_2^{ep*}](\text{R}\cdot + \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2\cdot + 2[\text{R}_2^{ep*}]) + \\
& + k_{20}[\text{R}_2^{ep*}][\text{RO}\cdot] + k_{21}[\text{R}_2^{ep*}][\text{RO}\cdot] + k_{25}[\text{R}_2^{ep*}][\text{HO}\cdot] \\
\frac{d[\text{EP}_1]}{dt} = & k_{iz}[\text{R}_1\cdot] \\
\frac{d[\text{EP}_2]}{dt} = & k_{iz}[\text{R}_2^{ep*}] \\
\frac{d[z_O]}{dt} = & 2(1-f)k_d[\text{PG}] \\
\frac{d[z_{af}]}{dt} = & k_{tr}[\text{RO}\cdot][\text{RH}] + k'_{tr}[\text{RO}\cdot][\text{RH}] \\
\frac{d[z_{OH}]}{dt} = & \\
= & k'_r[\text{ROOH}](\text{M}_1 + 2[\text{M}_2] + [\text{M}'_2] + [\text{M}_2^{ep}]) + \\
& + k_{dR}[\text{ROOH}](\text{R}\cdot + \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2^{ep*}) + \\
& + k'_{tr}[\text{RO}\cdot][\text{RH}] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + k'_p[\text{HO}\cdot](\text{M}_1 + 2[\text{M}_2] + [\text{M}'_2] + [\text{M}_2^{ep}]) + \\
& + k_{22}[\text{RO}\cdot]^2 + \\
& + k_{25}[\text{HO}\cdot](\text{R}\cdot + \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{R}_2\cdot + \\
& + \text{R}_2^{ep*} + [\text{RO}\cdot]) \\
\frac{d[z_{C=O}]}{dt} = & k_{22}[\text{RO}\cdot]^2 \\
\sum [z] = & [\text{ROOH}] + [z_{af}] + [z_O] + [z_{OH}] + \\
& + [z_{C=O}] + 2[\text{I}]_0 - 2[\text{I}]
\end{aligned}$$

Во всех случаях $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 0$. Влияние конверсии на константы скорости элементарных реакций не учитывалось. Приведенную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали численно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критическая конверсия гелеобразования C_g при синтезе ГРП методом трехмерной радикальной полимеризации поливинильных мономеров является основным параметром, определяющим как выход полимерного продукта, так и его топологическую структуру. Поэтому определение влияния разных факторов на величину C_g становится задачей первостепенной важности.

В рамках теории гелеобразования для трехмерной радикальной полимеризации в работе [25] критическая конверсия определяется условием, когда второй момент ММР становится равным бесконечности. Формулы для определения C_g были получены обобщением результатов численного решения системы дифференциальных уравнений для моментов производящих функций. При этом рассматривались конкретные варианты трехмерной радикальной полимеризации (ингибированная, "живая", с передачей цепи и т.д.). Следовательно, для нашей системы использование уравнений для C_g , полученных в работе [25], не представляется возможным.

Как было отмечено, критическая конверсия гелеобразования соответствует состоянию поли-

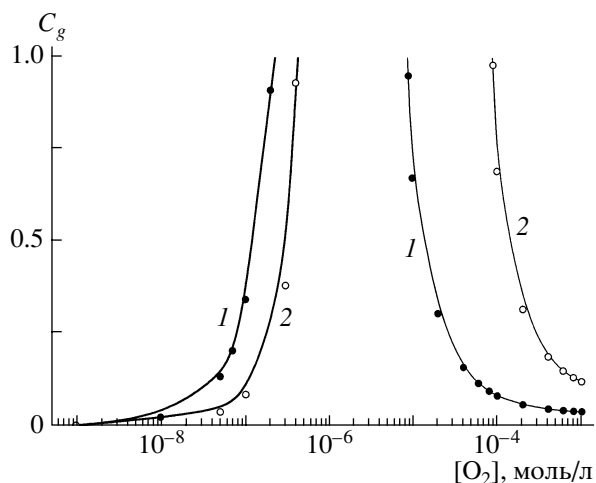


Рис. 1. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от стационарной концентрации растворенного кислорода для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л. Здесь и при дальнейших расчетах $[RH]_0 = 10$ моль/л.

меризующейся системы, когда второй момент ММР и соответственно среднемассовая степень полимеризации становятся равными бесконечности. В работах [20, 31] показано, что бесконечное значение \bar{P}_w (при условии равной длины всех ППЦ) соответствует моменту, когда концентрация узлов шивки равна концентрации полимерных молекул, включающей как концентрацию отдельных несшитых ППЦ, так и концентрацию макромолекул, состоящих из объединившихся ППЦ:

$$[\text{POL}] = [J], \quad (4)$$

где $[\text{POL}] = [\text{ППЦ}] - [J]$. Однако надо помнить, что ширина распределения ППЦ в нашем случае больше единицы, и из-за различия количества “подвешенных” двойных связей влияет на их статистическое соединение, поэтому данный подход дает лишь приближенную оценку C_g , значение которой всегда будет завышено.

Необходимо отметить, что указанный подход не учитывает и циклизацию при образовании разветвленных макромолекул.

Таким образом, используя равенство (4) для определения C_g , необходимо иметь данные о $[\text{ППЦ}]$ и $[J]$ в ходе полимеризации. В нашей работе они получены численным решением представ-

ленной выше системы дифференциальных уравнений.

Кроме определения C_g представляют интерес структурные параметры образующихся полимерных продуктов – среднее количество мономерных звеньев в составе макромолекулы \bar{P}_n , средняя плотность разветвления f_b (доля узловых звеньев), среднее количество “подвешенных” двойных связей $\overline{(M_2)_n}$, “подвешенных” эпоксидных групп $\overline{(EP)_n}$, пероксидных групп $\overline{(PG)_n}$, приходящихся на макромолекулу, а также относительное содержание различных функциональных групп на концах первичных полимерных цепей. К ним относятся нефункционализированные z_{df} , гидропероксидные z_{ROOH} , гидроксильные z_{OH} , альдегидные $z_{C=O}$, а также кислородсодержащие (гидроксильные, альдегидные и карбоксильные) группы z_O (объединенные одним символом), которые образуются при распаде полимерных пероксидов и не могут быть идентифицированы в рамках предложенной схемы.

Ниже представлены результаты исследования влияния условий (температуры, концентрации исходных реагентов) на перечисленные параметры при трехмерной радикальной окислительной полимеризации метакриловых и стиролоподобных мономеров.

Влияние стационарной концентрации растворенного кислорода и температуры

Стиролоподобные дивинильные мономеры. При синтезе ГРП окислительной полимеризацией в составе полимерной цепи образуются пероксидные группы, скорость распада которых зависит от температуры. Расчет проводили для двух значений температуры $T_1 = 58^\circ\text{C}$ и $T_2 = 95^\circ\text{C}$, при которых константы скорости распада полимерных пероксидов, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров, следующие: $k_{d1} = 1 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ и $k_{d2} = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ [27]. В первом случае распад пероксидов будет незначителен, во втором полимерные пероксиды будут интенсивно распадаться, существенно увеличивая скорость иницирования.

На рис. 1 представлены результаты расчетов по влиянию стационарной концентрации раство-

ренного кислорода на величину C_g для двух температур T_1 и T_2 . Видно, что при малых концентрациях растворенного кислорода ($<1 \times 10^{-9}$ моль/л) гелеобразование наступает при конверсии менее 1%. При увеличении концентрации $[O_2]$ заметно повышается C_g . Это ожидаемый результат укорачивания длины первичной полимерной цепи за счет ингибирующего действия кислорода. В области концентраций $[O_2] = 1 \times 10^{-7}$ моль/л увеличение концентрации кислорода приводит к нелинейному росту C_g до значений $C_g > 100\%$ (гель не образуется). Однако отсутствие гелеобразования имеет место лишь до концентраций растворенного кислорода $\sim 1 \times 10^{-5}$ моль/л. Дальнейшее увеличение $[O_2]$ вызывает снижение C_g .

Инверсионная зависимость C_g от $[O_2]$ является следствием целого ряда факторов. Во-первых, длина ППЦ, а следовательно, и величина C_g , определяется в основном скоростью реакции передачи цепи радикалом $RO\cdot$ на углеводород RH (П13) $\bar{P}_n^{ППЦ} = w_p/k_{tr}' [RO\cdot][RH]$. Во-вторых, присутствие в системе $RO\cdot$ обеспечивается в основном реакцией изомеризации полистирилпероксильного радикала (П5). В-третьих, концентрация полистирилпероксильных радикалов возрастает с увеличением стационарной концентрации растворенного кислорода, поэтому при невысоких $[O_2]$ повышается C_g с увеличением $[O_2]$. Однако при некоторой $[O_2]$ с реакцией изомеризации начинает конкурировать реакция полистирилпероксильного радикала с кислородом (П3). В результате концентрация $RO\cdot$ падает, а длина ППЦ с ростом $[O_2]$ увеличивается, снижая C_g .

Влияние температуры на величину C_g также имеет свои особенности. При малых концентрациях растворенного кислорода до переходной области с повышением температуры при одинаковых $[O_2]$ C_g уменьшается. При концентрациях $[O_2]$ выше переходной области наблюдается обратная ситуация – рост C_g с увеличением температуры. В первом случае повышение температуры увеличивает константу скорости реакции роста цепи k_p на С-центрированных радикалах. В результате растет длина ППЦ, следовательно, C_g снижается. Во втором случае главенствующую роль играет наличие большого количества пероксидных групп в составе полимерной цепи, которые с по-

вышением температуры интенсивнее распадаются, тем самым укорачивая длину ППЦ и повышая величину C_g .

Для сопоставления структурных параметров ГРП, образующихся при различных режимах окисления, их сравнение необходимо проводить в момент, соответствующий геле-точке, поэтому далее в тексте все рассматриваемые параметры приведены для C_g . Следует помнить, что C_g , определяемые из условия (4), на самом деле соответствуют состоянию, когда система находится далеко за реальной геле-точкой, и сравниваемые параметры позволяют судить лишь о степени влияния на них тех или иных факторов.

В табл. 1 представлены структурные параметры ГРП, полученных окислительной полимеризацией стиролоподобных мономеров при разных стационарных концентрациях кислорода для двух температур. Видно, что при концентрациях кислорода до переходной области образующиеся полимеры представляют собой в основном карбоцепи с редкими включениями в полимерную цепь пероксидных групп $O-O$. В полимерах, образующихся при более высоких концентрациях кислорода, практически на каждое мономерное звено приходится одна пероксидная группа.

Из данных по средней плотности разветвления f_b видно, что более разветвленными будут макромолекулы, образующиеся при концентрациях $[O_2]$, близких к переходной области. Вне этой области образующиеся макромолекулы будут сильно различаться по своему составу. При больших $[O_2]$ полимерные цепи будут содержать большое количество пероксидных звеньев, при малых $[O_2]$ их содержание незначительно.

Отметим, что содержание “подвешенных” эпоксидных групп во всех случаях мало и не превышает в среднем одной эпоксидной группы на макромолекулу. Уточним, что речь идет о некоторой средней макромолекуле, состоящей из двух ППЦ. Однако следует помнить, что в точке гелеобразования показатель полидисперсности равен бесконечности, и при синтезе ГРП методом трехмерной радикальной полимеризации в полимеризующейся системе до C_g имеется некоторая доля макромолекул, состоящая из десятков и сотен ППЦ. Следовательно, высокомолекулярные фракции полимерного продукта могут содержать

Таблица 1. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных дивинильных мономеров при разной концентрации кислорода ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

$[O_2]$, моль/л	T , °C	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{PG})_n$	$(\overline{M_2})_n$	$(\overline{EP})_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу			ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_O	$z_{C=O}$
1×10^{-3}	58	50.8	0.039	50.6	48.7	0.009	39.51	7.70	49.39	1.09	2.31
1×10^{-3}	95	17.3	0.116	16.4	14.7	0.067	27.19	13.65	40.59	18.02	0.54
4×10^{-4}	58	44.0	0.045	43.3	41.4	0.022	34.14	13.38	49.38	1.11	1.99
4×10^{-4}	95	12.2	0.164	10.9	9.2	0.154	19.67	21.94	41.31	16.61	0.46
1×10^{-4}	58	26.4	0.076	25.1	23.2	0.087	20.80	27.48	49.34	1.17	1.21
1×10^{-4}	95	4.9	0.408	3.3	1.2	0.601	10.72	29.16	39.51	20.14	0.47
4×10^{-5}	58	15.4	0.130	13.7	11.7	0.215	12.40	36.32	49.25	1.26	0.72
1×10^{-5}	58	5.9	0.339	3.9	1.4	0.809	6.04	42.19	48.22	3.19	0.36
3×10^{-7}	95	8.6	0.233	0.07	4.2	0.551	1.20	48.64	49.92	0.22	0.02
1×10^{-7}	58	9.4	0.213	0.19	4.9	0.132	0.90	48.90	50.13	0.02	0.06
1×10^{-9}	58	18.6	0.108	0.19	14.3	0.241	0.01	48.42	50.31	0.006	0.03
1×10^{-9}	95	51.8	0.039	0.07	47.9	0.078	2.63	47.06	50.29	0.02	0.003

большее количество “подвешенных” эпоксидных групп.

Анализ данных по относительному содержанию функциональных групп на концах ППЦ указывает на возможность регулирования функциональности образующихся ГРП изменением режи-

ма окисления. Так, при повышении концентрации кислорода после переходной области относительное содержание гидропероксидных групп ROOH увеличивается, а содержание гидроксильных групп z_{OH} при этом уменьшается. Относительное содержание нефункционализированных концов z_{af} практически остается постоянным; при 95°C их относительное содержание в среднем на 10% ниже, чем при 58°C. Содержание функциональных кислородсодержащих групп z_O , образующихся при распаде полипероксидов, наоборот, при более высокой температуре больше на ~15–20%.

При концентрациях кислорода ниже переходной области относительное содержание функциональных групп меняется слабо с изменением $[O_2]$, и на концах ППЦ примерно с равной вероятностью можно обнаружить нефункционализированные атомные группы и гидроксильные группы. Температурное влияние на эти параметры также очень слабое.

Важнейшей характеристикой любого процесса является его скорость. На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разных концентрациях $[O_2]$ для 58 и 95°C соответственно в координатах приведенная по текущей концентрации двойных связей скорость полимеризации $w/[M]$ –конверсия C .

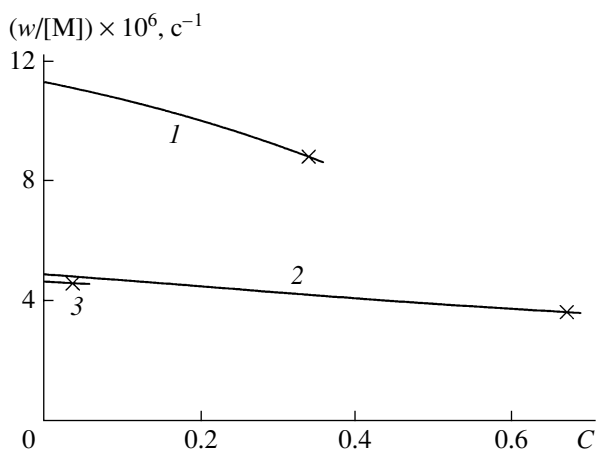


Рис. 2. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 1 \times 10^{-7}$ (1), 1×10^{-5} (2) и 1×10^{-3} моль/л (3). $T = 58^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л. Здесь и на рис. 3, 5, 6, 8, 9, 11, 13, 14, 16, 19, 20 и 23 крестиками показан момент гелеобразования.

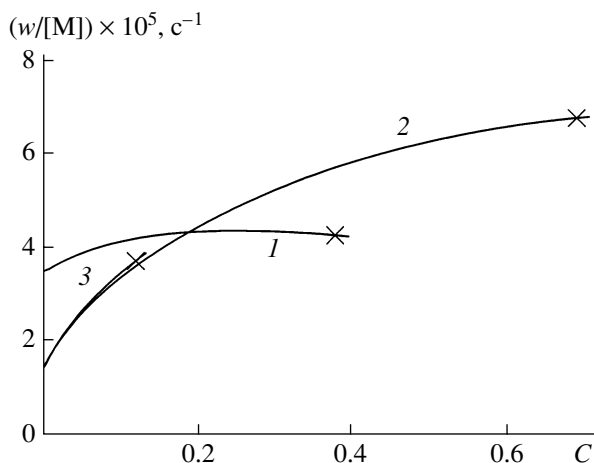


Рис. 3. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 3 \times 10^{-7}$ (1), 1×10^{-4} (2) и 1×10^{-3} моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

Видно (рис. 2), что при 58°C концентрация кислорода слабо влияет на скорость полимеризации. Увеличение $[O_2]$ на два порядка с 10^{-7} до 10^{-5} моль/л (соответствующих нижней и верхней границам переходной области) приводит к уменьшению начальной скорости менее чем в 2.5 раза. Дальнейшее увеличение $[O_2]$ практически не влияет на $(w/[M])_0$. С конверсией скорость полимеризации падает, что связано с уменьшением концентрации инициатора.

При 95°C (рис. 3) начальные скорости полимеризации также уменьшаются с ростом концентрации $[O_2]$. С конверсией скорость полимеризации повышается, что вызвано дополнительным интенсивным иницированием за счет распада полипероксидных и гидропероксидных групп.

Таким образом, для получения высокого выхода наиболее разветвленных полимеров стационарная концентрация растворенного кислорода при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров должна находиться вблизи переходной области. Для синтеза ГРП с низким содержанием пероксидных групп – слева от нее, с высоким – справа. Изменение концентрации кислорода после переходной области может быть использовано для варьирования относительного со-

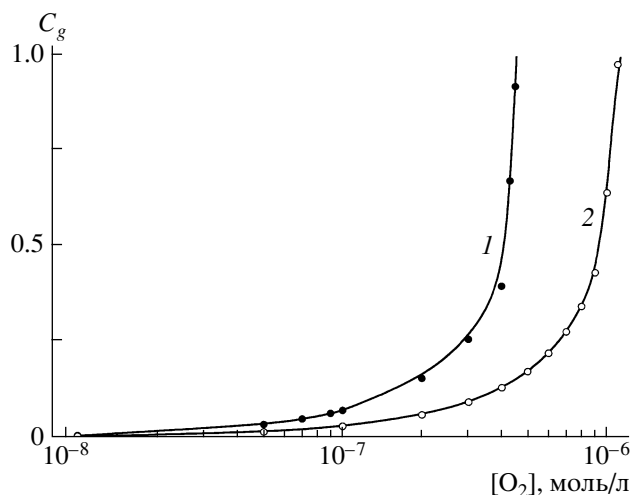


Рис. 4. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от стационарной концентрации растворенного кислорода для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

держания функциональных групп на концах ППЦ.

Диметакрилаты. Расчет процесса окислительной полимеризации для метакриловых мономеров вели при тех же температурах, что и для стиролоподобных мономеров – 58 и 95°C . Константы скорости распада полимерных пероксидов, образующихся при окислительной полимеризации метакрилатов, при этих температурах равны соответственно 1.44×10^{-6} и $4.20 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ [27].

Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации диметакрилового мономера от стационарной концентрации растворенного кислорода представлена на рис. 4. Видно, что в случае метакриловых мономеров кислород при низких концентрациях играет роль типичного ингибитора, укорачивая длину материальной цепи. Однако в отличие от окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров для метакрилатов не наблюдается переходной области, после которой C_g начинает снижаться с ростом $[O_2]$, по крайней мере это верно в пределах концентрации растворенного кислорода до 1×10^{-3} моль/л (равновесная концентрация растворенного кислорода в ксилоле при атмосферном давлении воздуха). Скорость полимеризации при высоких концентрациях $[O_2] \geq 10^{-3}$ моль/л падает

Таблица 2. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации диметакрилатов при разной концентрации кислорода ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

[O ₂], моль/л	T, °C	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{PG})_n$	$(\overline{M_2})_n$	$(\overline{EP})_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
							ед/макромолекулу			ROOH	z_{OH}
5×10^{-8}	58	61.3	0.033	0.0054	58.4	0.025	27.15	21.18	50.15	0.001	1.51
1×10^{-7}	58	30.2	0.066	0.0030	27.36	0.051	26.20	22.28	50.00	0.002	1.52
1×10^{-7}	95	73.7	0.027	0.0024	70.6	0.023	27.88	21.80	50.07	0.001	0.25
2×10^{-7}	58	14.6	0.137	0.0015	11.7	0.104	24.07	24.76	49.74	0.005	1.43
3×10^{-7}	95	23.3	0.086	0.0013	20.5	0.068	24.60	25.19	49.82	0.004	0.38
4×10^{-7}	58	6.3	0.317	0.0007	3.4	0.213	18.32	31.33	48.92	0.002	1.42
6×10^{-7}	95	10.5	0.190	0.0009	7.7	0.139	19.44	30.44	49.52	0.01	0.60
9×10^{-7}	95	5.8	0.345	0.0006	3.0	0.218	13.39	36.52	49.24	0.02	0.84

до значений $< 1 \times 10^{-6}$ моль/л с, совершенно неприемлемых с точки зрения практической реализации процесса, поэтому расчеты были ограничены $[O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

Влияние температуры на C_g при окислительной полимеризации метакрилатов аналогично ее влиянию на C_g при полимеризации стиролоподобных мономеров.

В табл. 2 приведены структурные параметры образующихся ГРП. Как и при полимеризации стиролоподобных мономеров, при концентраци-

ях кислорода до переходной области содержание пероксидных групп в разветвленных полиметакрилатах невелико. Практически на каждое мономерное звено также приходится одна “подвешенная” двойная связь. “Подвешенных” эпоксидных групп мало.

Отличие полиметакрилатов от полистиролов наблюдается в относительном содержании функциональных концевых групп. Если в случае полимеризации стиролоподобных мономеров в этой области концентраций $[O_2]$ на концах ППЦ в основном в равной доле образуются гидроксильные группы и нефункционализованные атомные группы, то при полимеризации метакрилатов одна половина концов содержит нефункционализованные атомные группы, а вторая половина поделена главным образом между гидропероксидными и гидроксильными группами.

Степень разветвленности таких полимеров будет тем больше, чем выше концентрация $[O_2]$. Однако при высоких концентрациях кислорода ($> 1 \times 10^{-6}$ моль/л) будет происходить образование большого количества низкомолекулярных веществ с длиной материальной цепи, равной ~ 1 , которые являются нежелательными побочными продуктами.

На рис. 5 и 6 приведены кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при разной концентрации кислорода для 58 и 95°C соответственно. Представленные закономерности подчиняются классическому уравнению для на-

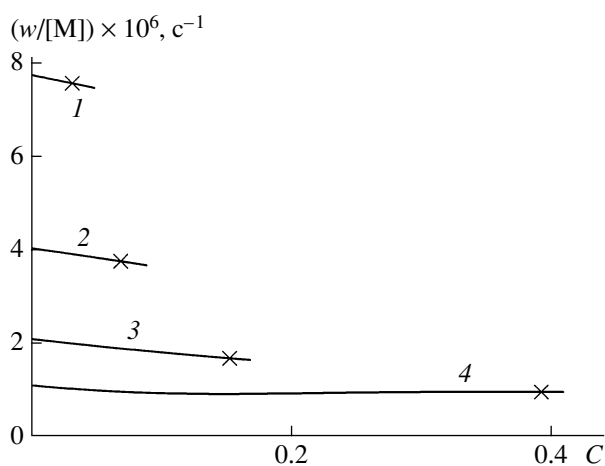


Рис. 5. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 5 \times 10^{-8}$ (1), 1×10^{-7} (2), 2×10^{-7} (3) и 4×10^{-7} моль/л (4). $T = 58^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

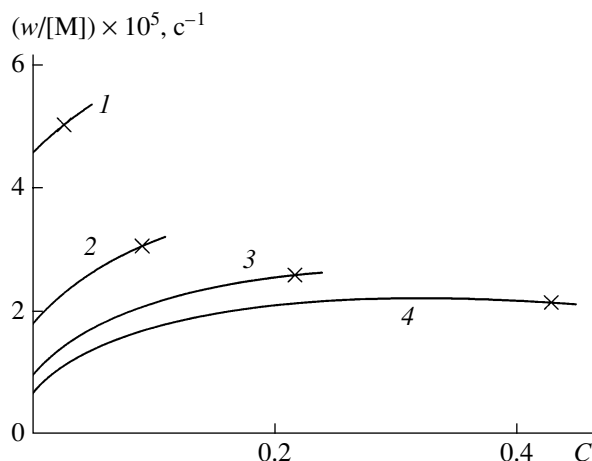


Рис. 6. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при стационарной концентрации растворенного кислорода $[O_2] = 1 \times 10^{-7}$ (1), 3×10^{-7} (2), 6×10^{-7} (3) и 9×10^{-7} моль/л (4). $T = 95^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

чальной скорости полимеризации в присутствии сильного ингибитора, в данном случае кислорода:

$$\frac{w}{[M]} = \frac{k_p w_i}{k_x [O_2]} \quad (5)$$

Скорость иницирования полимеризации, проводимой в присутствии O_2 , определяется в основном тремя слагаемыми:

$$w_i = 2k_i[I] + k_r[M][RO_2^\bullet] + k'_{tr}[RH][RO^\bullet] \quad (6)$$

Концентрации пероксильных RO_2^\bullet и алкоксильных RO^\bullet радикалов при изменении $[O_2]$ в 2 раза изменяются всего на 0.5–2%. При 58°C , согласно уравнению (6), по мере расходования инициатора и мономера скорость процесса падает, как и в случае дивинилбензола. При 95°C уравнение (6) должно быть дополнено еще одним слагаемым, ответственным за дополнительное иницирование за счет распада пероксидных (реакция (П7)) и гидропероксидных групп (реакции (П9)–(П12)), поэтому по мере их накопления с конверсией скорость иницирования и скорость полимеризации увеличиваются. Это также подтверждается меньшим относительным содержанием $ROOH$ по сравнению с процессом окислительной полимеризации при 58°C (табл. 2).

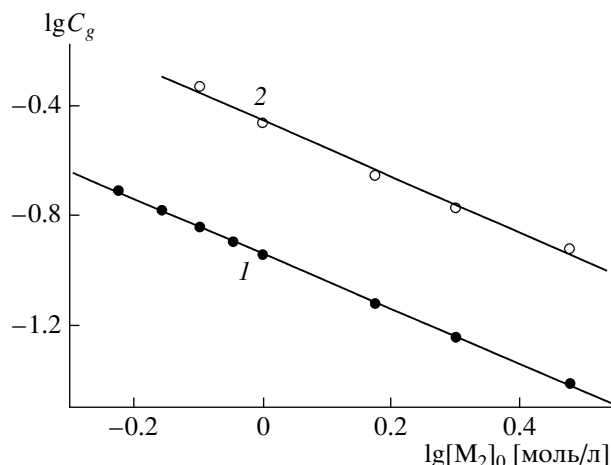


Рис. 7. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от начальной концентрации дивинильного соединения для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

Таким образом, при полимеризации метакриловых мономеров варьирование $[O_2]$ не позволяет широко изменять структуру образующихся ГРП. В частности синтез ГРП с большим содержанием пероксидных групп в цепи на основе метакрилатов невозможен. Причиной тому служит высокая энергия активации реакции регенерации цепи радикалами RO_2^\bullet .

Влияние начальной концентрации дивинильного соединения M_2

Стиролоподобные мономеры. Для дальнейшего изучения окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров нами была выбрана концентрация растворенного кислорода $[O_2] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, так как в этой области в максимальной степени проявляется специфика окислительной полимеризации наличием большого количества функциональных кислородсодержащих групп в молекулах ГРП.

На рис. 7 приведена зависимость C_g от начальной концентрации дивинильного соединения стиролоподобной природы (например, дивинилбензол) для двух температур в логарифмических координатах. Зависимости линейные и описываются выражениями

Таблица 3. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разной начальной концентрации дивинильного соединения M_2 в растворителе ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

$[M_2]_0$, моль/л	T , °C	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{PG})_n$	$(\overline{M}'_2)_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_O	$z_{C=O}$	
3.0	58	50.8	0.039	50.6	48.7	39.51	7.70	49.39	1.09	2.31
3.0	95	17.3	0.116	16.4	14.7	27.19	13.65	40.59	18.02	0.54
1.5	58	26.4	0.076	26.2	24.3	41.76	5.35	49.35	1.34	2.39
1.5	95	9.5	0.211	8.8	7.1	31.47	8.45	39.64	19.82	0.61
0.8	58	14.0	0.143	13.9	11.9	42.97	4.03	49.20	1.28	2.36
0.8	95	4.5	0.444	3.9	2.3	33.28	5.14	38.06	22.83	0.69

$$C_g^{58} = 10^{-0.94} [M_2]_0^{-1.001}$$

$$C_g^{95} = 10^{-0.45} [M_2]_0^{-1.027}$$

Величина C_g обратно пропорциональна начальной концентрации дивинильного соединения, что находится в полном согласии с теоретическими выражениями для C_g при полимеризации дивинильных соединений в присутствии обычных ингибиторов [25].

Зависимость структурных параметров образующихся ГРП от начальной концентрации дивинильного мономера представлена в табл. 3. Видно, что в изученных пределах начальная концен-

трация $[M_2]_0$ существенно не влияет на относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ. Очевидное падение длины материальной цепи \bar{P}_n и соответственно количества пероксидных групп и “подвешенных” двойных связей с уменьшением $[M_2]_0$ связано с понижением скорости реакции регенерации цепи радикалами $RO_2\cdot$ ($w_{(4)} = k_r[RO_2\cdot][M]$), которая в данной области концентраций кислорода определяет рост полимерной цепи.

На рис. 8 и 9 представлены кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разной начальной кон-

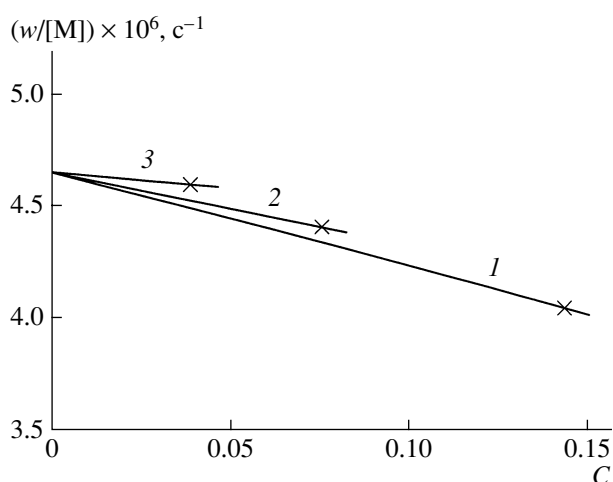


Рис. 8. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при начальной концентрации дивинильного соединения $[M_2]_0 = 0.8$ (1), 1.5 (2) и 3 моль/л (3). $T = 58^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

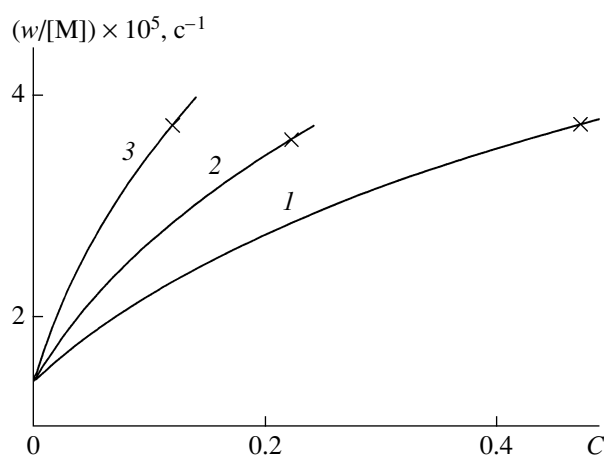


Рис. 9. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при начальной концентрации дивинильного соединения $[M_2]_0 = 0.8$ (1), 1.5 (2) и 3 моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

центрации дивинильного соединения для 58 и 95°C соответственно. Начальные приведенные скорости полимеризации для всех исходных концентраций $[M_2]_0$ равны и определяются концентрацией инициатора и O_2 . Изменение ее в ходе полимеризации связано с изменением скорости иницирования. При низкой температуре основной вклад в скорость иницирования вносит введенный низкомолекулярный инициатор, который расходуется, с чем и связано уменьшение приведенной скорости полимеризации по ходу процесса. Темп уменьшения зависит от $[M_2]_0$. При разных концентрациях мономера в системе образуется при одной и той же конверсии разное количество пероксидных групп, пропорциональное $[M_2]$, которые при распаде увеличивают скорость иницирования, и соответственно $w/[M]$ тем больше, чем больше концентрация $[M_2]_0$.

При высокой температуре вклад распада пероксидных групп в скорость иницирования гораздо выше, поэтому приведенная скорость полимеризации с конверсией увеличивается.

Таким образом, C_g при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров обратно пропорциональна $[M_2]_0$. Средняя плотность разветвления имеет такую же зависимость от $[M_2]_0$. Иными словами, уменьшение $[M_2]_0$ будет приводить одновременно к увеличению выхода полимерного продукта и плотности разветвления образующихся макромолекул. Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ слабо зависит от $[M_2]_0$. Однако следует помнить, что при разбавлении дивинильного соединения повышается вероятность циклизации [25], к тому же снижается скорость полимеризации и соответственно увеличивается продолжительность синтеза. При этом снижение скорости будет происходить за счет двух факторов – уменьшения скорости реакции роста и скорости иницирова-

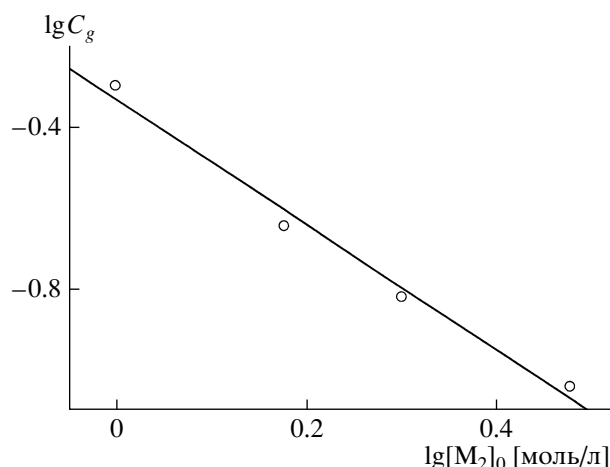


Рис. 10. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от начальной концентрации дивинильного соединения при $T_2 = 95^\circ\text{C}$. $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

ния полипероксидами. Наличие циклов в структуре макромолекул является дефектом и в большинстве случаев нежелательно.

Метакрилаты. Влияние исходной концентрации диметакрилата на параметры процесса синтеза ГРП изучали для $T = 95^\circ\text{C}$ при $[O_2] = 3 \times 10^{-7}$ моль/л.

Изменение C_g в зависимости от начальной концентрации диметакрилата показано на рис. 10. В логарифмических координатах наблюдается удовлетворительное спрямление зависимости, которая подчиняется уравнению

$$C_g^{95} = 10^{-0.33} [M_2]_0^{-1.55}$$

В табл. 4 приведены результаты расчетов структурных параметров образующихся ГРП. Видно, что с уменьшением $[M_2]_0$ относительное

Таблица 4. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации метакрилатов при разной начальной концентрации их в растворителе ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л, $T = 95^\circ\text{C}$)

$[M_2]_0$, моль/л	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{PG})_n$	$(\overline{M}_2)_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
			ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_O	$z_{C=O}$	
3.0	23.3	0.086	0.0013	20.5	24.60	25.19	49.82	0.004	0.38
1.5	9.6	0.208	0.0009	7.1	22.62	27.18	49.72	0.009	0.47
1.0	4.3	0.465	0.0005	2.0	13.37	36.46	49.68	0.018	0.48

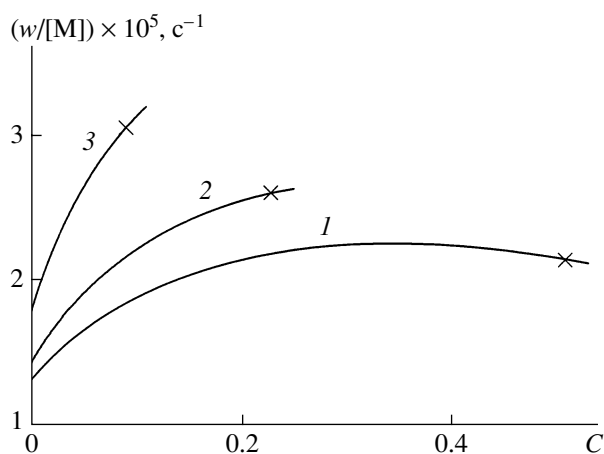


Рис. 11. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при начальной концентрации дивинильного соединения $[M_2]_0 = 1$ (1), 1.5 (2) и 3 моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$. $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

содержание гидропероксидных групп на концах ППЦ уменьшается, а доля гидроксильных групп при этом увеличивается.

Данные по влиянию исходной концентрации диметакрилата на приведенную скорость полимеризации представлены на рис. 11. Характер кривых близок к аналогичным зависимостям для стиролоподобных мономеров. Однако начальные скорости при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров совпадают для всех трех концентраций (рис. 9), а при полимеризации метакрилатов они растут с увеличением $[M_2]_0$.

Причина такого различия состоит в следующем. Окислительная полимеризация стиролоподобных мономеров рассматривается при концентрациях кислорода, лежащих после переходной области, когда скорость полимеризации в основном определяется реакцией регенерации цепи радикалом RO_2^\cdot , а его концентрация не зависит от концентрации двойных связей мономера. При полимеризации метакрилатов концентрация кислорода соответствует допереходной области, когда мономер расходуется преимущественно по реакции с углеродцентрированным радикалом, а скорость его образования, согласно уравнению (6), зависит в свою очередь от концентрации мономера

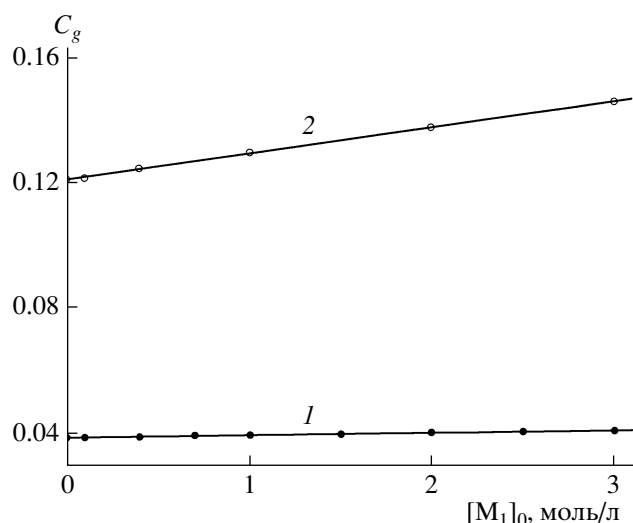


Рис. 12. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от начальной концентрации моновинильного соединения для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л.

и увеличивается с ее ростом вследствие повышения скорости регенерации цепи радикалами RO_2^\cdot .

Таким образом, в случае окислительной полимеризации метакриловых мономеров влияние начальной концентрации диметакрилата на критическую конверсию и структурные параметры образующихся ГРП более сильное, чем влияние концентрации дивинильного соединения при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров.

Влияние начальной концентрации моновинильного соединения M_1

Стиролоподобные мономеры. В расчетах для данного раздела концентрация дивинильного соединения $[M_2]_0 = 3$ моль/л.

На рис. 12 показана зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от начальной концентрации моновинильного соединения (стирола) $[M_1]_0$. Видно, что влияние $[M_1]_0$ на C_g слабое. Наблюдается небольшой рост C_g с повышением $[M_1]_0$. Связано это прежде всего с увеличением количества пероксидов в полимерной цепи, так как в результате этого вероятность разрыва ППЦ возрастает, а количество “повешен-

Таблица 5. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разной начальной концентрации моновинильного соединения M_1 ($[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л)

$[M_1]_0$, моль/л	T , °C	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{PG})_n$	$(\overline{M_2'})_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_O	$z_{C=O}$	
3	58	72.2	0.028	71.9	46.0	37.41	9.67	49.08	1.63	2.20
3	95	21.5	0.093	20.3	11.8	22.66	16.38	38.67	21.72	0.57
1	58	58.3	0.034	57.9	47.7	38.78	8.40	49.28	1.27	2.27
1	95	18.9	0.106	17.8	13.6	25.46	14.71	39.86	19.41	0.55
0	58	50.8	0.039	50.6	48.7	39.51	7.70	49.39	1.09	2.31
0	95	17.3	0.116	16.4	14.7	27.19	13.65	40.59	18.02	0.54

ных” двойных связей остается тем же. Уравнения прямой, проведенной через экспериментальные точки, определяют зависимость C_g от $[M_1]_0$ для двух температур:

$$C_g^{58} = 0.039 + 7.71 \times 10^{-4} [M_1]_0$$

$$C_g^{95} = 0.121 + 8.48 \times 10^{-3} [M_1]_0$$

Изменение структурных параметров образующихся ГРП при варьировании начальной концентрации $[M_1]_0$ представлено в табл. 5. Видно, что при повышении $[M_1]_0$ длина полимерной цепи растет. Увеличивается при этом и количество пероксидных групп, а количество “подвешенных” двойных связей остается практически неизмен-

ным. Иными словами, происходит уменьшение плотности как реакционноспособных “подвесок” на ППЦ, так и плотности разветвления. Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ при этом не претерпевает каких-либо существенных изменений.

Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров с добавкой моновинильного соединения разной концентрации показаны на рис. 13 и 14 для 58 и 95°C соответственно. Из рисунков следует, что в обоих случаях приведенная скорость полимеризации растет с добавкой моновинильного соединения.

Таким образом, добавка моновинильного соединения может способствовать повышению ско-

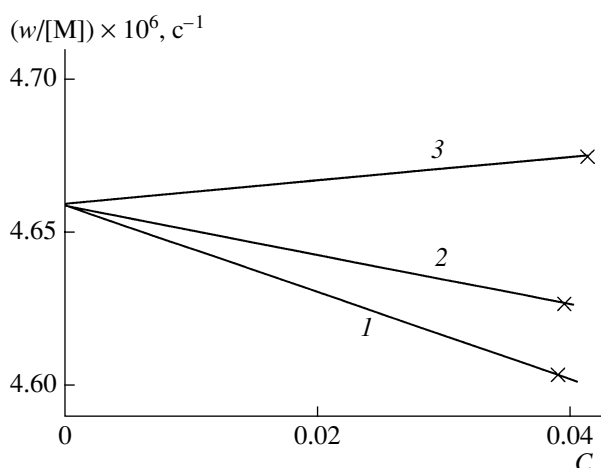


Рис. 13. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при начальной концентрации моновинильного соединения $[M_1]_0 = 0$ (1), 1 (2) и 3 моль/л (3). $T = 58^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л.

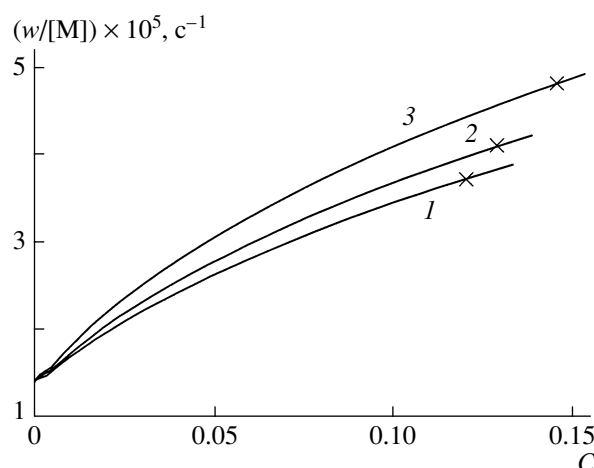


Рис. 14. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при начальной концентрации моновинильного соединения $[M_1]_0 = 0$ (1), 1 (2) и 3 моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л.

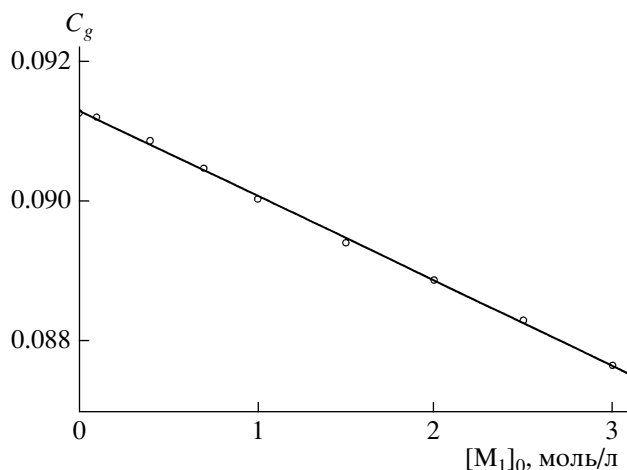


Рис. 15. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от начальной концентрации моновинильного соединения. $T_2 = 95^\circ\text{C}$, $[\text{I}]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[\text{M}_2]_0 = 3$ моль/л.

рости полимеризации и уменьшению плотности разветвлений и содержания “подвешенных” двойных связей.

Метакрилаты. Для метакрилатов зависимость C_g от $[\text{M}_1]_0$ для $T = 95^\circ\text{C}$ представлена на рис. 15. Как и для стиролоподобных мономеров эта зависимость очень слабая

$$C_g^{95} = 0.0913 + 1.21 \times 10^{-3} [\text{M}_1]_0$$

Структурные параметры образующихся ГРП приведены в табл. 6. Видно, что кроме длины полимерной цепи все остальные структурные параметры мало меняются. Увеличение \bar{P}_n с добавкой M_1 , как и для стиролоподобных мономеров, приводит к уменьшению плотности разветвления.

Таблица 6. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации метакрилатов при разной начальной концентрации моновинильного соединения M_1 ($[\text{I}]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[\text{M}_2]_0 = 3$ моль/л, $[\text{RH}]_0 = 10$ моль/л, $T = 95^\circ\text{C}$)

$[\text{M}_1]_0$, моль/л	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{\text{PG}})_n$	$(\overline{\text{M}}'_2)_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
			ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_{O}	$z_{\text{C=O}}$	
3	36.1	0.055	0.0017	21.3	21.19	28.65	49.82	0.004	0.34
1	27.5	0.073	0.0014	20.8	23.32	26.49	49.82	0.004	0.37
0	23.3	0.086	0.0013	20.5	24.60	25.19	49.82	0.004	0.38

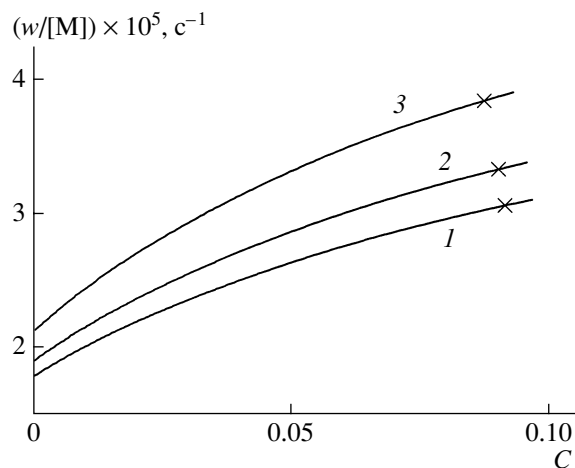


Рис. 16. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при начальной концентрации моновинильного соединения $[\text{M}_1]_0 = 0$ (1), 1 (2) и 3 моль/л (3). $T = 95^\circ\text{C}$, $[\text{I}]_0 = 0.01$ моль/л при $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[\text{M}_2]_0 = 3$ моль/л.

На рис. 16 изображены кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов в присутствии разных добавок монометакрилата при 95°C . При увеличении концентрации $[\text{M}_1]_0$ возрастает приведенная скорость полимеризации.

Видно, что характер всех закономерностей по влиянию моновинильного соединения на кинетические и структурные параметры при окислительной полимеризации одинаков как для стиролоподобных мономеров, так и для метакрилатов.

Влияние природы и начальной концентрации инициатора

В данном разделе рассматривается влияние константы скорости инициирования при одинаковой начальной концентрации инициатора (влияние природы инициатора) и влияние начальной

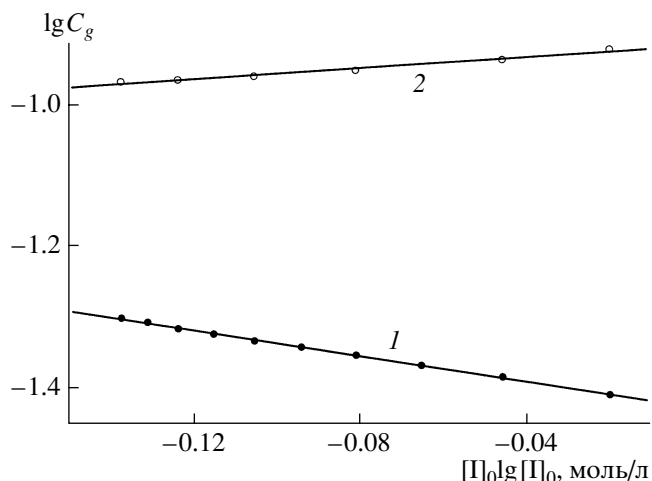


Рис. 17. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от начальной концентрации инициатора для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $[\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{M}_2]_0 = 3 \text{ моль/л}$, $[\text{M}_1]_0 = 0 \text{ моль/л}$. По оси абсцисс $[\text{I}]_0$ уменьшается.

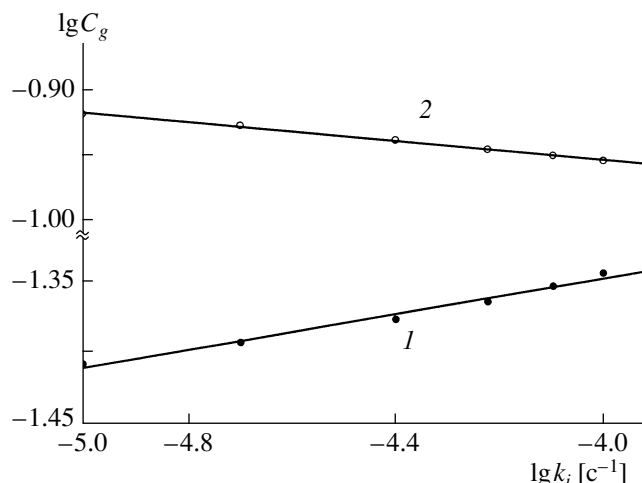


Рис. 18. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров от константы скорости иницирования для $T_1 = 58^\circ\text{C}$ (1) и $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (2). $[\text{I}]_0 = 0.01 \text{ моль/л}$, $[\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{M}_2]_0 = 3 \text{ моль/л}$, $[\text{M}_1]_0 = 0 \text{ моль/л}$.

концентрации инициатора при одинаковой константе скорости иницирования.

Стиролоподобные мономеры. На рис. 17 и 18 в спрямляющих координатах показаны зависимости C_g от начальной концентрации инициатора и его природы (разная иницирующая способность) соответственно. Из тангенсов углов наклона прямых определены соответствующие зависимости от начальной концентрации инициатора

$$C_g^{58} = 10^{-1.42} [\text{I}]_0^{-0.90} [\text{I}]_0$$

$$C_g^{95} = 10^{-0.91} [\text{I}]_0^{0.41} [\text{I}]_0$$

и природы инициатора

$$C_g^{58} = 10^{-1.09} k_i^{0.063}$$

$$C_g^{95} = 10^{-1.10} k_i^{-0.036}$$

Влияние этих двух факторов на величину C_g незначительно.

В табл. 7 представлены структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров. Видно, что увеличение скорости иницирования приводит к небольшому снижению длины полимерной

Таблица 7. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации стиролоподобных дивинильных мономеров при разных природе и начальной концентрации инициатора ($[\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{M}_2]_0 = 3 \text{ моль/л}$, $[\text{M}_1]_0 = 0 \text{ моль/л}$, $[\text{RH}]_0 = 10 \text{ моль/л}$)

$[\text{I}]_0$, моль/л	k_i , с^{-1}	T , $^\circ\text{C}$	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{\text{PG}})_n$	$(\overline{\text{M}}'_2)_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
							ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_{O}
0.01	1×10^{-5}	58	50.8	0.039	50.6	48.7	39.51	7.70	49.39	1.09	2.31
0.01	1×10^{-5}	95	17.3	0.116	16.4	14.7	27.19	13.65	40.59	18.02	0.54
0.11	1×10^{-5}	58	41.8	0.048	41.7	39.7	32.73	10.72	49.88	0.33	6.34
0.11	1×10^{-5}	95	18.6	0.108	17.7	15.9	29.21	14.78	44.59	10.33	1.08
0.01	1×10^{-4}	58	43.3	0.046	43.1	41.1	33.75	10.30	49.78	0.39	5.78
0.01	1×10^{-4}	95	18.5	0.108	17.6	15.8	29.00	14.64	44.13	11.24	0.99

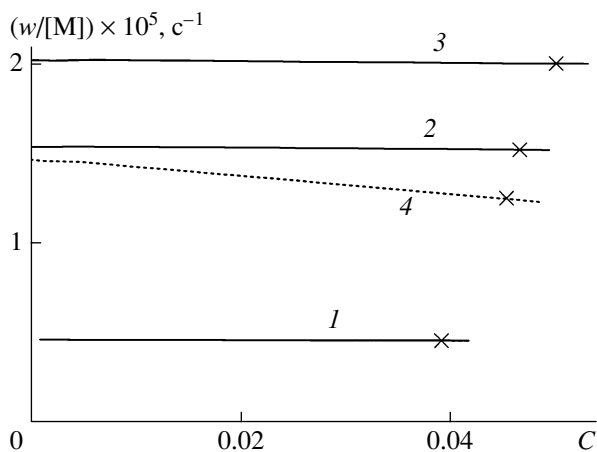


Рис. 19. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при $[I]_0 = 0.01$ (1), 0.11 (2), 0.19 моль/л (3) и $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, а также при $[I]_0 = 0.01$ моль/л и $k_i = 1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (4). $T = 58^\circ\text{C}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

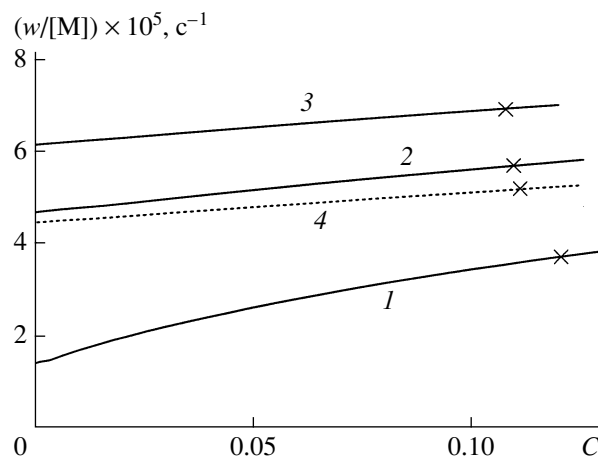


Рис. 20. Кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при $[I]_0 = 0.01$ (1), 0.11 (2), 0.19 моль/л (3) и $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, а также при $[I]_0 = 0.01$ моль/л и $k_i = 1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (4). $T = 95^\circ\text{C}$, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

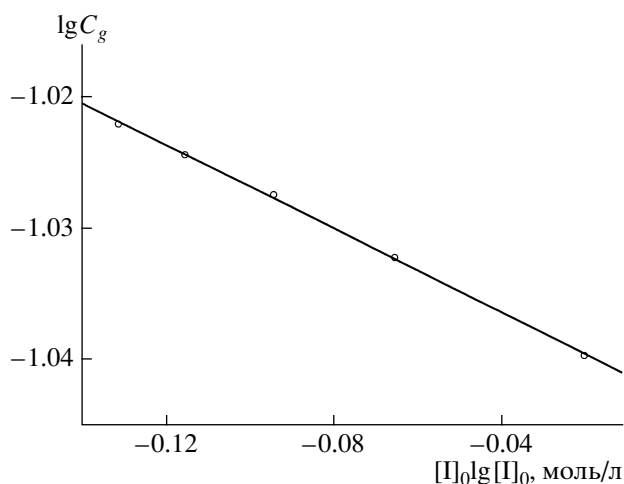


Рис. 21. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от начальной концентрации инициатора. $T_2 = 95^\circ\text{C}$, $k_i = 1 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л. По оси абсцисс $[I]_0$ уменьшается.

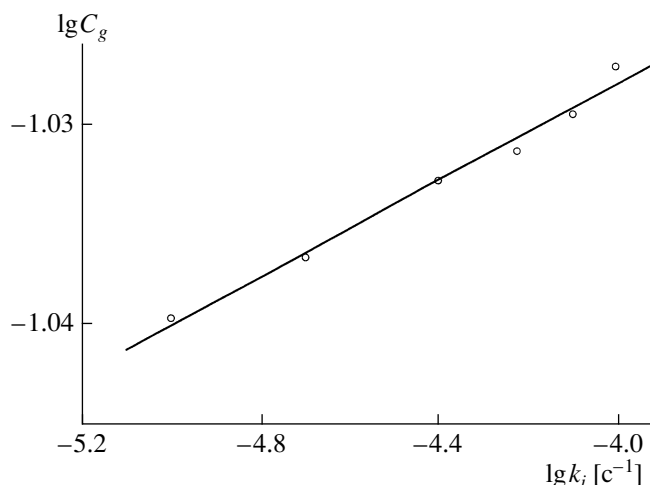


Рис. 22. Зависимость критической конверсии гелеобразования при окислительной полимеризации метакрилатов от константы скорости иницирования. $T_2 = 95^\circ\text{C}$, $[I]_0 = 0.01$ моль/л, $[O_2]_0 = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

цепи при 58°C и практически не оказывает влияния на \bar{P}_n при 95°C . Такая же закономерность характерна и для влияния скорости иницирования на количество пероксидных групп и “подвешенных” двойных связей. Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, как показывают данные расчета, при варьировании скорости иницирования в указанных пределах изменяется слабо.

На рис. 19 и 20 изображены кинетические кривые окислительной полимеризации стиролоподобных мономеров при разной скорости иницирования для 58 и 95°C соответственно. Видно, что повышение скорости иницирования способствует увеличению скорости процесса на протяжении всего хода полимеризации.

Метакрилаты. Зависимости величины C_g от начальной концентрации инициатора и констан-

Таблица 8. Структурные параметры ГРП, образующихся при окислительной полимеризации диметакрилатов при разных природе и начальной концентрации инициатора ($[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л, $[RH]_0 = 10$ моль/л, $T = 95^\circ C$)

$[I]_0$, моль/л	k_i , c^{-1}	\bar{P}_n	f_b	$(\overline{PG})_n$	$(\overline{M_2'})_n$	Относительное содержание функциональных групп на концах ППЦ, %				
				ед/макромолекулу	ROOH	z_{OH}	z_{af}	z_O	$z_{C=O}$	
0.01	1×10^{-5}	23.3	0.086	0.0013	20.5	24.60	25.19	49.82	0.004	0.38
0.09	1×10^{-5}	22.7	0.088	0.0025	19.9	24.11	25.09	49.97	0.004	0.82
0.01	1×10^{-4}	22.7	0.088	0.0025	19.9	24.10	25.09	49.97	0.004	0.83

ты скорости иницирования при окислительной полимеризации метакриловых мономеров при $95^\circ C$ приведены на рис. 21 и 22. Эти зависимости описываются следующими выражениями:

$$C_g^{95} = 10^{-1.04} [I]_0^{-0.159} [I]_0$$

$$C_g^{95} = 10^{-0.98} k_i^{0.012}$$

О структурных параметрах ГРП, образующихся при разных скоростях иницирования, позволяют судить данные табл. 8. Видно, что увеличение скорости иницирования практически не вносит каких-либо заметных изменений в структуру образующихся ГРП.

Изменение скорости полимеризации при варьировании скорости иницирования показано на рис. 23. Повышение скорости иницирования на

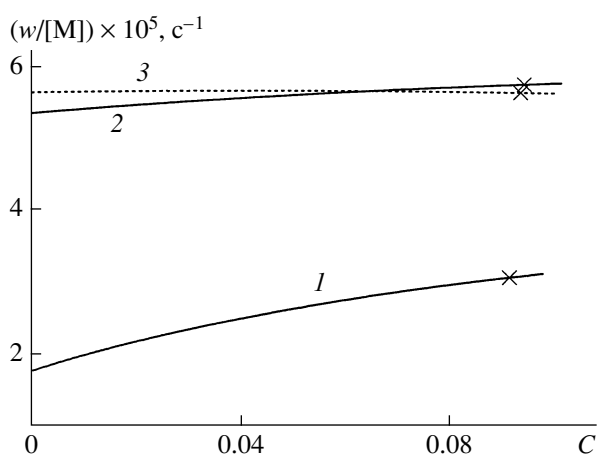


Рис. 23. Кинетические кривые окислительной полимеризации метакрилатов при $[I]_0 = 0.01$ (1), 0.09 моль/л (2) и $k_i = 1 \times 10^{-5} c^{-1}$, а также при $[I]_0 = 0.01$ моль/л и $k_i = 1 \times 10^{-4} c^{-1}$ (3). $T = 95^\circ C$, $[O_2]_0 = 3 \times 10^{-7}$ моль/л, $[M_2]_0 = 3$ моль/л, $[M_1]_0 = 0$ моль/л.

~1 порядок приводит почти к троекратному увеличению приведенной скорости полимеризации.

Таким образом, как для стиролоподобных мономеров, так и для метакрилатов изменение скорости иницирования незначительно влияет на структурные параметры образующихся ГРП, и поэтому может использоваться как средство для регулирования скорости полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше теоретические закономерности позволяют сформулировать рекомендации для практической реализации синтеза ГРП предложенным способом.

Чтобы обеспечить высокий выход полимерного продукта, концентрацию растворенного кислорода необходимо поддерживать близкой к переходной области (для стиролоподобных мономеров) или к предельной $[O_2]$ (для метакрилатов). При полимеризации стиролоподобных мономеров при $[O_2]$ перед переходной областью будут образовываться преимущественно карбоцепи, при $[O_2]$ после переходной области — цепи с перемежающимися мономерными и пероксидными (лабильными) звеньями.

Разбавление дивинильного мономера обоих типов растворителем позволяет увеличивать как выход полимера (обратно пропорционально концентрации M_2), так и степень разветвленности образующихся макромолекул.

Добавление в систему моновинильного мономера будет приводить к повышению ММ, а также к уменьшению степени разветвленности и количества “подвешенных” двойных связей. На выход полимера добавка моновинильного мономера

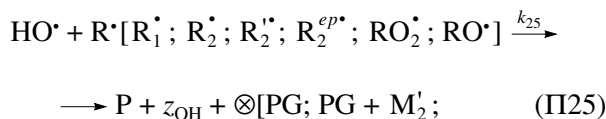
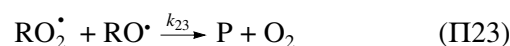
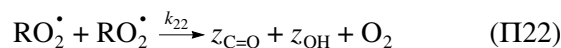
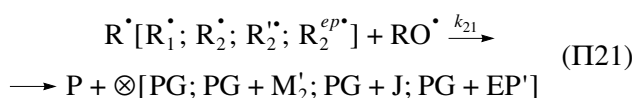
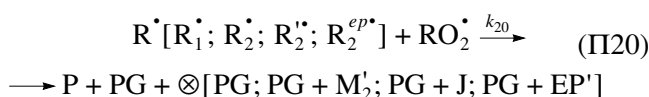
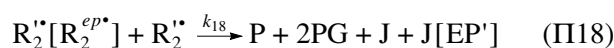
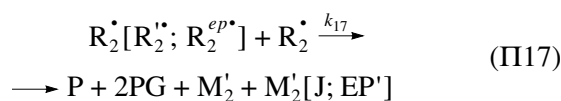
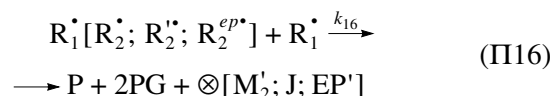
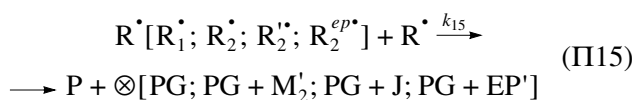
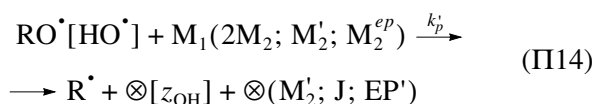
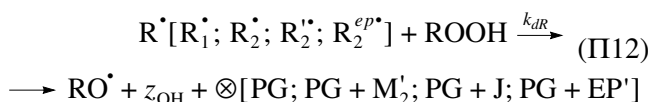
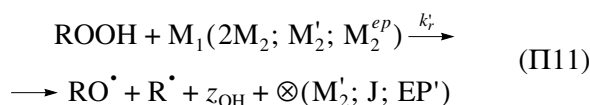
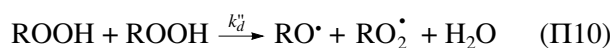
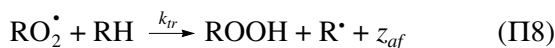
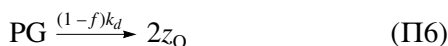
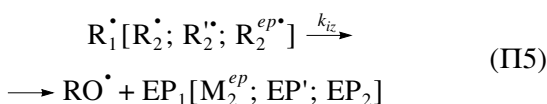
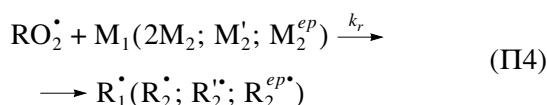
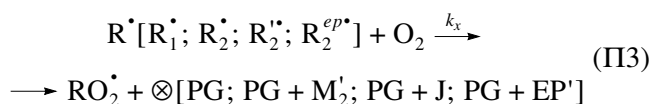
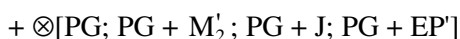
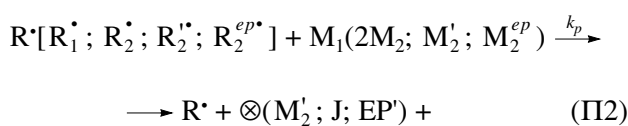
(при постоянной концентрации дивинильного) не влияет.

Для регулирования скоростного режима процесса хорошим инструментом является варьирование концентрации и природы инициатора, так как при этом выход и структура ГРП остаются неизменными.

Повышение температуры позволяет сдвигать оптимальные концентрации растворенного кислорода в сторону увеличения, что может быть полезно для более строгого поддержания режима окисления. Рост температуры способствует также увеличению относительного содержания концевых кислородсодержащих групп, образующихся при распаде пероксидов в цепи полимера.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Кинетическая схема радикальной полимеризации дивинильных мономеров в сочетании с моновинильными в присутствии кислорода



Здесь символ \otimes указывает на отсутствие продукта реакции при участии в ней реагента, стоящего в соответствующей позиции в левой части уравнения; I – инициатор; R^{*} – С-центрированный радикал с предшествующим мономерным звеном, не разделенным пероксидной группой; R₁^{*} – С-центрированный радикал, образующийся при присоединении радикала RO₂^{*} к двойной связи моновинильного соединения M₁; R₂^{*} – С-центрированный радикал, образующийся при присоединении радикала RO₂^{*} к двойной связи дивинильного соединения M₂; R₂['] – С-центрированный радикал, образующийся при присоединении радикала RO₂^{*} к “подвешенной” двойной связи M₂[']; R₂^{ep*} – С-центрированный радикал, образующийся при присоединении радикала RO₂^{*} к двойной связи соединения M₂^{ep}, имеющего одну двойную связь и одну эпоксидную группу, которая образуется по реакции (П9); PG – пероксидная группа в составе полимерной цепи ≡C–O–O–C≡; J – узел сшивки двух ППЦ; EP' – “подвешенная” эпоксидная группа; EP₁ – низкомолекулярное соединение с одной эпоксидной группой; EP₂ – низкомолекулярное соединение с двумя эпоксидными группами; z₀ – конец ППЦ, образующийся при распаде пероксидной группы в полимере; z_{af} – конец ППЦ, не имеющий кислородсодержащей функциональной группы; z_{OH} – конец ППЦ с гидроксильной функциональной группой; z_{C=O} – конец ППЦ с альдегидной функциональной группой.

Константы скорости реакций:

k_i , с⁻¹ – варьируется в эксперименте; $k_x = 2.5 \times 10^9$ л/моль с [26]; $k_{tr} = 5.87 \times 10^8 \exp(-53000/RT)$ л/моль с [26]; $k_d' = 10^{10.62} \exp(-122200/RT)$ с⁻¹ [26]; $k_d'' = 10^{4.86} \exp(-80700/RT)$ л/моль с [26]; $k_{dR} = 10^9 \exp(-37900/RT)$ л/моль с [26]; $k_{tr}' = 10^6$ л/моль с [26]; $k_p' = 10^5$ л/моль с [26]; $k_{22} = 1.3 \times 10^9 \exp(-9400/RT)$ л/моль с [26]; $k_{15} = k_{16} = k_{17} = k_{18} = k_{19} = k_{20} = k_{21} = k_{24} = 10^7$ л/моль с; $k_{23} = 10^6$ л/моль с; $k_{25} = 10^8$ л/моль с.

Для стиролоподобных мономеров $k_p = 1.057 \times 10^7 \exp(-30487/RT)$ [32], $k_r = 4.7 \times$

$10^7 \exp(-35100/RT)$ [26], $k_{iz} = 10^{12.5} \exp(-53600/RT)$ [26], $k_d = 9.3 \times 10^{12} \exp(-126500/RT)$ [27], $f = [1.46 \times 10^9 \exp(-110000/RT)]/k_d$ [27], $k_r' = 1.2 \times 10^4 \exp(-72000/RT)$ [26].

Для метакриловых мономеров $k_p = 2.5 \times 10^6 \exp(-22600/RT)$ [33], $k_r = 8.3 \times 10^8 \exp(-53500/RT)$ [26], $k_{iz} = 10^{12.1} \exp(-33900/RT)$ [26], $k_d = 5.3 \times 10^8 \exp(-92300/RT)$ [27], $f = [2.6 \times 10^{10} \exp(-110200/RT)]/k_d$ [27], $k_r' = 10^{5.01} \exp(-78200/RT)$ [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб: Химиздат, 2006.
2. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
3. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Панков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
4. Музафаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
5. Королев Г.В., Бубнова М.Л. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357.
6. Müller A.H.E., Yan D., Wulkow M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7015.
7. Yan D., Müller A.H.E., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7024.
8. Hawker C.J., Fréchet J.M.J., Grubbs R.B., Dao J. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 43. P. 10763.
9. Voit B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 14. P. 2505.
10. Ishizu K., Ohta Y., Kawauchi S. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3781.
11. Ishizu K., Shibuya T., Kawauchi S. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 10. P. 3505.
12. Sato T., Sato N., Seno M., Hirano T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 19. P. 3038.
13. Sato T., Ihara H., Hirano T., Seno M. // Polymer. 2004. V. 45. № 22. P. 7491.
14. Sato T., Arima Y., Seno M., Hirano T. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 5. P. 1627.

15. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // *Polymer*. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.
16. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 2. P. 245.
17. Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 2096.
18. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 8. С. 1480.
19. Liu B., Kazlauciusas A., Guthrie J.T., Perrier S. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 6. P. 2131.
20. Kurochkin S.A., Kosticyn A.V., Grachev V.P., Korolev G.V. // *Abstrs Book of 1 European Chemistry Congress*. Budapest, Hungary, 2006.
21. Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 2. С. 347.
22. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
23. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 43. № 1. С. 5.
24. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // *Хим. физика*. 2002. Т. 21. № 1. С. 58.
25. Королев Г.В. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
26. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005.
27. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
28. Могилевич М.М., Плисс Е.М. Окисление и окислительная полимеризация непредельных соединений. М.: Химия, 1990.
29. Кучанов С.И. // *Успехи химии*. 1991. Т. 60. № 7. С. 1346.
30. Иванчев С.С. // *Успехи химии*. 1991. Т. 60. № 7. С. 1368.
31. Flory P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1941. V. 63. № 11. P. 3096.
32. Кузуб Л.И., Перегудов Н.И., Иржак В.И. // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 10. С. 1791.
33. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1996.

Three-Dimensional Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of Oxygen as a New Method of Preparing Hyperbranched Polymers: A Theoretical Calculation

S. A. Kurochkin, V. P. Grachev, and G. V. Korolev

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: oligo@icp.ac.ru

Abstract—Hyperbranched macromolecules have been first synthesized by the three-dimensional free-radical polymerization of vinyl monomers in the presence of oxygen, which is known to be a strong inhibitor of free-radical chain processes. The inhibition of free-radical polymerization by molecular oxygen results in the shortening of primary polymer chains with pendant double bonds. As a consequence, the formation of insoluble gel, which develops at conversions of less than 1%, when the crosslinking free-radical polymerization is carried out under ordinary conditions, may be avoided up to a conversion of 100%. In terms of the kinetic scheme, including nearly 100 elementary reactions, the effects of temperature and concentration of reagents on the kinetic parameters of the process and the structural parameters of hyperbranched polymers based on methacrylate and styrene-like monomers have been studied. Optimal conditions that make it possible to synthesize hyperbranched polymers of the desired architecture and functionality at a sufficiently high yield, which are specified by the occurrence of oxygen-containing groups in primary polymer chains and at its ends, have been estimated.

УДК 541.64:547.321

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ФТОРИРОВАННЫМ НЕФТЯНЫМ КОКСОМ

© 2008 г. Л. Б. Зорина, В. П. Мельников

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 05.10.2007 г.

Принята в печать 26.02.2008 г.

Исследована полимеризация тетрафторэтилена, в которой в качестве иницирующей системы выступает неорганический полимерный фторуглеродный материал формулы $\text{CF}_{0.95}$, полученный высокотемпературным фторированием нефтяного кокса. Рассмотрены кинетические закономерности и зависимости скорости полимеризации и выхода полимера от давления мономера и температуры. Методом ЭПР установлен радикальный механизм процесса. Обсуждены особенности кинетики иницирования и полимеризации, приводящие к экспоненциальному нарастанию скорости на начальном нестационарном участке.

Способность фторуглеродных материалов, получаемых фторированием различных форм углерода (графита, кокса, сажи, углеродных волокон и т.д.) иницировать полимеризацию тетрафторэтилена (ТФЭ) и ряда других виниловых мономеров впервые описана в патенте [1]. Эта способность явилась еще одним полезным свойством класса соединений, уже нашедших широкое применение в качестве активного компонента химических источников тока, уникальных антифрикционных материалов и в ряде других областей [2–4]. Данные о кинетике и механизме полимеризационных процессов, иницируемых фторуглеродными материалами, в литературе отсутствуют. Первые результаты по кинетике полимеризации ТФЭ были представлены в работе [5], где использован фторированный графит, синтезированный в начале 80-х годов XX века. Эта работа показала, что свойство иницировать полимеризацию сохраняется у фторуглеродных материалов долгое время, но не дала ответа на вопрос о механизме полимеризации, хотя факт полимеризации ТФЭ из газовой фазы на твердой поверхности частиц фторированного углерода с большой вероятностью свидетельствует в пользу радикального механизма.

Изучению парамагнитных состояний во фторуглеродных материалах методом ЭПР посвящен

E-mail: melnikov@center.chph.ras.ru (Мельников Валерий Павлович).

ряд работ [6–8], в которых показано, что в процессе фторирования углеродных материалов происходит образование и накопление парамагнитных центров до высоких концентраций. Однако интерпретация спектров и отнесение их к определенным структурам парамагнитных центров до настоящего времени отсутствует. Не ясна также и роль этих центров в иницировании полимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению механизма и кинетики полимеризации ТФЭ, иницированной одним из представителей фторированных углеродов, полученным высокотемпературным фторированием нефтяного кокса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве фторуглеродного материала в работе использовали образец фторированного кокса, синтезированный во ВНИИ электроугольных изделий. Это мелкодисперсный порошок серовато-белого цвета. Массовое содержание фтора в образце близко к 60%, что соответствует формуле $\text{CF}_{0.95}$. Температуры его разложения на воздухе и в аргоне составляют по данным изготовителя соответственно 760 и 810 К. ТФЭ получали пиролизическим разложением ПТФЭ и подвергали низкотемпературной ректификации. Чистота мономера – не менее 99.9%.

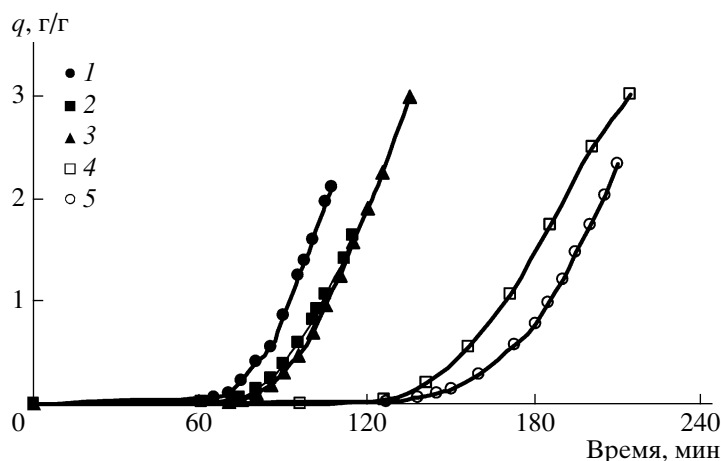


Рис. 1. Зависимость выхода полимера q от времени при полимеризации ТФЭ, инициированной фторированным коксом. Давление мономера 39.8 (1), 62.5 (2), 40.6 (3), 27.3 (4) и 53.9 (5) кПа; $T = 346$ (1), 293 (2), 324 (3), 353 (4) и 273 К (5).

Кинетические измерения

Полимеризацию проводили при постоянном давлении мономера в интервале 4.0–86.5 кПа и температуре 273–353 К. Кинетическая установка состояла из реакционной и питающей частей, разделенных автоматическим клапаном. При падении давления мономера в реакционной части в результате полимеризации клапан срабатывал, и порция мономера восстанавливала заданное постоянное давление. Кинетику регистрировали по падению давления в питающей части. Уменьшению давления на 133 Па (1 мм рт. ст.) соответствовало образование 8×10^{-4} г полимера. Первичные кинетические данные, полученные в виде зависимости от времени расхода мономера, для удобства сравнения результатов пересчитывали в зависимости $q(t)$, где q – выход полимера в граммах на грамм исходного фторуглеродного материала. Кинетику полимеризации на начальной стадии (до первой подпитки) регистрировали по падению давления в реакционной части при помощи сиффонного дифференциального датчика давления, более чем на порядок увеличивающего чувствительность регистрирующей системы. Эта методика позволила также измерять мгновенные скорости полимеризации.

Образец фторированного кокса (около 0.1 г) распределяли тонким (1–2 мм) слоем в реакторе, чтобы избежать возможной неизотермичности, связанной с высокой теплотой полимеризации ТФЭ. После вакуумирования образца в течение 30–60 мин при комнатной температуре и давле-

нии ниже 0.133 Па реактор заполняли мономером.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-В, X-диапазон, с высокочастотной модуляцией 100 кГц. Максимальная мощность СВЧ в резонаторе составляла менее 30 мВт. При полимеризации в резонаторе ЭПР-спектрометра использовали образцы массой 0.03–0.05 г, помещенные в стеклянную ампулу диаметром 4–5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость выхода полимера от времени. Полимеризация в присутствии фторированного кокса характеризуется длительными индукционными периодами с последующим взрывным нарастанием скорости. Далее процесс протекает стационарно, и его скорость практически не меняется долгое время до достижения относительно высоких значений q .

Количественными характеристиками кинетического процесса могут быть выбраны время задержки τ , определяемое как точка пересечения экстраполированного участка постоянной скорости с временной осью, и скорость на стационарном участке w_s . Качественно вид кинетических кривых похож на протекание радикальной полимеризации в присутствии сильного ингибитора. Однако это лишь кажущееся сходство. Спрямленные нестационарные участки кинетических кривых $q(t)$ в полулогарифмических координатах $\ln(q)-t$ показывает, что на нестационарных участ-

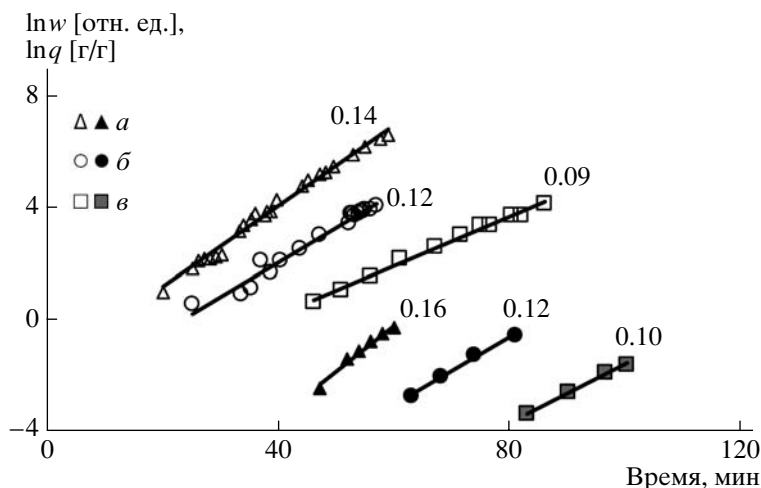


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (светлые точки) и выхода полимера (темные) от времени на нестационарном участке кинетики полимеризации в логарифмических координатах. $T = 293$ К, давление ТФЭ 70.5 (а), 55.1 (б) и 40.8 кПа (в). Цифры у кривых – значения показателя экспоненты.

ках выход полимера во времени нарастает по экспоненциальному закону $q = A \exp(\phi t)$ (рис. 2). Поскольку выход полимера является интегралом по времени скорости полимеризации, по экспоненциальному же закону нарастет и скорость полимеризации $w = dq/dt = w(0) \exp(\phi t)$, причем $A = w(0)/\phi$. Это подтверждается данными, приведенными на том же рисунке, где представлены логарифмические зависимости скорости от времени на участке, соответствующем задержке полимеризации. Нарастание скорости наблюдается задолго до появления возможности регистрации кинетики по расходу мономера в питающем объеме. Иными словами, полимеризационная система эволюционирует с момента приведения порошка фторированного кокса в контакт с мономером, и кинетика может быть описана такими параметрами, как показатель экспоненты ϕ и соответствующие преэкспоненциальные множители.

Экспоненциальное нарастание скорости на начальном этапе свидетельствует о необычном механизме инициирования полимеризации под действием фторуглеродных материалов. Как правило, экспоненциальное ускорение химической реакции присуще цепным разветвленным процессам. Обсуждение возможных физических и химических факторов, приводящих к разветвлению, будет дано ниже.

Стационарное течение полимеризации характеризуется постоянством скорости полимеризации в течение длительного времени вплоть до

значений $q \approx 10$. Такое течение полимеризации может реализоваться в двух случаях – истинной стационарности, когда скорости инициирования и обрыва равны, либо при отсутствии инициирования, и обрыва. При дальнейшей полимеризации медленное падение скорости все же имеет место.

Хотя для ТФЭ наиболее вероятен радикальный механизм полимеризации, прямые доказательства этого были бы весьма ценны, особенно в связи с необычным кинетическим поведением полимеризационной системы. ЭПР-спектр фторированного кокса близок к спектрам фторированного углеродного волокна и кокса, описанным в работах [6–8], и состоит из семи широких плохо разрешенных линий с расстоянием между наиболее удаленными линиями 310 Гс. Приписать данный спектр определенной структуре или структурам парамагнитных центров не представляется возможным. Это может составить предмет самостоятельного исследования, нас же интересовала эволюция системы парамагнитных центров в образце фторуглеродного материала при контакте с ТФЭ и его последующей полимеризации.

При вакуумировании образца фторированного кокса в ходе подготовки к полимеризации было отмечено, что интенсивность его спектра ЭПР уменьшается без изменения формы, что, вероятно, свидетельствует об участии кислорода воздуха в релаксационных процессах парамагнитных центров. На протяжении периода, когда нет заметного поглощения мономера, в спектрах ЭПР

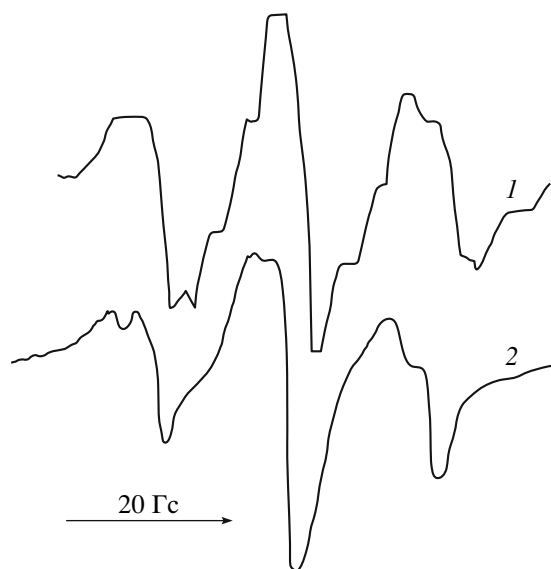


Рис. 3. Спектр ЭПР радикалов, образующихся во фторированном коксе при полимеризации ПФЭ (1), и центральная часть спектра радикалов $\sim\text{CF}_2\text{C}^*\text{F}_2$ в облученном ПФЭ (2).

не происходит никаких изменений. Однако за короткое время после начала полимеризации в центральной части спектра проявляются три дополнительные линии. Их появление не сопровождается сколько-нибудь заметным изменением формы и интенсивности остальной части исходного спектра, поэтому даже простое вычитание соответствующих спектров позволяет выделить образующийся триплет с расщеплением около 17 Гс (рис. 3). Его спектроскопические параметры совпадают с параметрами растущего концевго фторалкильного радикала $\sim\text{CF}_2\text{C}^*\text{F}_2$, характеризующегося константами сверхтонкого взаимодействия $a(2F_\alpha) = 90$ Гс, $a(2F_\beta) = 17$ Гс [9, 10]. Это лишь центральная часть полного спектра фторалкильных концевых радикалов, состоящего из триплета триплетов. Боковые триплеты уширены за счет сильной анизотропии сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с двумя атомами фтора в α -положении. При комнатной температуре они имеют интенсивность в ~ 20 раз более низкую, чем центральные линии, что не позволяет наблюдать их на фоне исходного спектра фторированного кокса. Для сравнения на рис. 3 представлена центральная часть спектра растущего радикала в матрице облученного ПФЭ.

Регистрацию спектра растущего радикала в момент развития полимеризационного процесса

можно считать прямым свидетельством в пользу радикального механизма полимеризации. Более детальное изучение начальной и дальнейшей эволюции парамагнитной системы при полимеризации затруднено, поскольку быстрое, почти взрывное, нарастание скорости полимеризации приводит к нарушению условий настройки спектрометра. Увеличение объема образца в свою очередь способствует его уплотнению и нарушению условий полимеризации. Однако, несмотря на обнаружение растущих радикалов ПФЭ в ходе полимеризации, вопрос о природе инициирующих ее центров остается открытым.

Очевидно, что скорость на стационарном участке, время задержки, показатель экспоненты и множители (A и $w(0)$) являются параметрами, которые зависят от стартовых условий проведения полимеризации (температуры, давления мономера, предварительной подготовки образца). Они являются производными величинами и зависят от соотношения процессов инициирования, роста и обрыва цепей.

Первичные данные о зависимости скорости полимеризации от давления мономера и температуры были получены путем скачкообразного изменения этих параметров на стационарном участке. Основанием для использования такого подхода явилась поразительная стабильность полимеризационной системы. После удаления мономера на часы, и даже десятки часов, полимеризация восстанавливалась с той же скоростью при введении новых порций мономера.

На рис. 4 (прямая *a*) в аррениусовых координатах представлена зависимость скорости полимеризации от температуры при постоянном давлении мономера. Найденная из этих экспериментов энергия активации составила 12.1 кДж/моль, что согласуется с известными литературными данными для константы скорости роста полимерной цепи ПФЭ.

Изменение давления мономера в области до 40–50 кПа показало, что скорость полимеризации пропорциональна давлению мономера. При более высоких давлениях происходит отклонение от линейности в сторону более сильного повышения скорости. По-видимому, это обусловлено нарушением изотермичности процесса, связанным с высокой теплотой полимеризации (175 кДж/моль [11]) и чрезвычайно низкой теплопроводностью ПФЭ и

фторированного кокса (около 4×10^{-3} Дж/с см К). При характерных значениях скорости полимеризации $w \sim 0.05\text{--}0.13$ г/г мин тепловая мощность полимеризации составляет 42–105 Дж/мин г. Столь высокое тепловыделение может приводить к разогреву образца и протеканию полимеризации при температуре, более высокой, чем окружающая среда. В таких условиях не исключено проявление эффекта “горячих” радикалов [12].

При проведении полимеризации при различных стартовых давлениях в условиях, близких к изотермическим, в температурном интервале 273–353 К обнаружено, что как показатель экспоненты, так и значения скорости полимеризации, устанавливающиеся после завершения нестационарного участка, пропорциональны давлению мономера. На рис. 4 представлены зависимости от температуры приведенных к давлению стационарной скорости w_s/p (прямая б) и показателя экспоненты ϕ/p (прямая в). Видно, что их зависимости от температуры описываются близкими к энергии активации роста цепи значениями – 10.1 и 9.8 кДж/моль.

Анализ зависимости времени задержки τ от давления и температуры показал, что этот параметр слабо зависит от температуры, а его порядок по мономеру лежит в области –1.2...–1.4. Указанный параметр не может рассматриваться как основной, поскольку зависит от экспоненциального ускорения на начальном участке и завершенности выхода на стационарный режим. При затянутых начальных участках в области низких давлений мономера его определение сопряжено с большими ошибками.

Порядок параметра $w(0)$ по мономеру в соответствии с полученными данными значительно выше единицы и по оценкам лежит в интервале 2.5–3.0. Следует отметить, что точность определения предэкспоненциального множителя невелика, и для более надежного вывода о порядке $w(0)$ по мономеру требуются дополнительные экспериментальные данные.

На основании представленных результатов можно сформулировать основные черты кинетики полимеризации ТФЭ, инициированной фторированным коксом. Это радикальный процесс, характеризующийся необычным кинетическим поведением, которое проявляется в экспоненциальном ускорении на начальной стадии полимеризации,

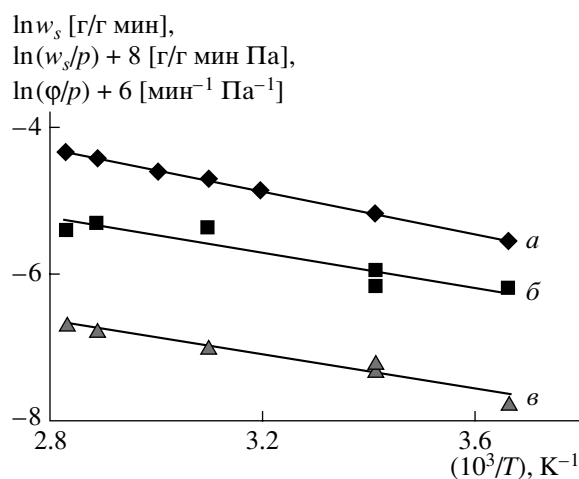


Рис. 4. Зависимость w_s (а), w_s/p (б) и ϕ/p (в) от температуры в аррениусовых координатах а – $\ln w_s$ (при постоянном давлении мономера 10.5 кПа), б – $\ln(w_s/p)$, в – $\ln(\phi/p)$.

выходе на постоянную скорость и ее сохранении в течение длительного времени. Линейная зависимость показателя экспоненты ϕ от давления, его зависимость от температуры с характерным для реакции роста цепи значением энергии активации свидетельствуют об участии образующегося полимера в увеличении числа растущих полимерных цепей за счет образования новых центров или вовлечения уже имеющихся.

Экспоненциальное повышение скорости полимеризации постепенно замедляется, и процесс переходит в стационарный режим. Очевидно, что экспоненциально рост числа активных центров не компенсируется квадратичным или линейным обрывом цепи. Вероятно, это связано с прекращением генерации новых центров (т.е. своеобразного инициирования) и с переходом в режим постполимеризации с крайне низкой константой скорости обрыва. Такое развитие полимеризации может означать исчерпание “агента ветвления” или вовлечение всех потенциально заложенных во фторуглеродном материале активных центров в растущие цепи. Другой возможный вариант – прекращение разветвленного процесса, но стационарное течение с иницированием и обрывом. Вопрос о наличии или отсутствии иницирования на данном участке развития процесса весьма важен в связи с анализом молекулярно-массового распределения образующегося ПТФЭ.

Близкие значения приведенной стационарной скорости, полученные при различных стартовых

условиях полимеризации, по-видимому, могут свидетельствовать о предпочтительности первого из рассмотренных сценариев в качестве рабочей модели. Более конкретно она состоит в следующем. В слоистой структуре исходного фторированного кокса присутствует определенное количество центров, способных при взаимодействии с ТФЭ инициировать растущие цепи. Полимеризация начинается с участием небольшого числа таких центров, находящихся в доступных для мономера местах или в таком окружении, когда реакция с мономером облегчена. Начавшийся рост полимерных цепей и их воздействие на структуры слоистого фторуглеродного материала приводят к деформированию или эксфолиации частиц и обеспечению вовлечения других, до этого “спящих” центров в инициирование полимеризации. Это может выражаться в снятии диффузионных ограничений, стерических затруднений, а возможно, и в разрыве связей во фторуглеродном материале с образованием активных радикалов. Увеличение количества растущих цепей лавинообразно интенсифицирует их воздействие на структуры фторуглеродного материала, что и вызывает экспоненциальное ускорение полимеризации до тех пор, пока не будут исчерпаны “спящие” центры. Далее процесс переходит в режим постполимеризации, а крайне низкая скорость обрыва цепей, скорее всего, обусловлена высокой дисперсностью системы, приводящей к пространственному разделению растущих радикалов.

Эксперименты показывают, что с начала полимеризации до выхода на стационарное состояние скорость процесса увеличивается в 10^4 – 10^5 раз. Проведем оценку количества растущих радикалов на стационарном участке полимеризации с использованием значения приведенной к давлению частоты присоединения молекул ТФЭ к растущему радикалу, $\nu \sim 2.2 \times 10^{-2} \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [13]. При характеристическом значении приведенной стационарной скорости полимеризации $w_s \sim 9 \times 10^{-7} \text{ г/г мин Па}$, что соответствует суммарной частоте присоединения $9 \times 10^{13} \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$, получим величину порядка 4×10^{15} растущих цепей на грамм исходного фторированного кокса. Соответственно количество активных центров, с которых стартует полимеризационный процесс, составит около 10^{10} – 10^{11} на грамм фторированного кокса, или 10^{-12} – 10^{-13} моль/г.

Вопрос об инициирующих центрах и механизме инициирования радикальной полимеризации ТФЭ фторированными углеродами остается одним из главных для понимания процесса. Известно, например, что в их структуре может присутствовать некоторое количество интеркалированного фтора, который может быть источником зарождения полимеризации. Однако также известно, что фтор, находящийся в межслоевом пространстве, легко удаляется помещением образца в вакуум при умеренном прогревании. Эксперименты показывают, что вакуумирование фторуглеродных материалов при температуре около 570 К практически не влияет на полимеризационный процесс. Фторуглеродные материалы не являются индивидуальными соединениями и в соответствии с множеством форм углеродных материалов, на основе которых они получены, и множеством технологий фторирования, представляют целый спектр продуктов даже при одинаковой глубине фторирования. Сравнительный анализ результатов, полученных с использованием более широкой гаммы фторуглеродов, по-видимому, даст возможность более подробно обсудить механизмы инициирования полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на примере одного из представителей класса фторуглеродных материалов и ТФЭ рассмотрено их принципиально новое качество – способность инициировать радикальную полимеризацию. Эта способность, возможно, не кажется такой уж неожиданной теперь, когда она известна, поскольку подход к созданию инициирующих радикальных центров на поверхности материалов с использованием сильнейшего окислителя, которым является фтор, оправдан.

Представленные в работе экспериментальные результаты по кинетике полимеризации ТФЭ, инициированной фторированным коксом, и их обсуждение демонстрируют сложность кинетического поведения системы, связанную, с одной стороны, с необычностью механизмов инициирования и обрыва цепи, и, с другой стороны, – возможными влияниями неизотермичности. Поиски новых кинетических подходов и проведение подобных исследований на других фторированных углеродах, по-видимому, позволят более глубоко понять механизм и кинетические особенности процесса полимеризации.

Важным является изучение структуры и свойств образующегося полимерного композиционного материала. Экспоненциальное нарастание скорости полимеризации может быть напрямую связано с эксфолиацией, частичной или полной, слоистого материала, каковым является фторированный кокс. Длительные периоды задержки полимеризации, вероятно, связаны с проникновением мономера в межслоевое пространство и затрудненностью первых актов присоединения к иницирующим активным центрам. Появление полимера в межслоевом пространстве и его расклинивающее действие создают более благоприятные условия для зарождения и роста цепей, в конечном счете приводя к взрывному нарастанию скорости. Хорошо известные антифрикционные свойства фторированных углеродов принято связывать с легкостью скольжения отдельных слоев указанных материалов относительно друг друга. Слабая связанность слоев фторированных углеродов и существенно большие по сравнению с графитами межслоевые расстояния (~0.7 против 0.3–0.4 нм) явным образом способствует этому.

Авторы выражают благодарность Н. В. Поляковой за образцы фторированного нефтяного кокса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krespan C.G., Petrov V.A.* Pat. 5459212 USA. 1995.
2. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исикава. М.: Мир, 1984. С. 123.
3. *Митькин В.Н.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 99.
4. *Фиалков А.С.* // Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. С. 377.
5. *Мельников В.П.* // Тез. докл. 2 Междунар. конф. "Химия, технология и применение фторированных соединений". СПб, 1997. С. 87.
6. *Фиалков А.С., Тянь Л.С., Михайлов Е.С., Хорхорин А.В., Полякова Н.В.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 6. С. 1522.
7. *Panich M., Shamesa A.I., Nakajimab T.* // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. P. 959.
8. *Dubois M., Guerin K., Pinheiro J.P., Fawal Z., Masin F., Hamwi A.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 1931.
9. *Siegel B., Hedpeth H.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 10. 3904.
10. *Гуляева Л.С., Мельников В.П., Радциг В.А.* // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 10. С. 1405.
11. *Савада Х.* // Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
12. *Тюдеш Ф.* // Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов. М.: Мир, 1966.
13. *Мельников В.П., Гуляева Л.С., Маркевич А.М.* // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 11. С. 1528.

Polymerization of Tetrafluoroethylene Initiated by Fluorinated Petroleum Coke

L. B. Zorina and V. P. Mel'nikov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: melnikov@center.chph.ras.ru

Abstract—The polymerization of tetrafluoroethylene initiated by the inorganic polymer fluorocarbon material CF_{0.95} prepared by the high-temperature fluorination of petroleum coke has been studied. The kinetics of the process has been examined, and the dependences of the rate of polymerization and the yield of polymer on monomer pressure and temperature have been considered. The free-radical mechanism of the process is established by ESR. The kinetic features of initiation and polymerization leading to an exponential growth in rate in the initial non-steady-state portion of kinetic curves are discussed.

УДК 541.64:535.32

РЕФРАКТОМЕТРИЯ ДИАНОВЫХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

© 2008 г. Е. С. Жаворонок*, Е. Ф. Сотникова**, А. Е. Чалых*, П. Г. Бабаевский**

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31*

***“МАТИ” – Российский государственный технологический университет
им. К.Э. Циолковского
121552 Москва, ул. Оршанская, 3*

Поступила в редакцию 07.08.2007 г.
Принята в печать 17.01.2008 г.

Исследованы рефрактометрические свойства диановых и алифатических эпоксидных олигомеров, а также их смесей в широком диапазоне концентраций и температур. Показано, что температурные зависимости показателя преломления олигомеров и их смесей линейны. Изменение объема при смешении олигомеров отсутствует. Величины мольной рефракции индивидуальных олигомеров и их смесей определены на основании экспериментальных значений показателей преломления и плотности, а также расчетов атомных и групповых вкладов, с использованием концентрации концевых фрагментов и соотношения компонентов. Для учета влияния концевых фрагментов олигомеров на показатель преломления, плотность и мольную рефракцию использовали “приведенную” молекулярную массу. Предложены способы оценки молекулярной массы линейных эпоксидных олигомеров по их показателю преломления.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что рефрактометрические исследования при кажущейся простоте дают существенную информацию о структуре, свойствах и составе веществ [1]. Если для высокомолекулярных полимеров, свойства которых сравнительно мало изменяются с ММ, аналитические зависимости, связывающие строение мономерного звена и рефрактометрические свойства полимера, давно и хорошо изучены [2], то для олигомеров этот вопрос остается открытым, поскольку большую роль играют природа и концентрация концевых групп [3].

Эпоксидные олигомеры (ЭО) представляют собой один из широко распространенных в технике и технологии классов олигомеров [4]. Одно из направлений их модификации связано с использованием активных разбавителей, в част-

ности алифатических ЭО, информация о рефрактометрических свойствах которых практически отсутствует.

Настоящая работа, выполненная в продолжение исследований [5, 6], посвящена сравнительному изучению рефрактометрических свойств диановых и алифатических ЭО, а также их смесей в широком диапазоне концентраций и температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили диановые эпоксидные олигомеры EPIKOTE 828 (Resolution Performance Products), ЭД-16 (ГОСТ 10587–84) и Э-40 (ТУ 2225-154-05011907–97) и глицидиловые эфиры полиоксипропилентриолов марки Лапроксид (средней степени полимеризации Лапроксида считается $x = a + b + x$) (“Макромер”). Химическая структура ЭО приведена ниже.

E-mail: zhavoronok_elena@mail.ru (Жаворонок Елена Сергеевна).

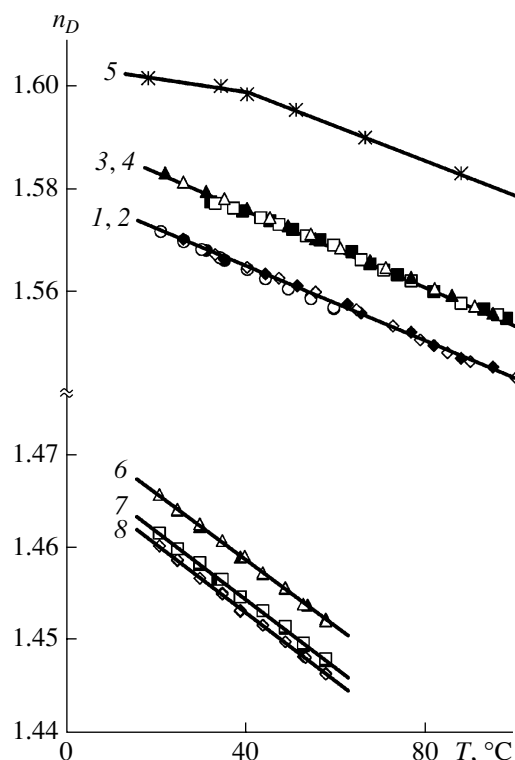


Рис. 1. Температурная зависимость показателя преломления эпоксидных олигомеров. Темные точки соответствуют ступенчатому повышению температуры, светлые – понижению. 1–5 – диановые ЭО: ЕРКОТЕ 828 (1), ЭД-20 [9] (2), ЭД-16 (3), Э-40 (4), Э-44 [5] (5); 6–8 – Лапроксиды 503М (6), 603 (7) и 703 (8).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диановые ЭО

Температурные зависимости показателя преломления индивидуальных диановых ЭО показаны на рис. 1. Для сравнения там же приведены данные, заимствованные из работ [5, 6, 9]. Видно, что диановые ЭО с $M < 600$, находящиеся в исследуемом диапазоне температур в вязкотекучем состоянии, характеризуются линейными зависимостями $n_D(T)$. Экспериментальные значения показателей преломления, полученные в режимах нагревание \rightleftharpoons охлаждение, в пределах погрешности измерений (± 0.0005) совпадают между собой. Этот факт, с одной стороны, и близость полученных значений n_D к опубликованным в литературе [6], с другой, означают, что в каждой точке температурных зависимостей $n_D(T)$ в расплавах диановых ЭО в выбранных режимах ступенчатого нагревания и охлаждения устанавлива-

ется равновесная надмолекулярная организация олигомеров.

Температурные коэффициенты показателя преломления α_n , рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимостей $n_D(T)$, приведены в табл. 2. Для сравнения там же представлены температурные коэффициенты показателя преломления диановых ЭО в стеклообразном состоянии. По-видимому, с повышением ММ дианового ЭО происходит понижение α_n в вязкотекучем состоянии, тогда как α_n в стеклообразном состоянии практически не меняется.

На рис. 2 приведены обобщенные данные о зависимости n_D от M_n ЭО в вязкотекучем состоянии. Из рисунка следует, что с увеличением ММ показатель преломления возрастает и асимптотически приближается к постоянной величине. Аналитически эти зависимости можно описать уравнением

$$n_D = n_\infty - k/M_n, \quad (1)$$

где n_∞ – показатель преломления при $M_n \rightarrow \infty$ при данной температуре, k – постоянная. Для диановых ЭО показатель преломления n_∞ линейно изменяется с температурой (рис. 3), а $k = 18.2$ и практически не зависит от температуры.

Полученные зависимости дают возможность оценить по показателю преломления диановых ЭО их M_n в интервале 340–1500. Если точность измерения n_D будет повышена до ± 0.0001 , то этот диапазон может быть расширен до 3000.

Следует отметить, что приведенные зависимости справедливы только для вязкотекучего состояния диановых ЭО. Учитывая, что температура стеклования диановых ЭО с $M < 2000$ не превышает 95°C [4], для аналитических целей мы считаем удобным измерение n_D дианового ЭО при 100°C и оценку его M_n по уравнению

$$n_D = 1.5895 - 18.2/M_n \quad (2)$$

Алифатические эпоксидные олигомеры

Температурные зависимости показателя преломления Лапроксидов также представлены на рис. 1. Как и для диановых ЭО, показатели преломления Лапроксидов количественно воспроизводятся при всех температурах исследованного диапазона и при всех режимах нагревания \rightleftharpoons охлажде-

ние. Видно, что представленные зависимости, как и в случае диановых ЭО, линейны. Температурный коэффициент показателя преломления Лапроксидов постоянен и по абсолютной величине близок к α_n диановых ЭО в вязкотекучем состоянии (табл. 2).

Как и для диановых ЭО, значения n_D Лапроксидов зависят от ММ (рис. 4). Однако для данного класса ЭО мы наблюдаем обратную зависимость: понижение показателя преломления с ростом ММ. В первом приближении эту зависимость можно аппроксимировать уравнением

$$n_D = n_\infty + k'/M_n \quad (3)$$

(n_∞ – показатель преломления при $M_n \rightarrow \infty$ и данной температуре, k' – постоянная). Для Лапроксидов так же, как и для диановых ЭО, параметр n_∞ линейно изменяется с температурой (рис. 3), а $k' = 7.9$ и практически не зависит от температуры в диапазоне 20–100°C.

На первый взгляд описываемая зависимость кажется аномальной. Однако сравнение полученных данных с кривыми, приведенными в работе [10] для линейных олигооксипропилендиолов и разветвленных олигооксипропилентриолов (рис. 4), показывает, что подобный характер зависимости $n_D(M_n)$, по-видимому, характерен для разветвленных олигомеров. Следует отметить,

Таблица 2. Температурные коэффициенты показателя преломления диановых и алифатических ЭО

ЭО	M_n	$(\alpha_n)_l^* \times 10^4, \text{K}^{-1}$	$(\alpha_n)_g^{**} \times 10^4, \text{K}^{-1}$
ЕРИКОТЕ 828***	380	3.73	–
ЭД-20 [6]	390	3.70	–
ЭД-16***	500	3.69	–
Э-40***	580	3.67	–
Э-44 [6]	1770	3.66	0.91
D.E.R. 664 [6]	2560	3.22	0.93
Araldite 6610 [6]	3960	3.31	0.95
ЕРИКОТЕ 1009 [6]	3360	3.53	0.90
Лапроксид 503М***	480	3.65	–
Лапроксид 603***	650	3.68	–
Лапроксид 703***	730	3.94	–

* Температурный коэффициент показателя преломления при $T > T_g$.

** Температурный коэффициент показателя преломления при $T < T_g$.

*** Экспериментальные данные.

что с повышением ММ вклад первого члена олигомергомологического ряда, включающего концевые группы, нивелируется, и n_D стремится к по-

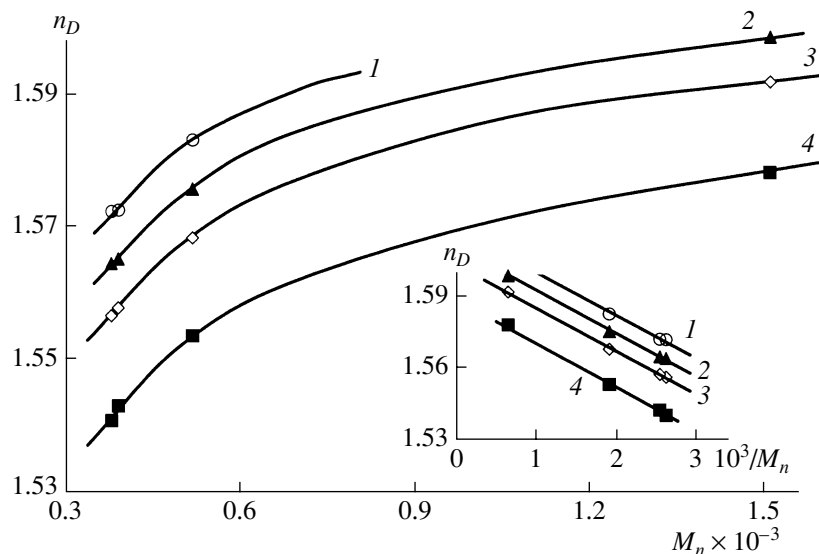


Рис. 2. Изменение показателя преломления с ММ диановых ЭО при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 100°C (4). На вставке приведена зависимость показателя преломления от обратной ММ.

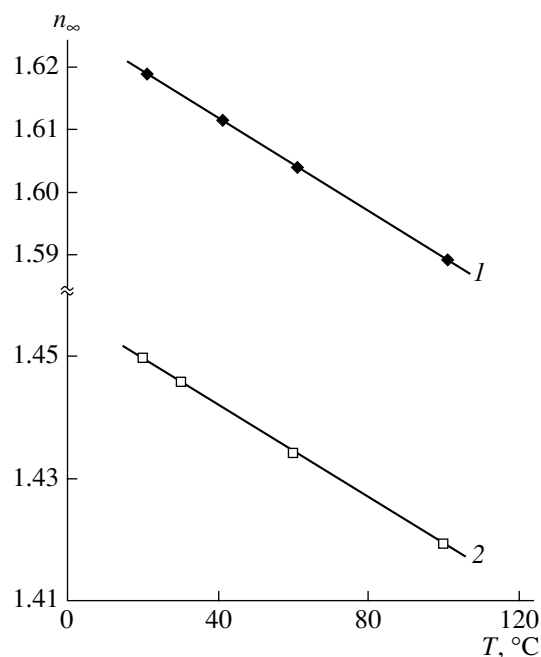


Рис. 3. Изменение с температурой n_{∞} для диановых ЭО (1) и Лапроксидов (2).

стоянному значению, определяющемуся природой звена (оксипропилена).

Как и в случае диановых ЭО, оценивать ММ Лапроксидов можно, исходя из аналитического выражения зависимости $n_D(M_n)$, например, при

измерении показателя преломления при 30°C, – по уравнению

$$n_D = 1.4460 + 7.9/M_n \quad (4)$$

Параллельно измеренные значения плотности Лапроксидов, в зависимости от ММ, приведены на рис. 5. Полученная зависимость также иллюстрирует понижение плотности с повышением ММ, что указывает на общность механизма этого явления. Зависимость плотности глицидиловых эфиров олигооксипропилентриолов с $f_g = 2.6$ при 20°C может быть описана выражением

$$\rho = 0.9753 + \frac{77.8}{M_n} \quad (5)$$

Смеси диановых и алифатических ЭО

Предварительные эксперименты показали, что диановые эпоксидные олигомеры неограниченно смешиваются с Лапроксидами в широком диапазоне концентраций и температур. Смеси дианового эпоксидного олигомера ЕРІКОТЕ 828 и Лапроксидов характеризуются линейными температурными зависимостями показателя преломления, занимающими промежуточное положение между температурными зависимостями исходных компонентов (рис. 6а). Концентрационные зависимости показателей преломления аддитивны во

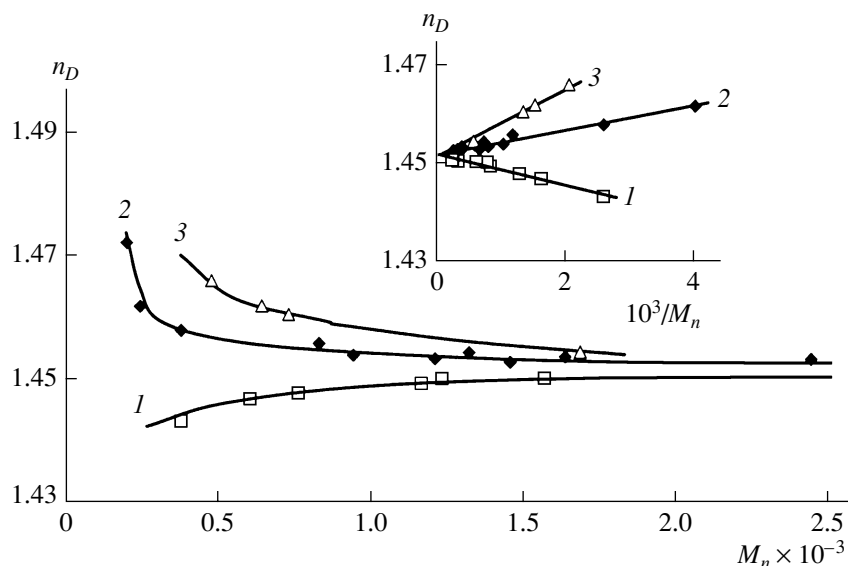


Рис. 4. Изменение показателя преломления с ММ при 20°C: 1 – олигооксипропиленгликоли [10], 2 – олигооксипропилентриолы [10], 3 – глицидиловые эфиры олигооксипропилентриолов (Лапроксиды и HELOXY 84). Здесь и на рис. 5 информация о n_D HELOXY 84 приведена по данным производителя [4]. На вставке приведена зависимость показателя преломления от обратной ММ.

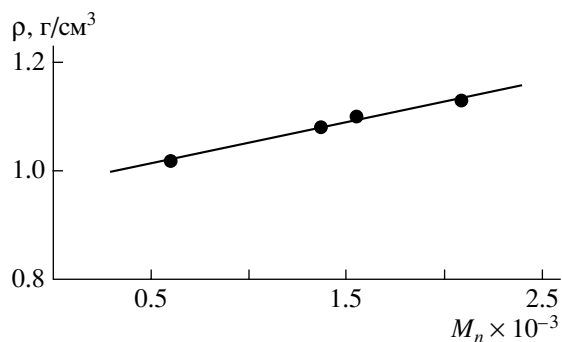


Рис. 5. Зависимость плотности Лапроксидов от ММ при 20 °С.

всем исследованном диапазоне концентраций и температур (рис. 6б), что указывает на отсутствие контракции объема при смешении. Эти результаты согласуются с аддитивным характером изменения плотности в зависимости от концентрации, а также с результатами аналогичных измерений, проведенных на смесях диановых ЭО разной ММ, оба компонента которых находились при измерении в вязкотекучем состоянии [6].

Плотность смесей олигомеров, несмотря на наличие в составе обоих компонентов полярных групп, способных к образованию системы водородных связей, меняется с изменением состава по простым аддитивным закономерностям (рис. 7).

Таким образом, при изменении показателя преломления и диановых, и алифатических ЭО с температурой отсутствуют какие-либо аномалии. В то же время ММ неоднозначно влияет на показатель преломления и плотность ЭО, что, видимо, обусловлено структурой олигомеров. Далее мы предприняли попытку связать рефрактометрические свойства ЭО с относительным содержанием в них концевых фрагментов.

Как известно, фундаментальной характеристикой, связывающей указанные, является показатель мольной рефракции R [2]. Мольная рефракция практически не зависит от температуры и давления [1], что, в частности, дает возможность при известных значениях R рассчитать показатель преломления или плотность при определенной температуре.

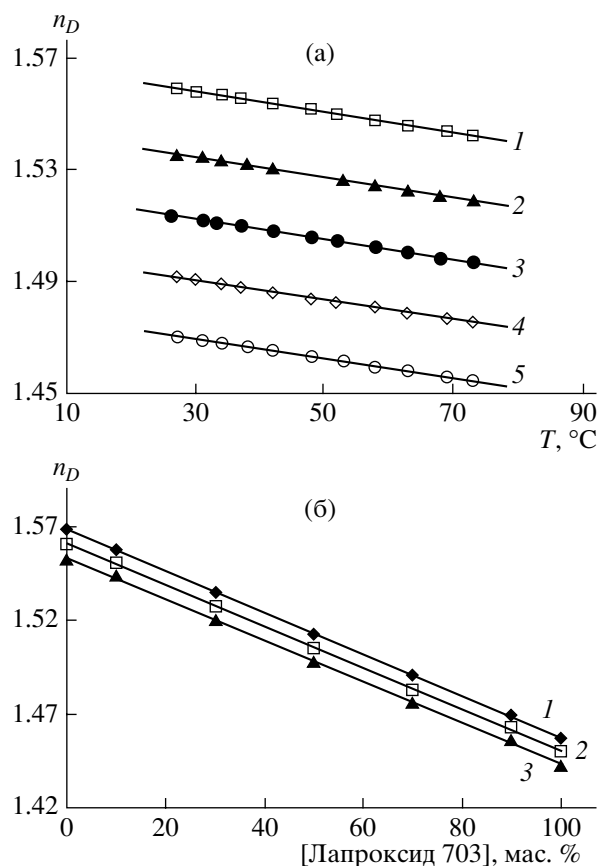


Рис. 6. Типичные температурные (а) и концентрационные (б) зависимости показателя преломления смесей ЕРИКОТЕ 828–Лапроксид 703. а: содержание Лапроксида 703 составляет 10 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 90 мас. % (5); б: $T = 30$ (1), 50 (2) и 70 °С (3).

Расчет мольной рефракции из экспериментальных данных

Расчет R на основании прямых измерений плотности и показателей преломления проводили по формуле Лорентц–Лоренца [1, 2]

$$R_{\text{ЛЛ}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (6)$$

Для низкомолекулярных веществ в качестве M используются их ММ [1]. Для высокомолекулярных соединений с целью получения сопоставимых данных в качестве M используют мольную массу мономерного звена [2]: $M_{\text{звена}} = M_n/x$ (x – степень полимеризации).

Однако в случае олигомеров, как показано выше, нельзя не учитывать вклад концевых фрагментов, доля которых непрерывно изменяется с x .

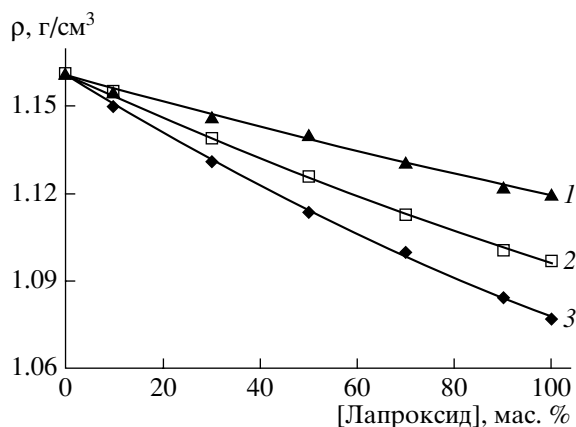


Рис. 7. Концентрационные зависимости плотности смесей ЕРИКОТЕ 828–Лапроксид при 30°C. Лапроксиды: 1 – 503М, 2 – 603, 3 – 703.

Поэтому мы предлагаем использовать в качестве M “приведенную” массу звена:

$$M_{\text{пр}} = \frac{M_n}{x + y}, \quad (7)$$

где y – суммарное количество единиц концевых фрагментов в макромолекуле. Например, в составе макромолекул диановых ЭО находятся две концевые глицидиловые группы и один бисфенильный фрагмент, так что $y = 3$, а для Лапроксидов неповторяющимися фрагментами являются один остаток глицерина и три концевые глицидиловые (или гидроксильные) группы, поэтому $y = 4$.

Зависимости $M_{\text{пр}}(x)$, приведенные на рис. 8, наглядно показывают, что с ростом x вклад концевых фрагментов в значение $M_{\text{пр}}$ нивелируется. Следует отметить, что значение $M_{\text{пр}}$ Лапроксидов при низких x существенным образом зависит от степени замещения концевых гидроксильных групп эпоксидными. С увеличением x это различие, как и следует ожидать, исчезает, а $M_{\text{пр}}$ стремится к одной и той же мольной массе звена (оксипропилена).

Значения $R_{\text{ЛЛ}}$, рассчитанные с использованием $M_{\text{пр}}$, для диановых ЭО и Лапроксидов, в зависимости от ММ олигомеров, приведены на рис. 9.

Для расчета $R_{\text{ЛЛ}}$ бинарных смесей ЭО величину $M_{\text{пр}}$ мы также оценивали по аддитивной схеме

$$M_{\text{пр(смеси)}} = v_1 M_{\text{пр(1)}} + v_2 M_{\text{пр(2)}}, \quad (8)$$

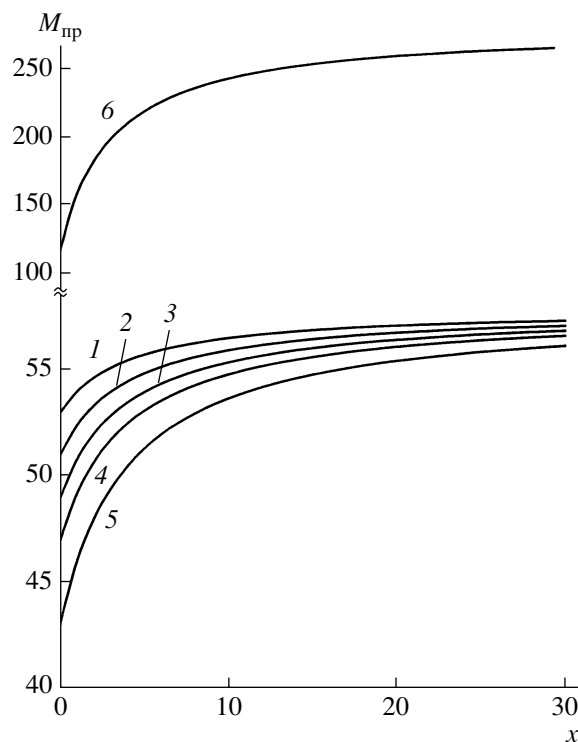


Рис. 8. Зависимости “приведенной” молекулярной массы звена ЭО от количества повторяющихся звеньев x : 1–5 – глицидиловые эфиры олигооксипропилентриолов (Лапроксиды) с функциональностью по эпоксидной группе 3.0 (1), 2.8 (2), 2.6 (3), 2.4 (4), 2.0 (5); 6 – диановые ЭО.

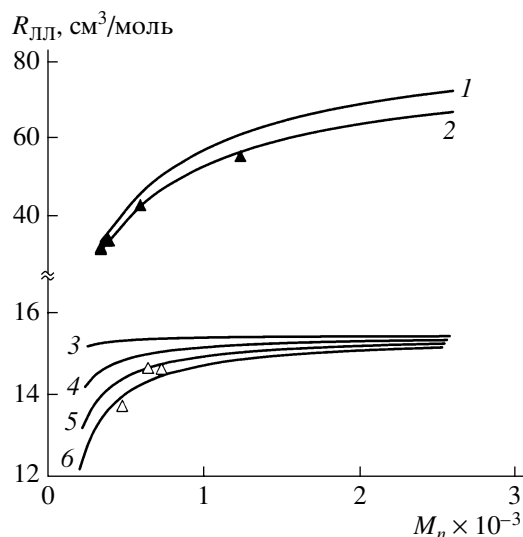


Рис. 9. Зависимость мольной рефракции по Лорентц–Лоренцу от ММ диановых ЭО (1, 2) и Лапроксидов (3–6). Средняя функциональность Лапроксидов по эпоксидной группе 3.0 (3), 2.7 (4), 2.4 (5) и 2.1 (6). Кривые – расчет по групповым вкладам [2] (1) и по атомным вкладам [11, 12] (2–6); точки – значения $R_{\text{ЛЛ}}$, рассчитанные по экспериментальным данным.

Таблица 3. Значения мольной рефракции $R_{\text{ДЛ}}$ для бинарных систем ЕРКОТЕ 828–Лапроксид, рассчитанные по методу Ван-Кревелена [2] (I) и Аскадского [11, 12] (II), а также по экспериментальным значениям n_D и плотности (III)

Лапроксид	Мольная доля Лапроксида	Значения $R_{\text{ДЛ}}$, см ³ /моль		
		I	II	III
Лапроксид 503М	0	35.81	33.36	33.8
	0.08	34.14	31.88	32.2
	0.25	30.56	28.70	28.3
	0.44	26.63	25.22	24.3
	0.65	22.29	21.38	20.3
	0.88	17.48	17.12	16.1
	1.00	14.88	14.81	13.8
Лапроксид 603	0	35.81	33.36	33.84
	0.06	34.55	32.24	32.53
	0.20	31.66	29.68	29.53
	0.37	28.16	26.59	26.13
	0.58	23.85	22.76	22.23
	0.84	18.37	17.91	17.51
	1.00	15.05	14.97	14.69
Лапроксид 703	0	35.81	33.36	33.84
	0.05	34.65	32.32	32.71
	0.18	31.92	29.90	29.95
	0.34	28.49	26.85	26.67
	0.55	24.06	22.90	22.70
	0.82	18.08	17.59	17.75
	1.00	14.25	14.18	14.67

в которой v_1 и v_2 – мольные доли компонентов с $M_{\text{пр}(1)}$ и $M_{\text{пр}(2)}$ соответственно.

Рассчитанные таким образом величины $R_{\text{ДЛ}}$ приведены в табл. 3.

Расчет мольной рефракции на основании химического строения ЭО

Широко известны два способа расчета R исходя из химического строения высокомолекулярного соединения. Согласно подходу Ван-Кревелена

Таблица 4. Вклады в мольную рефракцию фрагментов структуры ЭО

Фрагменты макромолекулы ЭО	$(R_{\text{ДЛ}})_i$, см ³ /моль	
	по групповым вкладам [2]	по атомным вкладам [11, 12]
Диановые ЭО		
Глицидил	14.555	14.397
Бисфенильный фрагмент	71.898	65.354
Мономерное звено	87.270	80.733
Лапроксиды		
Концевая О-глицидиловая группа	16.196	16.040
Концевой фрагмент ОН	2.551	2.743
Остаток глицерина (без ~О~)	12.914	12.754
Мономерное звено (оксипропилен)	15.550	15.497

[2], расчет R может быть проведен по принципу аддитивности вкладов функциональных групп и фрагментов, составляющих мономерное звено полимера. Подход Аскадского предполагает аддитивность вкладов отдельных атомов мономерного звена в значение R [11, 12]. В исходном виде оба подхода пригодны для расчета R только высокомолекулярных полимеров, однако для олигомерных веществ, как указано авторами [12], необходимо учитывать вклад концевых фрагментов.

В настоящей работе мы количественно учитывали вклад неповторяющихся фрагментов макромолекул в значения мольной рефракции олигомеров. Для этого по инкрементам групповых [2] и атомных [11, 12] вкладов предварительно были рассчитаны величины $R_{\text{ДЛ}}$ звена и неповторяющихся фрагментов диановых ЭО и Лапроксилов. Соответствующие значения представлены в табл. 4.

Значения $R_{\text{ДЛ}}$ олигомеров с учетом вклада неповторяющихся фрагментов определяли в соответствии с выражением

$$R_{\text{ДЛ}} = \sum v_i (R_{\text{ДЛ}})_i, \quad (9)$$

где v_i – мольная доля в макромолекуле i -го фрагмента с вкладом $(R_{\text{ЛЛ}})_i$. Например, для диановых ЭО мольные доли звена, фрагмента бисфенила и концевой глицидиловой группы составляют соответственно $\frac{x}{x+1+2}$, $\frac{1}{x+1+2}$ и $\frac{2}{x+1+2}$, а для Лапроксидов мольные доли звена, фрагмента глицерина, концевой глицидиловой и концевой гидроксильной группы таковы: $\frac{x}{x+1+3}$, $\frac{1}{x+1+3}$, $\frac{f_3}{x+1+3}$ и $\frac{3-f_3}{x+1+3}$ (учитывая, что общая функциональность по эпоксидным и гидроксильным группам составляет 3.0).

Зависимости значений $R_{\text{ЛЛ}}$, рассчитанных в соответствии с данной методикой, от ММ диановых ЭО и Лапроксидов приведены на рис. 9. Эти кривые подобны зависимостям $n_D(M)$ с выходом на постоянное значение при $M \rightarrow \infty$. Как следует из табл. 4, значения $R_{\text{ЛЛ}}$ молекулярного звена и концевых фрагментов диановых ЭО сильно различаются, что обуславливает существенное влияние ММ на мольную рефракцию. В то же время значения $R_{\text{ЛЛ}}$ фрагментов структуры Лапроксидов сравнительно мало отличаются друг от друга, поэтому зависимость мольной рефракции от ММ менее выражена. Кроме того, разница между инкрементами $R_{\text{ЛЛ}}$, рассчитанными по методам Аскадского и Ван-Кревелена, минимальна, так что зависимости $R_{\text{ЛЛ}}(M)$, рассчитанные по этим данным, практически совпадают.

Особое значение при анализе зависимости $R_{\text{ЛЛ}}(M)$ для Лапроксидов имеет функциональность по концевым эпоксидным группам: с уменьшением f_3 наблюдается заметное снижение абсолютных значений $R_{\text{ЛЛ}}$, и более выраженное влияние M_n , при сохранении общей тенденции зависимости.

Величины $R_{\text{ЛЛ}}$, полученные по прямым экспериментальным данным, подчиняются теоретически рассчитанным закономерностям (рис. 9). С помощью этого соответствия можно приблизительно оценить ММ, что особенно существенно для олигомеров с неуставленными зависимостями $n_D(M_n)$. В силу того, что $R_{\text{ЛЛ}}$ включает в себя показатель M , для оценки ММ следует использовать удельную рефракцию $r_{\text{ЛЛ}} = R_{\text{ЛЛ}}/M$, для расчета которой по экспериментальным данным

ММ не требуется. Между теоретическими зависимостями $r_{\text{ЛЛ}}(ММ)$ и экспериментальными значениями $r_{\text{ЛЛ}}$ также наблюдается корреляция, которую можно применить для количественной оценки ММ.

На основании теоретически рассчитанных значений $R_{\text{ЛЛ}}$ индивидуальных ЭО мы предприняли попытку оценить $R_{\text{ЛЛ}}$ их бинарных смесей. Расчет проводили по описанной выше схеме с учетом мольной доли компонентов. Результаты приведены в табл. 3. Видно, что значения $R_{\text{ЛЛ}}$, определенные по результатам прямых измерений, хорошо соответствуют значениям $R_{\text{ЛЛ}}$, полученным по групповым и атомным вкладам.

Таким образом, введение понятия “приведенной” молекулярной массы звена ЭО, учитывающей вклад концевых фрагментов, позволяет не только количественно оценить изменение мольной рефракции, показателя преломления и плотности ЭО с молекулярной массой, но и, возможно, предсказать подобные зависимости для олигомеров не исследованной ранее структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974.
2. *Ван-Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
3. *Межиковский С.М.* Физикохимия реакционноспособных олигомеров: термодинамика, кинетика, структура. М.: Наука, 1998.
4. *Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е.* Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО “Пэйнт-Медиа”, 2006.
5. *Шмалый О.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1995.
6. *Чалых А.Е., Шмалый О.Н., Авгонов А.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 8. С. 1445.
7. *Хасбиуллин Р.Р.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2003.
8. *Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А.* Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984.
9. *Жаворонок Е.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001.
10. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.

11. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
12. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.

Refractometry of Dian and Aliphatic Epoxy Oligomers

E. S. Zhavoronok^a, E. F. Sotnikova^b, A. E. Chalykh^a, and P. G. Babaevskii^b

^a *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

^b *Russian State Aviation Technological University (MATI), ul. Orshanskaya 3, Moscow, 121552 Russia
e-mail: zhavoronok_elen@mail.ru*

Abstract—The refractometric characteristics of dian and aliphatic epoxy oligomers and their mixtures in a wide range of concentrations and temperatures have been investigated. It has been shown that the temperature dependences of the refractive indexes of the oligomers and their mixtures are straight lines. Upon mixing the oligomers, their volume remains unchanged. The molar refractions of individual oligomers and their mixtures are determined from experimental values of refractive indexes and densities and on the basis of calculations of atomic and group contributions using the concentrations of terminal fragments and the ratio of components. The effect of terminal fragments of the oligomers on the refractive index, density, and molar refraction was taken into account using the reduced molecular mass values. Methods for estimating the molecular mass of linear epoxy oligomers on the basis of their refractive indexes are suggested.

УДК 541.64:539.2

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИСТИРОЛА

© 2008 г. Ю. П. Гомза, В. В. Клепко, Ю. С. Липатов, Т. Т. Алексева,
Л. А. Сорочинская, С. Д. Несин, Н. В. Яровая

*Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 28.05.2007

Принята в печать 21.01.2008 г.

Методом ДСК и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследованы особенности формирования микрогетерогенной структуры последовательных полувзаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатых полиуретанов с различной ММ отрезков полимерных цепей между сшивками и линейного полистирола. Показано, что варьирование ММ отрезков полимерных цепей между узлами сшивки полиуретановой сетки влияет на образование линейного компонента полувзаимопроникающих полимерных сеток, что приводит к изменению структуры материала в широких пределах – от практически однофазной системы до двухфазной. Данные малоуглового рассеяния рентгеновских лучей указывают на симбатную зависимость степени сегрегации компонентов полувзаимопроникающих полимерных сеток и особенностей их микрогетерогенной структуры от величины внутрисеточного пространства. Установлено наличие двух иерархических уровней гетерогенности в сетках и проанализированы особенности каждого из уровней.

ВВЕДЕНИЕ

Всестороннее исследование взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) позволяет заключить, что формирование таких систем характеризуется суперпозицией двух процессов – химической кинетикой образования ВПС и физической кинетикой фазового разделения, начальные этапы которого происходят по механизму спинодального распада. Нарастание ММ линейных компонентов и формирование пространственной сетки химических связей способствует фиксации процессов микрофазового разделения на определенном уровне. В результате образуется термодинамически неравновесная система с неполным фазовым разделением. Неравновесная микрофазовая структура ВПС в целом может рассматриваться как микрогетерогенная структура, в которой отсутствует молекулярное смешение компонентов по всему объему, но в пределах каждой из выделившихся фаз заморозено состояние молекулярного смешения [1–5].

Одновременные ВПС, как показывают литературные данные [6–10], изучены всесторонне в отличие от ВПС, полученных последовательным способом, когда второй компонент полимеризуется в предварительно сформированной матрице.

В работах [11–13] исследованы последовательные полу-ВПС на основе сетчатых полиуретанов с различной молекулярной массой отрезков полимерных цепей между сшивками M_c , варьируемой за счет изменения ММ полиэфирного блока, и линейных полистирола и полибутилметакрилата. Изучена кинетика образования линейного полимера в полу-ВПС в зависимости от величины M_c полиуретановой сетки. Методом эксклюзионной хроматографии определены ММР для линейных полимеров, сформированных в составе полу-ВПС. Показана взаимосвязь между кинетикой образования линейных компонентов в условиях ограниченного пространства и их ММ [11]. Методом динамического механического анализа изучены вязкоупругие свойства этих же полимерных систем. Охарактеризованы изменения релаксационного поведения данных полу-ВПС и степени сегрегации компонентов в них при варьировании M_c

E-mail: att7@yandex.ru (Алексеева Татьяна Трофимовна).

Таблица 1. Состав и структурные характеристики ПУ сеток и полу-ВПС

Образец	Массовое соотношение ПУ и ПС	ρ , г/см ³	M_c	$\Phi_{ж}$	Φ_r	$\Phi_{ПС}$
ПУ-500	100 : 0	1.207	220	0.6	0.4	–
ПУ-1000	100 : 0	1.166	1170	0.43	0.57	–
ПУ-2000	100 : 0	1.040	5700	0.23	0.77	–
ПУ-500 : ПС	76 : 24	1.192	–	0.44	0.29	0.27
ПУ-1000 : ПС	52 : 48	1.220	–	0.21	0.28	0.51
ПУ-2000 : ПС	28 : 72	1.127	–	0.08	0.28	0.64

Примечание. $\rho_{ПС} = 1.050$ г/см³.

в полиуретановой составляющей. Ограничение внутрисеточного пространства для полимеризации мономера приводит к уменьшению степени сегрегации, т.е. к повышению вынужденной совместимости компонентов за счет увеличения топологических зацеплений как между растущими цепями полимеризующегося мономера, так и между этими цепями и цепями полимерной матрицы [12]. В работе [13] изучены процессы фазового разделения, происходящие в формирующихся полу-ВПС на начальной стадии полимеризации мономера, методом светорассеяния, который позволяет определить время начала фазового разделения и его скорость. Установлено, что микрофазовое разделение на начальной стадии в последовательных полу-ВПС происходит по спиновальному механизму.

Данная работа посвящена изучению структурных особенностей последовательных полу-ВПС на основе сетчатых полиуретанов с различной величиной M_c и линейного полистирола методами ДСК и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полу-ВПС получали последовательным способом. На первой стадии синтезировали сетчатый ПУ на основе полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) с $M = 500$ (ПУ-500), 1000 (ПУ-1000) или 2000 (ПУ-2000) и триизоцианатного аддукта (2,4-,2,6-толуиленидиизоцианата с соотношением изомеров 80 : 20 мас. % и триметилпропана в растворе бутилацетата) при 60°C до полного превращения функциональных групп (контролируемого ИК-спектроскопией). Концентрация катализатора (дибутиловодилаурат) составляла 1.4×10^{-4} моль/л.

Полученные ПУ-сетки вакуумировали до постоянной массы.

На второй стадии в ПУ-сетки вводили второй компонент. Введение осуществляли путем равновесного набухания сетки в мономере (стирол) с растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации ДАК и последующей полимеризацией при 60°C до полного завершения реакции (контролируемого ИК-спектроскопией). Концентрация инициатора составляла 5.0×10^{-2} моль/л.

Для характеристики исходных ПУ-сеток определяли M_c по методу Флори–Ренера [14]. Значения M_c , плотность образцов ПУ и полу-ВПС представлены в табл. 1. Также были рассчитаны объемные доли фрагментов полу-ВПС: жестких $\Phi_{ж}$ и гибких сегментов Φ_r ПУ-составляющей и линейного полимера $\Phi_{ПС}$ (табл. 1). Для расчетов использовали массовые доли компонентов и значения их макроскопической плотности [15].

Методом ДСК изучали релаксационные переходы в исходных сетчатых ПУ и последовательных полу-ВПС на их основе. Исследование проводили в интервале температур 133–503 К при скорости нагревания 2 град/мин. Параметры релаксационных переходов, по данным ДСК, представлены в табл. 2.

Структурно-морфологические особенности полу-ВПС исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей получали в вакуумной камере типа Кратки с использованием Си-излучения анода, монохроматизированного Ni-фильтром [15]. Съёмку проводили в режиме пошагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния 0.03°–4.0°, что соответствует величинам волнового вектора $q = 0.022\text{--}2.86$ нм⁻¹ ($q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, θ – половина угла

Таблица 2. Параметры релаксационных переходов для сетчатых ПУ и последовательных полу-ВПС на их основе

Образец	Массовое соотношение ПУ и ПС	T_c , К		ΔC_p , Дж/г град		T_c^* , К	w^{**}
		ПУ	ПС	ПУ	ПС		
ПУ-500	100 : 0	292	–	0.8	–	–	–
ПУ-1000	100 : 0	240	–	0.53	–	–	–
ПУ-2000	100 : 0	213	–	0.62	–	–	–
ПС	0 : 100	–	352	–	0.4	–	–
ПУ-500 : ПС	76 : 24	309	309	0.38		306	–
ПУ-1000 : ПС	52 : 48	262	363	0.24	0.24	280	0.26
ПУ-2000 : ПС	28 : 72	290	369	0.14	0.22	298	0.67

* Температура стеклования ПУ-фазы, рассчитанная по уравнению Фокса [18] для совместимых систем.

** Массовая доля ПС в ПУ-фазе.

рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения). Это обеспечивает возможность изучения микрогетерогенных образований с размером (которые определяются как $2\pi/q$) 2–380 нм. Предварительную обработку кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей проводили с привлечением программы FFSAXS [15, 16]. При этом использовали процедуры удаления фонового рассеяния камерой, нормирования рассеянной интенсивности до абсолютных единиц, введения коллимационной поправки, расчета среднего квадрата флуктуаций электронной плотности и трехмерных функций корреляции. Образцы для проведения рентгенографических экспериментов имели вид пленок толщиной около 0.8 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ДСК (табл. 2), полученные для исходных образцов ПУ-сеток при варьировании молекулярной массы ПОПГ (500, 1000, 2000), показывают, что наблюдается изменение величины инкремента теплоемкости (от 0.53 до 0.8 Дж/г град) олигоэфирного компонента ПУ-сетки при температуре стеклования. Значение последней с повышением молекулярной массы ПОПГ падает, что связано с увеличением молекулярной подвижности сегментов гибкоцепного фрагмента. Для чистого ПС характерен высокотемпературный скачок теплоемкости в области температуры стеклования (352 К), что соответствует литературным данным [17].

Полу-ВПС состава ПУ-500 : ПС при массовом соотношении компонентов 76 : 24 характеризуется одним релаксационным переходом. Данный

переход фиксируется в области, близкой к области перехода в ПУ-компоненте (309 К). Согласно работе [18], для полностью совместимых компонентов теоретически рассчитанная температура стеклования смеси или фазы может быть оценена из температур стеклования индивидуальных компонентов по уравнению Фокса:

$$1/T_{cm} = w_1/T_c^1 + w_2/T_c^2, \quad (1)$$

где T_{cm} – температура стеклования смеси или фазы; T_c^i – температура стеклования индивидуальных компонентов; w_i – массовая доля компонентов.

Как видно из табл. 2, теоретическое значение температуры стеклования для образца состава ПУ-500 : ПС (306 К) почти совпадает с экспериментальным значением (309 К), что указывает на практически полное смешение компонентов в данной системе. Поскольку теплофизические характеристики индивидуальных компонентов микрофазово-разделенной системы проявляются только при размерах микрообластей, превышающих 5–10 нм [19], проявление единственной температуры стеклования, совпадающей с рассчитанной по уравнению (1), свидетельствует о совместимости компонентов исследуемой системы на данном масштабном уровне.

Полу-ВПС на основе ПУ-1000 и ПУ-2000 при массовом соотношении ПУ-1000 : ПС = 52 : 48 и ПУ-2000 : ПС = 28 : 72 характеризуются двумя скачками теплоемкости и соответственно двумя значениями температуры стеклования, что указывает на двухфазность. Из табл. 2 следует, что с

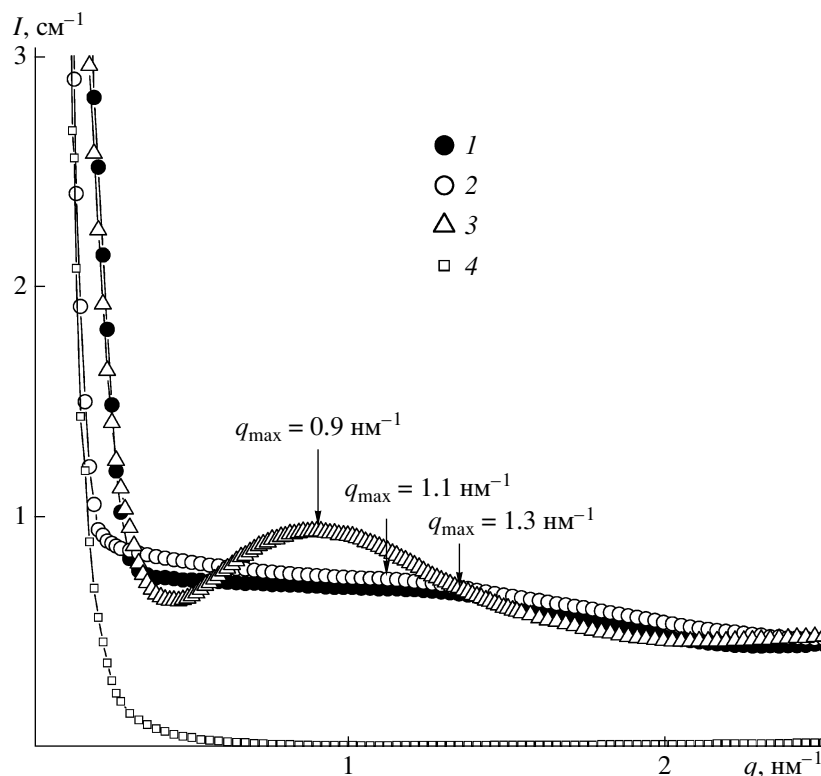


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния I от q для исходных полимеров ПУ-500 (1), ПУ-1000 (2), ПУ-2000 (3) и ПС (4). Здесь и на рис. 2 и 3 величина интенсивности приведена в относительной шкале.

увеличением содержания ПС в полу-ВПС от ПУ-1000 : ПС к ПУ-2000 : ПС резко повышается T_c ПУ-фазы относительно T_c исходных ПУ-сеток. Этот факт наряду с понижением величины инкремента теплоемкости свидетельствует о значительном обогащении ПУ-фазы полистиролом. При этом массовая доля ПС в ПУ-фазе для полу-ВПС ПУ-1000 : ПС, рассчитанная по уравнению Фокса, составляет 0.26, а для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС — 0.67 (табл. 2).

Анализируя результаты, полученные методом ДСК, приходим к выводу, что варьирование M_c сетки ПУ, имеющее следствием изменения уровней пространственных ограничений, влияет на формирование линейного компонента полу-ВПС и обеспечивает возможность целенаправленного регулирования структуры материала в достаточно широких пределах — от практически однофазной до двухфазной системы.

Для выявления особенностей микрофазовой структуры изученных полу-ВПС рассмотрим результаты, полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Кривые рассеяния образцов исходных полиуретанов на основе ПОПГ различной ММ и ПС представлены на рис. 1. Видно, что на кривой $I(q)$ для ПУ-2000 (рис. 1, кривая 3) проявляется четко выраженный интерференционный максимум при 0.9 нм^{-1} , который соответствует брэгговской периодичности около 7 нм . Наличие такого максимума обусловлено существованием характерного для многих трехмерных полиуретанов квазипериодического типа распределения областей микрофазового разделения, обогащенных жесткими или гибкоцепными фрагментами полиуретановой цепи [20]. Кривые малоуглового рассеяния для ПУ-500 и ПУ-1000 (рис. 1, кривые 1, 2) не содержат явно выраженных интерференционных эффектов, но проявляют в исследованной области волновых векторов рассеяния достаточно высокий уровень интенсивности и признаки слабо выраженных интерференционных эффектов (указаны стрелками). Вершины этих максимумов расположены около значений волнового вектора 1.3 и 1.1 нм^{-1} для ПУ-500 и ПУ-1000, что соответствует значениям пространственной периодичности областей микрофазового разделения около

Таблица 3. Параметры пиков малоуглового рассеяния

Образец	Массовое соотношение ПУ и ПС	Положение пика q_m , nm^{-1}	Периодичность пика $2\pi/q_m$, nm
ПУ-500	100 : 0	1.3	4.8
ПУ-1000	100 : 0	1.1	5.7
ПУ-2000	100 : 0	0.9	7.0
ПУ-500 : ПС	76 : 24	0.20	31
ПУ-1000 : ПС	52 : 48	0.18	35
ПУ-2000 : ПС	28 : 72	0.16	39

Примечание. Пики в ПУ-сетках и ВПС относятся к ПУ и ВПС соответственно.

4.8 и 5.7 nm (табл. 3). Кривая малоуглового рассеяния для ПС (рис. 1, кривая 4) характеризуется низким уровнем интенсивности рассеяния при отсутствии интерференционных эффектов.

Макроскопические характеристики сетчатых полиуретанов на основе ПОПГ различной ММ приведены в табл. 4. Значения электронной плотности получены с использованием макроскопической плотности и элементного состава соответствующих молекулярных фрагментов [15]. Величины среднего квадрата электронной плотности $\Delta\rho^2$ являются интегральной мерой малоуглового рассеяния гетерогенной системы [20]. В случае многокомпонентных систем интерес представляет сопоставление этой характеристики с теоретическими значениями среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\Delta\rho_{\text{теор}}^2$, которая рас-

считывается на основе электронных плотностей фаз $\rho_i^{\text{эл}}$ и их объемных долей φ_i .

Для двухкомпонентной системы (в нашем случае сегментированные полиуретаны)

$$\Delta\rho_{\text{теор}}^2 = \varphi_{\text{ж}}\varphi_{\text{Г}}(\rho_{\text{ж}}^{\text{эл}} - \rho_{\text{Г}}^{\text{эл}})^2 \quad (2)$$

Для трехкомпонентных полу-ВПС

$$\Delta\rho_{\text{теор}}^2 = \varphi_{\text{ж}}\varphi_{\text{Г}}(\rho_{\text{ж}}^{\text{эл}} - \rho_{\text{Г}}^{\text{эл}})^2 + \varphi_{\text{ж}}\varphi_{\text{ПС}}(\rho_{\text{ж}}^{\text{эл}} - \rho_{\text{ПС}}^{\text{эл}})^2 + \varphi_{\text{Г}}\varphi_{\text{ПС}}(\rho_{\text{Г}}^{\text{эл}} - \rho_{\text{ПС}}^{\text{эл}})^2 \quad (3)$$

Соотношение $\alpha = \Delta\rho_{\text{теор}}^2/\Delta\rho^2$ является мерой оценки степени сегрегации компонентов [20].

Из табл. 4 видно, что степень сегрегации исходных полиуретанов минимальна для полимера с наименьшей длиной гибкоцепного компонента (с наименьшей M_c) и повышается с увеличением M_c (табл. 1).

Кривые рассеяния исследованных полу-ВПС приведены в логарифмическом масштабе на рис. 2, где также представлены аддитивные профили рассеяния, вычисленные как взвешенная сумма вкладов исходных компонентов полу-ВПС (ПУ-500, ПУ-1000, ПУ-2000 и ПС) в предположении, что компоненты сохраняют свои индивидуальные структурные особенности. На теоретических профилях рассеяния, рассчитанных для всех исследованных полу-ВПС, проявляется дифракционный максимум, характерный для исходной

Таблица 4. Макроскопические характеристики сетчатых ПУ на основе ПОПГ разной ММ и полу-ВПС

Образец	$\varphi_{\text{ж}}$	Электронная плотность, $\text{эл}/\text{nm}^3$		$\Delta\rho^2$	$\Delta\rho_{\text{теор}}^2$	α
		жесткие сегменты	гибкие блоки			
ПУ-500	0.6	473	334	311	4637	0.07
ПУ-1000	0.43	473	334	461	4736	0.10
ПУ-2000	0.23	473	334	533	3422	0.16
ПС	–	340	340	–	–	–
ПУ-500 : ПС	–	–	–	456	4569	0.10
ПУ-1000 : ПС	–	–	–	407	3036	0.13
ПУ-2000 : ПС	–	–	–	342	1345	0.25

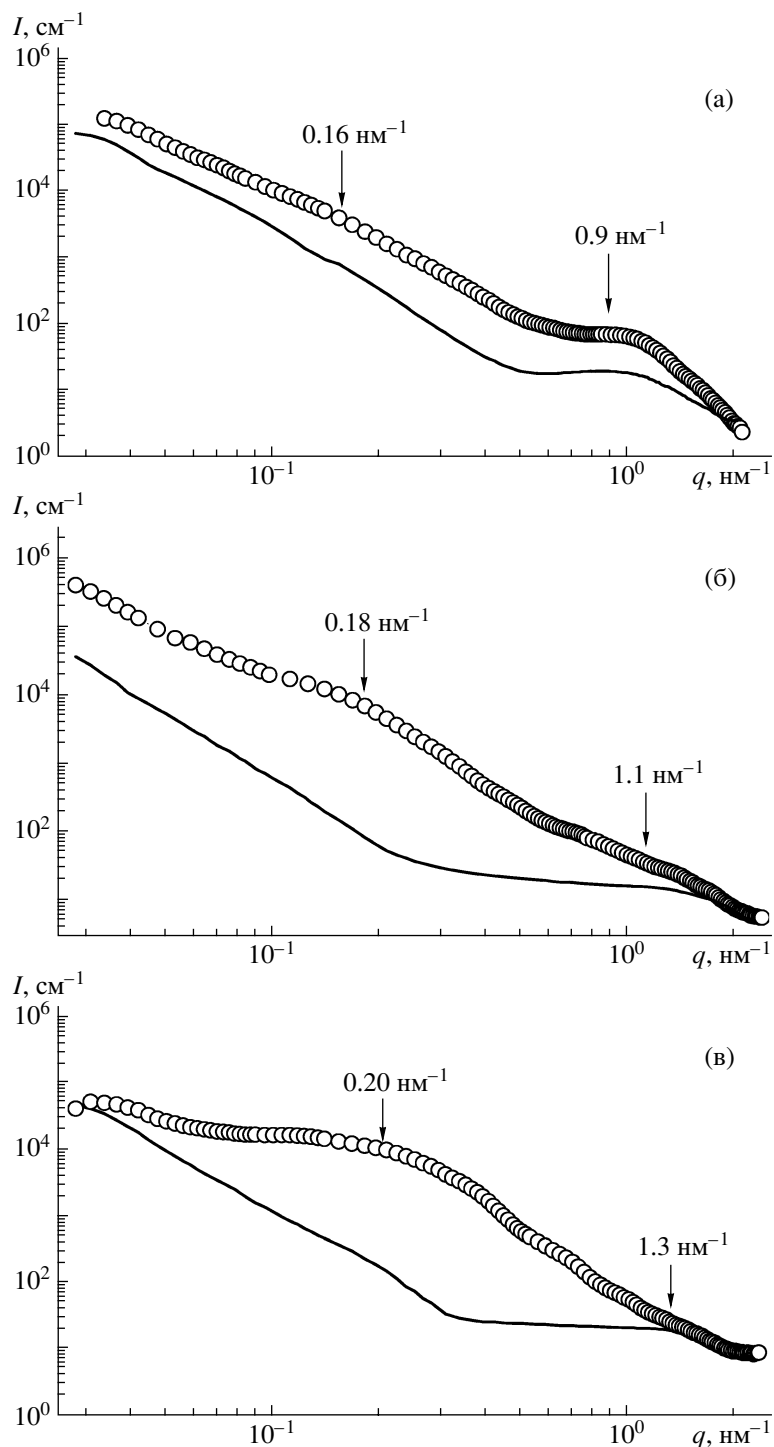


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния I от q в логарифмическом масштабе для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС (а), ПУ-1000 : ПС (б), ПУ-500 : ПС (в). Точки – экспериментальные значения, кривые – аддитивные профили рассеяния.

ПУ-составляющей. Его положение отмечено стрелками. Как следует из рисунка, на экспериментальных кривых рассеяния полу-ВПС в области ПУ-максимума наблюдаются признаки интерференционного эффекта. Данный максимум

достаточно явный для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС, едва заметный для ПУ-1000 : ПС и практически отсутствует для ПУ-500 : ПС. Это указывает на наличие в материале ПУ-1000 : ПС и ПУ-2000 : ПС микровключений, сохраняющих особенности

структуры исходного ПУ-компонента. Положения ПУ-пиков и соответствующая им периодичность приведены в табл. 3.

На рис. 2 видно, что уровень рассеяния для ПУ-500 : ПС, ПУ-1000 : ПС и ПУ-2000 : ПС значительно выше по сравнению с аддитивными величинами. Значения среднего квадрата флуктуации полу-ВПС также гораздо выше таковых для исходных полиуретанов. При этом существенно увеличивается степень сегрегации полу-ВПС. Следует отметить, что аддитивные профили рассеяния соответствуют гипотетической ситуации полного фазового распределения ПУ- и ПС-составляющих с образованием включений, которые превышают размеры зоны информации, использованной рентгеновской малоугловой камеры (около 100 нм) [15, 21]. Кроме того, значения $\Delta\rho_{\text{теор}}^2$ рассчитываются при допущении, что все фрагменты молекулярных цепей компонентов, т.е. жесткие и гибкие блоки ПУ и цепи ПС полностью сегрегируют в виде отдельных микрофазовых включений с размерами, меньшими зоны информации малоугловой камеры. В таком случае наблюдаемое превышение экспериментальными кривыми аддитивных свидетельствует о наличии дополнительной гетерогенности, связанной с выделением микровключений, обогащенных ПС, а небольшие значения степени сегрегации полу-ВПС указывают на тот факт, что объемная доля таких микровключений невелика и значительно большая часть материала формируется с более крупными областями, размеры которых превышают размер зоны информации.

На всех кривых (рис. 2) имеется слабо выраженный интерференционный максимум в области малых значений волнового вектора q . В табл. 3 приведены величины волнового вектора, соответствующие положениям этих максимумов и значения их характеристической длины. С увеличением M_c ПУ-составляющей интенсивность интерференционного максимума полу-ВПС понижается, а его положение смещается в сторону меньших значений волнового вектора. Очевидно, положение интерференционного максимума полу-ВПС соответствует значительно меньшим значениям волнового вектора, чем в случае исходного ПУ, который является более рассеивающим компонентом полу-ВПС. Таким образом, возникновение дополнительного максимума в полу-ВПС можно объяснить только появлением модулированных структур в результате спино-

дального распада на уровне индивидуальных компонентов полу-ВПС [22–25].

Природа наблюдаемого в области минимальных значений волнового вектора диффузионного вклада в кривые рассеяния полу-ВПС полностью еще не выяснена. Однако подобный характер угловой зависимости рассеяния свидетельствует о наличии достаточно больших (десятки нанометров) полидисперсных микрообластей, случайным образом распределенных в объеме материала. Их образование, вероятно, происходит в процессе последующего этапа микрофазового разделения, так называемого освальдового созревания [5].

Известно, что профили малоуглового рассеяния в случае характерных для ранних этапов спиноподального распада флуктуаций состава с достаточной степенью точности описываются уравнением Орнштейна–Цернике. При дальнейшем развитии процессов микрофазового разделения изменяется состав (содержание одного из компонентов) и увеличивается размер таких флуктуаций. Малоугловое рассеяние систем, которые находятся на этой стадии спиноподального распада, описывается с использованием выражения Дебая–Бике [26]. Следует заметить, что такая аппроксимация экспериментальных кривых рассеяния ВПС корректна только на участках, ограниченных со стороны меньших значений волнового вектора областью максимума ВПС, указанного на кривых рис. 2 стрелкой. С другой стороны, наличие интерференционного максимума ПУ-составляющей в области больших значений q на кривой для полу-ВПС на основе ПУ-2000 (рис. 2а) также не способствует адекватному моделированию этого участка. В последнем случае для подгонки использовали экспериментальный профиль рассеяния с вычетом ПУ-пика.

С учетом этого факта экспериментальные кривые рассеяния были аппроксимированы объединенным уравнением, учитывающим оба названных выше вклада:

$$I(q) = \frac{I_{OZ}(0)}{1 + q^2 \xi_{OZ}^2} + \frac{I_{DB}(0)}{(1 + q^2 \xi_{DB}^2)^2}, \quad (4)$$

где $I_{OZ}(0)$ и $I_{DB}(0)$ – интенсивности вкладов Орнштейна–Цернике и Дебая–Бике соответственно в рассеяние при $q = 0$, ξ_{OZ} и ξ_{DB} – корреляционная длина для различных областей гетерогенности.

Аппроксимация экспериментальных кривых состояла в следующем. На первом этапе на кри-

вой находили участок, который соответствует вкладу Орнштейна–Цернике в общую кривую. Для этого перестраивали угловую зависимость интенсивности в координатах $I^{-1}(q)$ от q^2 и анализировали кривую в области максимальных значений q на предмет наличия достаточно протяженного линейного участка. Если такой участок был, экспериментальные данные в его пределах интерполировали первым членом уравнения (4).

Следующим этапом было нахождение и вычитание вклада Дебая–Бике из экспериментальной кривой рассеяния. Полученную описанным выше способом кривую рассеяния $I'(q) = I(q) - I_{OZ}(q)$ перестраивали в виде $I'(q)^{-0.5}$ от q^2 . Затем еще раз повторяли описанную выше процедуру нахождения линейного участка и аппроксимировали его вторым членом уравнения (4). В результате был получен набор интенсивностей в нулевом угле рассеяния для различных вкладов $I_{OZ}(0)$, $I_{DB}(0)$ и соответствующих значений корреляционной длины ξ_{OZ} , ξ_{DB} . Результаты последовательной реализации такого подхода в рамках комбинированного уравнения (4) представлены на рис. 3 и в табл. 5.

Из этих данных видно, что кривые рассеяния (с учетом указанных ограничений) с достаточной степенью точности аппроксимируются объединенным уравнением (4). Наиболее важным является факт, что две кривые на рис. 3, которые соответствуют полу-ВПС на основе ПУ-1000 и ПУ-2000, характеризуются наличием вклада Орнштейна–Цернике. Это является прямым доказательством фиксации в микрогетерогенной структуре исследованных полу-ВПС небольшой доли мелкомасштабных флуктуаций концентрации компонентов, которые отвечают ранним этапам спиноподобного распада. В отличие от полу-ВПС на основе ПУ-1000 и ПУ-2000, профиль рассеяния полу-ВПС на основе ПУ-500 характеризуется преобладанием вклада Дебая–Бике (рис. 3в). Для наиболее адекватного описания хвоста такой кривой был формально использован первый член уравнения (4), представляющий вклад Орнштейна–Цернике, но значения соответствующих ему параметров являются некорректными и не представлены в табл. 5.

Для дальнейшего анализа микрогетерогенной структуры исследованных полу-ВПС необходимо рассмотреть особенности фрагментов молекулярных цепей, принимающих участие в формировании микрофазово-разделенной структуры материалов. В данном случае это жесткоцепные

Таблица 5. Параметры интенсивности рассеяния, полученные для полу-ВПС в рамках объединенной теории Орнштейна–Цернике и Дебая–Бике

Образец	$I_{OZ}(0)$, отн. ед.	ξ_{OZ} , нм	$I_{DB}(0)$, отн. ед.	ξ_{DB} , нм
ПУ-500 : ПС	–	–	220	4.6
ПУ-1000 : ПС	0.7	0.75	600	8.0
ПУ-2000 : ПС	1.35	0.96	600	9.5

участки полиуретановой цепи, представляющие собой три фрагмента толуилдендиизоцианата, соединенные между собой триметилпропаном, гибкоцепные участки полиуретановой цепи, состоящие из полиоксипропиленгликолевых фрагментов, и линейные молекулы полистирола. В табл. 4 приведены значения электронной плотности указанных фрагментов, которые рассчитаны на основе элементного состава с учетом макроскопических значений плотности и соответственно равны 473 (для жесткого блока ПУ), 334 (для гибкого блока ПУ) и 340 эл/нм³ (для ПС). Как было отмечено ранее, уровень малоуглового рассеяния микрофазово-разделенной структуры определяется главным образом квадратом разности значений электронной плотности микровключений и матрицы. Для исследуемых полу-ВПС соответствующие значения для ПС и гибкоцепных фрагментов ПУ-составляющей достаточно близки.

Исследования методом светорассеяния полимеризации мономера стирола в набухшей ПУ-сетке показали совместимость мономера с исходной сеткой. Гомогенное распределение фрагментов исследованных полу-ВПС сохраняется от начала полимеризации линейного компонента до 48 мин для полимерной системы ПУ-1000 : ПС, достигающей при этом степени превращения $\alpha = 0.046$, и до 145 мин для ПУ-2000 : ПС, достигающей степени превращения $\alpha = 0.11$ [13]. Поэтому невысокие значения степени сегрегации компонентов в полу-ВПС, зарегистрированные с использованием малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (табл. 4), можно трактовать как результат фиксации такого гомогенного распределения и в сформированных полу-ВПС. Так как микрообласти с наименьшими размерами (около 10 нм) (табл. 5), которые соответствуют первым этапам спиноподобного распада, соизмеримы с контурными размерами жесткоцепного фрагмента, вероятно, они могут представлять собой кластеры, состоящие из небольшого количества жесткоцепных фрагментов ПУ. Следующий этап

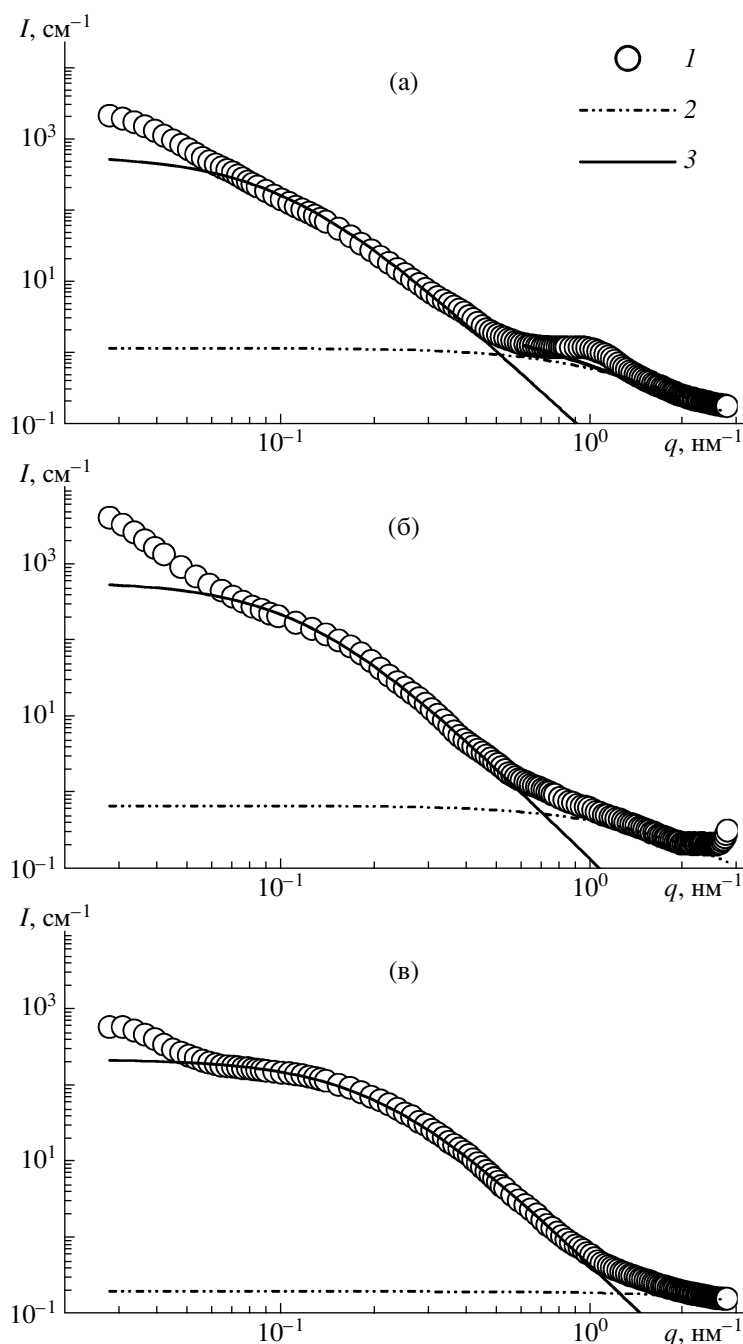


Рис. 3. Экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния I от q в логарифмических координатах (I) и модельные кривые, построенные по объединенной теории Орнштейна–Цернике (2) и Дебая–Бике (3), для полу-ВПС ПУ-2000 : ПС (а), ПУ-1000 : ПС (б) и ПУ-500 : ПС (в).

спинодального распада характеризуется проявлением более крупных микрообластей. Размеры включений такого типа для ПУ-1000 : ПС и ПУ-2000 : ПС можно оценить из результатов моделирования кривых малоуглового рассеяния уравнением (4), которые представлены в табл. 5; они составляют от 7.5 до 9.5 нм. Дальнейшие этапы микрофазового разделения увеличивают раз-

мер и полидисперсность таких микрообластей, что подтверждается наличием на кривых рассеяния рис. 3 достаточно интенсивного диффузного вклада в области минимальных значений волнового вектора.

При увеличении M_c ПУ-составляющей (полу-ВПС состава ПУ-2000 : ПС) на кривой рассеяния

(рис. 3а) проявляется интерференционный максимум. Следовательно, в данном материале гибкоцепные фрагменты ПУ-составляющей выделяются в виде включений, сохраняющих особенности микрофазово-разделенной ламелярной структуры исходного ПУ. Как показано в работе [21], для проявления дифракционного пика на кривой рассеяния исследуемый материал должен характеризоваться наличием областей с пространственно-упорядоченным распределением рассеивающих элементов, протяженность которых не может быть меньше трех–четырёх значений периодичности, рассчитанной из положения вершины соответствующего пика. Следовательно, их размеры не могут быть меньше ~20 нм.

Приведенные выше рассуждения относятся к описанию особенностей гетерогенной структуры на масштабном уровне от 1 до 100 нм, что соответствует размерам зоны информации рентгеновской камеры [21].

Рентгеноструктурные исследования последовательных полу-ВПС позволили установить следующие особенности образования микрофазово-разделенной структуры из однофазной исходной системы, которая представляет собой набухший в стироле ПУ. Увеличение молекулярной массы ПС в процессе полимеризации стирола переводит систему в область неравновесного состояния, в которой начинаются процессы спиноподобного распада. При этом выделяются микрообласти с размером около 1 нм, которые, вероятно, состоят из небольшого количества жестких фрагментов ПУ-цепи. На дальнейших этапах формирования полу-ВПС размеры таких микрообластей увеличиваются до 5–10 нм, впоследствии на их основе образуются более крупные (порядка десятков нанометров) полидисперсные включения, обогащенные одним из компонентов. В зависимости от внутрисеточного пространства (M_c ПУ-сетки) и соотношения исходных компонентов процессы микрофазового разделения фиксируются на разных стадиях, что и определяет особенности структуры и свойства полученного материала.

При этом исследованные образцы полу-ВПС состоят из микрообластей двух основных типов. Первый тип – микрообласти, которые сохраняют особенности микрофазово-разделенной структуры ПУ, а второй тип – домены, обогащенные ПС. Размеры микрообластей ПУ, согласно оценочным расчетам, составляют ~20 нм. Эти микрообласти распределены в матрице, которая сама яв-

ляется микрогетерогенной, поскольку состоит из проходных ПУ-цепей, связывающих соседние микрообласти ПУ, и из доменов, обогащенных линейным компонентом – ПС. Размеры таких доменов, оцененные по аппроксимации кривых рассеяния вкладом Дебая–Бике, равны 4.6–9.5 нм.

Следовательно, полученные результаты показывают, что процесс полимеризации стирола в условиях пространства, ограниченного размером M_c , приводит к формированию полу-ВПС, представляющих собой двухфазные полимерные системы с различными уровнями гетерогенности. Для системы ПУ-500 : ПС, имеющей наибольшую плотность сшивки (наименьшее M_c), наблюдается один релаксационный переход, что свидетельствует о совместимости компонентов на данном масштабном уровне по данным ДСК. С увеличением величины внутрисеточного пространства (M_c ПУ-сетки) проявляются два релаксационных перехода для образцов ПУ-1000 : ПС и ПУ-2000 : ПС, что связано как с соотношением компонентов полу-ВПС, так и с особенностями кинетики образования ПС в ограниченном внутрисеточном пространстве [11].

Данные малоуглового рассеяния рентгеновских лучей указывают на симбатную зависимость степени сегрегации компонентов исследуемых полу-ВПС и особенностей их микрогетерогенной структуры от величины внутрисеточного пространства, что согласуется с результатами исследования аналогичных полу-ВПС методом динамического механического анализа [12]. Установлено наличие двух иерархических уровней гетерогенности в полу-ВПС и проанализированы свойства каждого из уровней. Первый уровень представляет собой зафиксированные на ранних стадиях спиноподобного распада флуктуации концентрации с размером около 1 нм. Второй уровень гетерогенности соответствует более поздним этапам микрофазового разделения и характеризуется выделением микровключений практически чистого ПУ и доменов ПС, в которые внедрены проходные цепи ПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
2. *Sperling L.H.* Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York; London: Plenum Press, 1981.

3. *Sperling L.H.* // *Advances in Interpenetrating Polymer Networks* / Ed. by D. Klemplner, K. Frisch. Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1994. V. 4. P. 1.
4. *Lipatov Y.S.* // *Advances in Interpenetrating Polymer Networks* / Ed. by K. Frisch, D. Klemplner. Lancaster: Technomic Publ., 1989. V. 1. P. 261.
5. *Лунатов Ю.С., Шилов В.В.* // *Успехи химии*. 1984. Т. 53. № 7. С. 1197.
6. *Lipatov Y.S.* *Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks*. Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
7. *Hurstston D.J., Zarandouz M.* // *Advance in Interpenetrating Polymer Networks*/Ed. by D. Klemplner, K. Frisch. Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1994. V. 2. P. 101.
8. *Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T.* // *IPNs Around the World. Science and Engineering* / Ed. by E.S. Kim, L.H. Sperling New York: Wiley, 1997. P. 75.
9. *Alekseeva T.T., Lipatov Y.S., Babkina N.V., Grishchuk S.I., Yarovya N.V.* // *Polymer*. 2005. V. 46. № 2. P. 419.
10. *Widmaier J.M., Meyer G.C.* // *Advances in Interpenetrating Polymer Networks* / Ed. by D. Klemplner, K. Frisch. Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1989. V. 1. P. 155.
11. *Алексеева Т.Т., Лунатов Ю.С., Протасеня Л.А., Дударенко Г.В., Грищук С.И.* // *Вопросы химии и хим. технологии*. 2006. № 6. С. 108.
12. *Бабкина Н.В., Лунатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Сорочинская Л.А., Дацюк Ю.И.* // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 7. С. 1231.
13. *Игнатова Т.Д., Лунатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Сорочинская Л.А.* // *Докл. НАН Украины*. 2007. № 11. С. 135.
14. *Conway B.E., Tong S.C.* // *J. Polym. Sci.* 1960. V. 46. № 147. P. 113.
15. *Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е.* *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*. Киев: Наукова думка, 1982.
16. *Vonk C.G.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1975. V. 8. № 2. P. 340.
17. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Л.: Химия, 1990.
18. *Fox T.G.* // *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956. V. 1. № 2. P. 123.
19. *Couchman P.R., Karasz F.E.* // *Macromolecules*. 1978. V. 11. № 1. P. 117.
20. *Bonatr R., Muller E.H.* // *J. Macromol. Sci. B*. 1974. V. 10. № 1. P. 177.
21. *Hosemann R., Bagchi S.N.* *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Amsterdam: North Holland. Co, 1962.
22. *Tran-Cong Q., Nagaki T., Nakagawa T., Yano O., Soen T.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 6. P. 2720.
23. *Tamai T., Iwagawa A., Tran-Cong Q.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 25. P. 7486.
24. *Imagawa A., Tran-Cong Q.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 8388.
25. *Harada A., Tran-Cong Q.* // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 6. P. 1643.
26. *Debye P., Bueche A.M.* // *J. Appl. Phys.* 1949. V. 20. № 6. P. 518.

Sequential Semi-Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polystyrene

**Yu. P. Gomza, V. V. Klepko, Yu. S. Lipatov, T. T. Alekseeva,
L. A. Sorochinskaya, S. D. Nesin, and N. V. Yarovaya**

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine
e-mail: att7@yandex.ru*

Abstract—The formation of microheterogeneous sequential semi-interpenetrating polymer networks based on network polyurethanes with different molecular masses of chain segments between crosslinks and a linear polystyrene has been studied by DSC and small-angle X-ray scattering. It has been shown that variation in the molecular mass of polymer segments between polyurethane network junctions affects the formation of the linear component of semi-interpenetrating polymer networks. As a result, the material structure may change in a wide range from a nearly single-phase system to a two-phase one. SAXS measurements indicate that there is a cymbate dependence between the degree of segregation of components of sequential semi-interpenetrating polymer networks and their microheterogeneous structure on the internetwork space. Two hierarchical heterogeneity levels are found to exist in polymer networks, and the features of each of these levels are analyzed.

УДК 541.64:547.321

СТРОЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА¹

© 2008 г. В. М. Бузник*, Л. Н. Игнатьева**, Т. А. Кайдалова**,
И. П. Ким***, Д. П. Кирюхин***, В. Г. Курявый**,
Н. Н. Савченко**, А. Б. Слободюк**

*Институт физико-химических проблем керамических материалов
Российской академии наук
119361 Москва, ул. Озерная, 48

**Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, 159

***Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 20.08.2007 г.

Принята в печать 13.02.2008 г.

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии исследовано молекулярное и морфологическое строение фторполимерного продукта, полученного осаждением на подложку раствора теломеров тетрафторэтилена в ацетоне. Основной элемент, формирующий образец, имеет молекулярное строение, близкое к строению ПТФЭ, но составлен из более коротких цепей с концевыми группами $\text{CH}_3\text{-C=O-CH}_2$. Супрамолекулярное строение образца отличается от ПТФЭ характером разупорядоченности и более низкой степенью кристалличности. Покрытие из раствора теломеров тетрафторэтилена носит островной характер с сильным перекрыванием областей.

ВВЕДЕНИЕ

ПТФЭ обладает рядом свойств, определяющих его широкое практическое применение [1, 2]. Однако современные технологии диктуют необходимость получения новых форм фторполимеров, свободных от таких недостатков базового полимера, как трудности при переработке, слабая адгезия, нерастворимость, сложность нанесения тонких покрытий на поверхности. Эти недостатки отчасти связаны с высокой молекулярной массой ПТФЭ, поэтому определенное внимание уделяется получению низкомолекулярных фторсодержащих полимеров. Один из возможных способов получения низкомолекулярного ПТФЭ – использование растворов теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне, синтез которых осу-

ществляется с помощью радиационно-химического инициирования [3]. В работах [3, 4] обнаружено, что в составе растворов имеются разнообразные фторсодержащие молекулы, возникающие вследствие полимеризации ТФЭ и рекомбинации радикалов, индуцированных γ -излучением ^{60}Co . При испарении ацетона из раствора образуется порошкообразный остаток фторполимерной природы.

Многочисленные исследования [5] показали, что строение фторполимеров, следовательно, и их свойства существенно зависят от технологии, термической предыстории и способа получения материала. В свете сказанного представляется необходимым изучение строения фторполимерных материалов и покрытий, полученных с помощью растворов теломеров ТФЭ. Дополнительным стимулом исследований является сложный состав фторсодержащих молекул, образующихся в растворе, что может привести к фторполимерным образованиям с самым разным молекулярным и супрамолекулярным строением.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук в рамках программ Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”, “Поддержка инноваций и разработок 2007”, гранта РФФИ № 06-03-32185а и гранта ДВО РАН № 06-1-П8-008.

E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru (Игнатьева Лидия Николаевна).

В настоящей работе методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа и АСМ исследовано строение продуктов, полученных при высыхании теломерных растворов ПФЭ в ацетоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы теломеров ПФЭ получали по методике [3]. Установлено [3, 4], что в растворах имеются фторуглеродные молекулярные образования, включая структуры, имеющие брутто-формулу: $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$, где R_1 и R_2 – H, CH_3 или CH_2COCH_3 , $COCH_3$, а $n = 5-6$ [3].

ИК-спектры поглощения регистрировали при комнатной температуре на спектрометре "EQUINOX 55S" в области $4000-350\text{ см}^{-1}$ с ошибкой не более 0.5 см^{-1} . Образцы в виде капли раствора наносили на подложки из KBr или кремния. Растворы высыхали на воздухе, образуя на подложке тонкую пленку. Ацетон и раствор теломеров в ацетоне находились между двумя окнами из KBr. ИК-спектры поглощения пленок теломера на подложках из KBr и кремния идентичны.

Спектры ЯМР ^{19}F и ЯМР 1H порошка фторсодержащих полимеров записывали на импульсном ЯМР-спектрометре AV-300 на частотах 282 и 300 МГц при комнатной температуре. Химические сдвиги измеряли относительно эталона (жидкого C_6F_6) с ошибкой не более 1 м.д. Исследуемый порошкообразный продукт получали высушиванием при комнатной температуре раствора теломера на поверхности стеклянной пластины и последующим механическим снятием. Этот же образец использовали для рентгенографических измерений.

Исследование порошка фторсодержащего полимера методом рентгенофазового анализа провели на автоматическом дифрактометре "D-8 ADVANCE" в $CuK\alpha$ -излучении. Рентгенограммы обрабатывали с помощью программ EVA и TOPAS-2-1. Значения пиков, характерных для кристаллических фаз ПФЭ, брали из базы порошковых данных PDF-2.

АСМ-исследования проводили на атомно-силовом микроскопе ЗАО NT-MDT. Изучали покрытие, образовавшееся на поверхности кремниевой пластинки после высыхания ацетонового раствора теломеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности молекулярного строения ПФЭ и материалов на его основе достаточно полно изучены методом ИК-спектроскопии [5, 6]. Спектр исследованного образца представлен на рис. 1; там же для сравнения приведен спектр ацетона. Из сопоставления спектров следует, что в составе продукта имеются молекулярные группы, характерные для ПФЭ, а также другие образования, на наличие которых указывают дополнительные полосы, отсутствующие в ИК-спектре ПФЭ. Наиболее интенсивными и характеристичными в спектре являются полосы, относящиеся к валентным колебаниям ν_{C-F} групп CF_2 (1211 и 1154 см^{-1}) и колебанию ν_{C-C} , проявляющемуся в виде перегиба при $\sim 1233\text{ см}^{-1}$. В низкочастотной области наблюдали полосы при 640 , 625 , 555 и 516 см^{-1} , соответствующие веерным, деформационным и маятниковым колебаниям групп CF_2 соответственно. Считается [6, 7], что полоса при 640 см^{-1} связана с наличием в структуре ПФЭ регулярной спирали, а появление полосы при 625 см^{-1} свидетельствует о наличии дефектов, обусловленных переходами фторуглеродной макромолекулы от лево- к правовращающимся спиральям. Квантово-химические расчеты [8] показали, что скручивание в спираль цепочки из группировок CF_2 происходит при наличии в цепи более пяти звеньев CF_2 .

Присутствие в ИК-спектре исследуемого продукта полос, характерных для ПФЭ, указывает на сходство их молекулярных структур, в частности, дает основание полагать, что молекулярная структура фторполимера в определенной степени схожа со структурой спирали из фрагментов CF_2 .

Присутствие в спектре ПФЭ полосы в области 514 см^{-1} обычно связывают с наличием кристаллической фазы, а полосы, располагающиеся в области $700-900\text{ см}^{-1}$, используют для оценки содержания аморфной фазы в полимере [6]. Полоса при 516 см^{-1} хорошо заметна в ИК-спектре образца, что может отражать присутствие кристаллической фазы. Как видно (рис. 1), в ИК-спектре образца присутствует широкая бесструктурная полоса в области 800 см^{-1} , которая может быть связана с наличием аморфно-неупорядоченной фазы. Сравнение ее формы с полосами в области $900-700\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах других материалов, полученных на основе ПФЭ [9-11], обна-

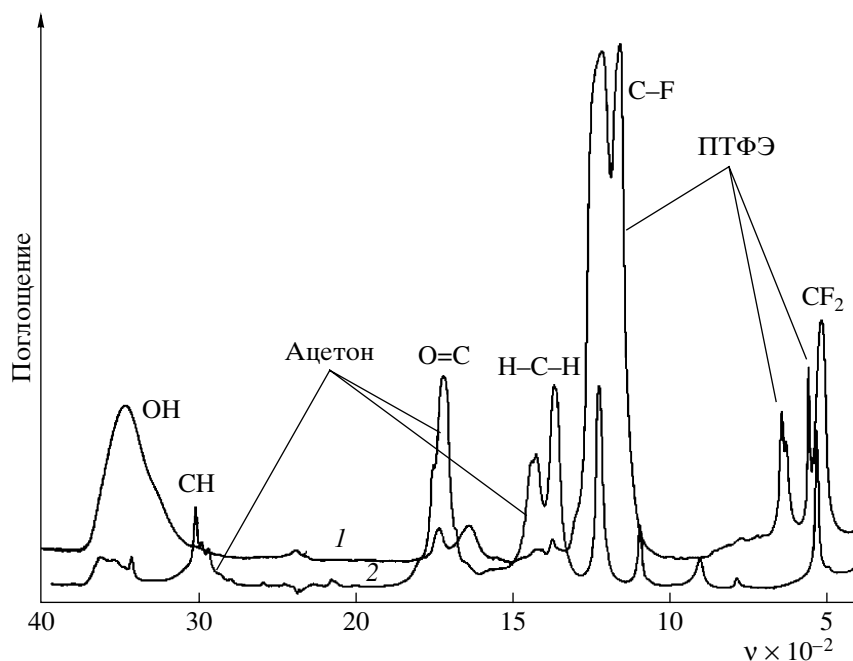


Рис. 1. ИК-спектры поглощения порошка исследуемого теломерного продукта (1) и ацетона (2).

руживает различие между ними как по форме, так и по соотношению интенсивности полос, соответствующих кристаллической (514 см^{-1}) и аморфной ($900\text{--}700\text{ см}^{-1}$) фазам. Для исследуемого продукта соотношение интенсивностей полос составляет 10, для промышленного образца Фторопласт-4 и для образца торговой марки ФОРУМ, полученного из газообразных продуктов термического разложения ПТФЭ, равно 18 [9–11]. Таким образом, полученный результат указывает на большую долю неупорядоченной фазы в исследуемом теломерном образце по сравнению с другими формами ПТФЭ.

Помимо обсуждавшихся полос, в ИК-спектре исследуемого образца просматриваются полосы при 1734 , 1412 и 1367 см^{-1} (рис. 1). На первый взгляд они характерны для сигнала от молекулярных групп ацетона. Однако внимательное сравнение показывает, что полосы смещены, в ИК-спектре ацетона значения частот соответствующих полос составляют 1715 см^{-1} для группы $\text{C}=\text{O}$ и 1427 , 1364 см^{-1} для группы CH_3 . Выявленное смещение свидетельствует о том, что полосы, скорее всего, не связаны с присутствием остатков растворителя, а относятся к фрагментам молекул ацетона, встроенным в состав более крупных молекул, в частности, как концевые группы, замыкающие фторуглеродные цепочки. Тот факт, что

интенсивность этих полос достаточна для экспериментального наблюдения, указывает на значительное количество концевых групп и может косвенно отображать небольшую длину молекулярных CF_2 -цепочек. Концевыми группами цепей предположительно являются фрагменты $\text{CH}_2\text{--C}=\text{O--CH}_3$. Полосы при 3468 и 1630 см^{-1} , наблюдаемые в спектре образца при комнатной температуре, относятся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Они полностью исчезают при прогревании образца при $50\text{--}100^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ^{19}F исследуемого образца, снятый при комнатной температуре, показан на рис. 2. Он представлен несимметричным синглетом, который по форме линии, величине хим. сдвига (42 м.д. , относительно сигнала эталонного гексафторбензола) и второму моменту ($22 \pm 2\text{ Гс}^2$) совпадает с параметрами спектра ЯМР ^{19}F ПТФЭ, для сравнения приведенного на рисунке. Асимметрия синглета связана с анизотропией хим. сдвига ядер фтора в группировках CF_2 . Очевидно, что, судя по данным ЯМР ^{19}F , фторуглеродные образования в исследуемом образце имеют строение, аналогичное строению макромолекул ПТФЭ, а именно, цепочки из группировок CF_2 . Наличие атомов фтора, входящих в другие молекулярные группировки, выразилось бы в появлении дополнительных линий. Так, на рис. 2 приведен спектр порош-

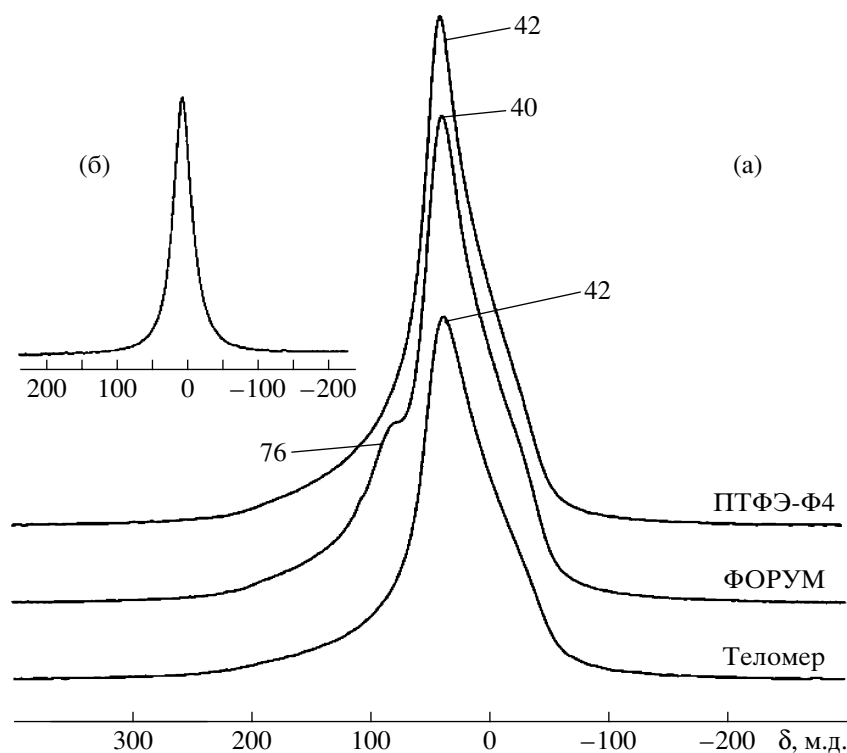


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{19}F образцов ПТФЭ марки Фторопласт-4, ФОРУМ и исследуемого теломерного продукта (а), а также спектр ЯМР ^1H исследуемого теломерного продукта (б).

ка ультрадисперсного ПТФЭ марки ФОРУМ, в котором имеется линия с хим. сдвигом 76 м.д., относящаяся к сигналу атомов фтора концевых группировок CF_3 и $\text{CF}=\text{CF}_2$ в короткоцепочечных макромолекулах [12]. Отсутствие в спектре короткоцепочечных молекул исследуемого образца дополнительной линии свидетельствует о том, что концевые группы не содержат атомов фтора, и ими являются фрагменты $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$. Сказанное подтверждает наблюдаемый сигнал ЯМР ^1H в исследуемом образце (рис. 2б).

Информацию о характере упорядочения макромолекул исследуемого продукта можно получить из рентгеновских дифрактограмм порошка. Интерпретация рентгенограмм фторполимеров непростая [13, 14]: их вид сильно зависит от технологии и предыстории образцов. Однако на дифрактограммах ПТФЭ во всех случаях наблюдается интенсивный пик для значения $2\theta = 18^\circ$ и диффузное гало в области $30^\circ-50^\circ$. В образцах с высокой степенью кристалличности присутствуют и другие узкие кристаллические пики, отсутствующие в материале с заметным содержанием аморфной фазы. Наличие гало на дифрактограмме ПТФЭ связано с особыми формами разупоря-

дочения макромолекул, отличными по топологии от аморфных и кристаллических фаз в других полимерах [14]. На рентгенограмме порошка (рис. 3) видны отмеченный пик ($2\theta = 18^\circ$) и гало. Другие пики, характерные для кристаллического ПТФЭ (отмечены точками), практически теряются в шумах, что отражает невысокое содержание кристаллической фазы. Следует отметить, что в образце соотношение интенсивностей основного пика и гало существенно меньше, чем в промышленном ПТФЭ и в продукте ФОРУМ, что также свидетельствует в пользу большего топологического разупорядочения в исследуемом образце. В области углов $2\theta = 9^\circ$ и $12^\circ-26^\circ$ наблюдаются диффузные пики, по-видимому, обусловленные наличием аморфной фазы с иным нарушением топологического порядка, чем в фазах, связанных с гало в области $30^\circ-50^\circ$.

Представляется интересным исследование морфологического строения фторполимерного продукта, образуемого на поверхности при высыхании теломерного раствора. Такие исследования проведены с помощью атомно-силовой микроскопии: изучали покрытие, образовавшееся на кремниевой пластине. Микрофотографии удобно

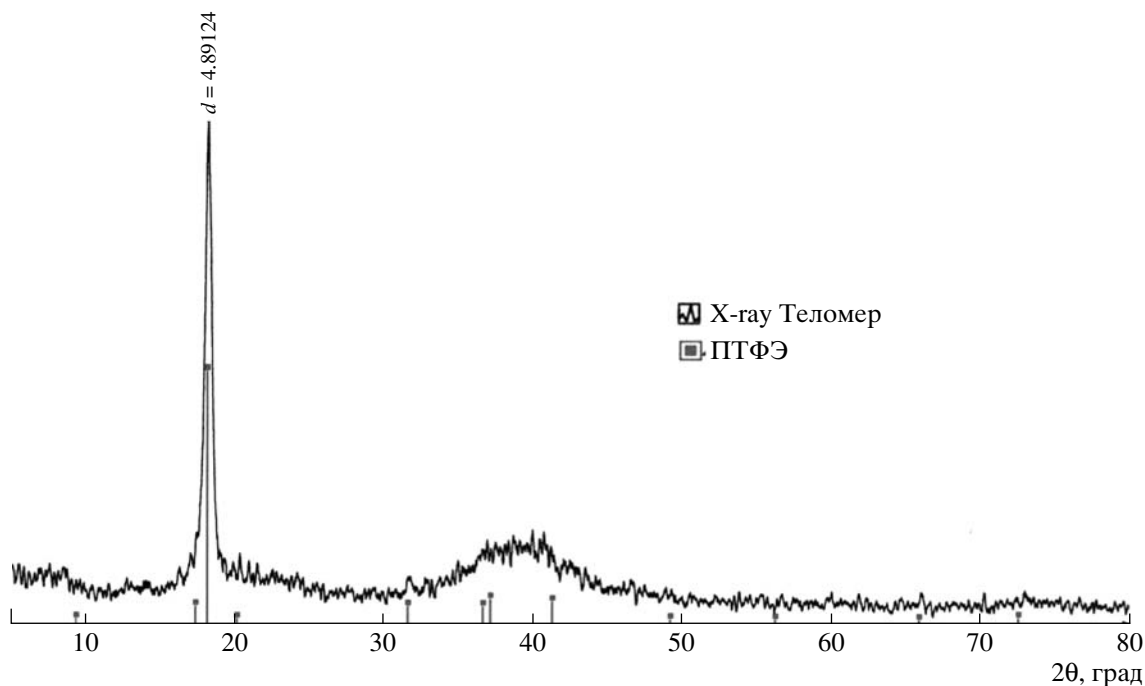


Рис. 3. Дифрактограмма порошкообразного продукта, полученного после высыхания теломерного раствора ТФЭ в ацетоне. Точками обозначены положения кристаллических рефлексов для ПТФЭ, взятые из баз данных PDF-2.

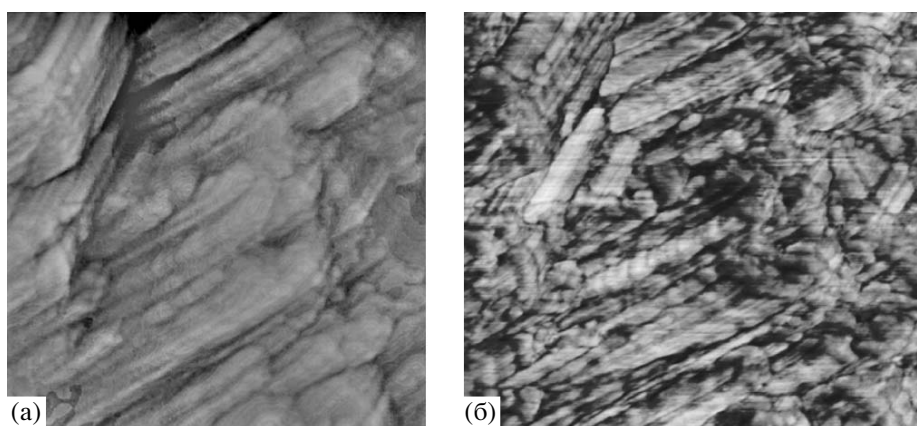


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности Фторопласт-4: а – амплитудное представление, б – фазовое представление. Размер 4.1×4.1 мкм.

анализировать, сопоставляя их с АСМ-образцами, полученными для пластин промышленного ПТФЭ марки Фторопласт-4 (рис. 4). Образец ПТФЭ составлен из стопок пластинок. Ребра пластинок выходят на поверхность в виде упаковок протяженных ламелярных структур, что видно на снимке с фазовым представлением. Ламели упакованы между собой параллельно. То же характерно для кристаллических фторполимеров.

Общая морфологическая картина исследуемого теломерного образца иная (рис. 5). Поверхность покрытия представляется блочными частицами нерегулярной формы и существенно различающихся по размерам (от 100 до 1500 нм). Такая морфология в большей степени характерна для разупорядоченных (аморфных) фторполимеров.

Покрытие не является сплошным, на что указывает присутствие темных, непокрытых обла-

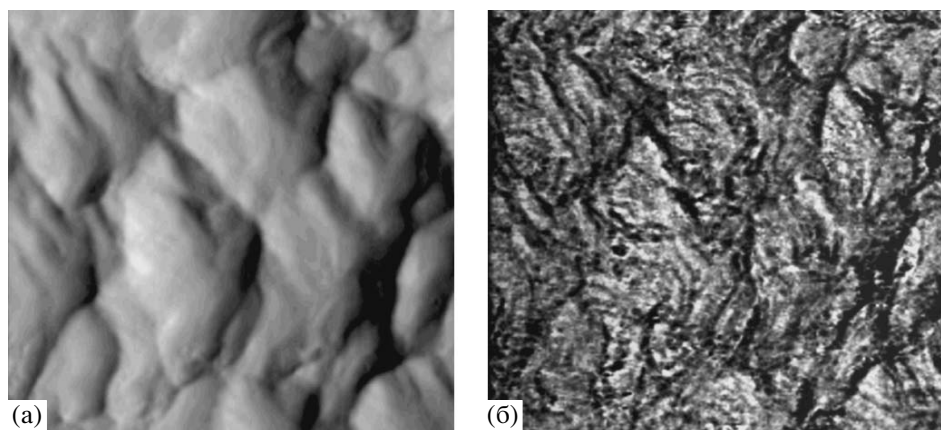


Рис. 5. АСМ-изображения теломерного покрытия на кремниевой пластинке: а – амплитудное представление, б – фазовое представление. Размер 4.1×4.1 мкм.

стей на фотографии в амплитудном представлении (рис. 5а). В то же время на фазовом изображении (рис. 5б) видны элементы ламелярного строения. В некоторых местах на частицах просматривается практически параллельная упаковка ламелей в подобие стопок. Это может быть выход на поверхность ребер стопок пластинок, но, возможно, и единичных, взаимно ориентированных вдоль некоторого одного направления волокнистых структур. Хотя в теломерном покрытии ребра стопок не вытянуты строго вдоль некоторого направления в явном виде, как во Фторопласте-4, можно предположить, что в образце имеются элементы кристаллического упорядочения, характерные для ПТФЭ. Последнее может быть связано с малым размером микрокристаллических областей в исследуемом образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа и АСМ проведено исследование молекулярного и морфологического строения фторполимерного продукта, полученного осаждением на подложку раствора теломеров ТФЭ в ацетоне. Основной элемент, формирующий образец, имеет молекулярное строение, близкое к строению ПТФЭ. Он составлен из коротких спиральных цепей из группировок CF_2 , с концевыми группами $\text{CH}_3\text{--C=O--CH}_2$. Размер спиралей более пяти звеньев CF_2 . Супрамолекулярное строение образца отличается от ПТФЭ. Система разупорядочена в большей степени: присутствуют фазы двух типов с разным

топологическим разупорядочением. Наблюдаются элементы, которые можно отнести к кристаллически упорядоченной фазе. Покрытие из раствора теломеров ТФЭ не является сплошным, оно носит островной характер с сильным перекрыванием областей. Покрытие отображает общий неупорядоченный характер, но имеет элементы, морфологически схожие с элементами структуры, присущей кристаллическому ПТФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторпласты. М.: Химия, 1978.
2. Фторполимеры / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Мир, 1975.
3. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 307.
4. Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Сахаров С.Г. // Журн. физ. химии (в печати).
5. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатъева Л.И., Цветников А.К., Кудрявый В.Ф., Косарев В.Ф., Губин С.П., Ломовской О.И., Охлопкова А.А., Уваров Н.Ф., Клипков С.В., Шабалин И.И. Металлополимерные наноконкомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.

7. Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 4. С. 677.
8. Игнатьева Л.Н., Белоллицев А.Ю., Козлова С.Б., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 631.
9. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н., Салдин В.И., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 1. С. 69.
10. Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 821.
11. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.Н., Кайдалова Т.А., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 830.
12. Бузник В.М., Габуда С.П., Козлова С.Г., Игнатьева Л.Н. // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 1. С. 90.
13. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. // Powder Diffraction. 2004. V. 19. № 2. P. 135.
14. Антипов Е.М., Лебедев Ю. А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М., Бузник В.М. // Тез. докл. 7 Всерос. конф. "Химия фтора". М., 2006. С. 151.

Structure of Fluoropolymer Products Prepared from Solutions of Tetrafluoroethylene Telomers

V. M. Buznik^a, L. N. Ignat'eva^b, T. A. Kaidalova^b, I. P. Kim^c,
D. P. Kiryukhin^c, V. G. Kuryavyi^b, N. N. Savchenko^b, and A. B. Slobodyuk^b

^a Institute of Physicochemical Problems of Ceramic Materials, Russian Academy of Sciences, Ozernaya ul. 48, Moscow, 119361 Russia

^b Institute of Chemistry, Far East Division, Russian Academy of Sciences, pr. 100-letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

^c Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

Abstract—The molecular and morphological structures of fluoropolymer products obtained by deposition of tetrafluoroethylene telomers from acetone solutions on substrates have been studied by IR and NMR spectroscopy, X-ray powder diffraction, and atomic force microscopy. The molecular structure of the basic element of the sample is similar to that of PTFE, even though this element is composed of shorter chains carrying CH₃–C=O–CH₂ end groups. The supramolecular structure of the sample differs from that of PTFE by the character of disorder and a lower degree of crystallinity. Coatings obtained from solutions of tetrafluoroethylene telomers are of the island pattern with strongly overlapped regions.

УДК 541(49+64):547.995.1

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТНОГО АНИОНА

© 2008 г. И. Ф. Волкова*, М. Ю. Горшкова*, В. А. Изумрудов**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 03.07.2007 г.

Принята в печать 22.11.2007 г.

Взаимодействием хитозана с избыточным количеством полистиролсульфонатных анионов в кислых средах впервые получены комплексы хитозана, отвечающие критериям поведения водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов. Так, область существования растворимых комплексов сужается при уменьшении степени полимеризации лиофилизующего полианиона вплоть до полного ее вырождения в случае олигомерных анионов. Значение критической концентрации соли, вызывающей фазовое разделение, уменьшалось с ростом относительного содержания блокирующего хитозана в смеси и зависело от соотношения длины цепей полимерных компонентов, что также характерно для нестехиометричных полиэлектролитных комплексов. Полученные данные могут служить основой для создания растворимых комплексов хитозана с полианионами, в том числе биологического происхождения.

ВВЕДЕНИЕ

Широкий спектр биологической активности хитозана, его биосовместимость и биodeградируемость делают этот природный полисахарид особенно привлекательным для применения в медицине и фармакологии [1, 2]. Бактерицидность хитозана лежит в основе его использования в качестве покрытий на раны и ожоги [3], он применяется для улучшения биосовместимости имплантантов [4]. При разработке новых лекарственных форм хитозан включают в состав таблеток и полимерных частиц [5, 6], на основе хитозана создаются эффективные и нетоксичные носители для доставки генетического материала в ядра клеток [7]. Производство хитозана не связано с большими затратами, оно экологически безопасно, а биоресурсы возобновляемы.

Протонирование аминогрупп в кислых средах придает хитозану положительный заряд, растворимость в воде и способность взаимодействовать с синтетическими и природными полианионами с

образованием полиэлектролитных комплексов. Комплексообразование хитозана достаточно подробно описано в литературе (см., например, обзор [8]), но в этих работах в основном исследуются биологические свойства материалов, а важные вопросы о строении, структуре, составе и других молекулярных характеристиках самих комплексов остаются открытыми.

Подобную информацию можно извлечь с помощью методов исследования растворов полимеров, которые успешно применяются для изучения водорастворимых нестехиометричных полиэлектролитных комплексов (НПЭК) [9]. Однако неоднородность образцов хитозана, выделяемых из природного сырья, сравнительно узкая область рН, где хитозан растворим, специфическая структура и склонность этого полисахарида образовывать водородные связи препятствуют формированию растворимых НПЭК на его основе. Подавляющее большинство изученных комплексов хитозана с синтетическими и природными полианионами не растворимы в воде [10–15].

В имеющихся единичных сообщениях о растворимых комплексах [16–19] основные усилия

E-mail: mgor@ips.ac.ru (Горшкова Марина Юрьевна), izumrud@genebee.msu.ru (Изумрудов Владимир Алексеевич).

направлены на приготовление прозрачных смесей хитозана и полианиона, тогда как изучению комплексов и их свойств не уделяется должного внимания. Во многом это обусловлено сложностью предлагаемых путей получения растворимых комплексов, затрудняющих их исследование и возможное практическое применение.

Типичным примером могут служить работы по растворимым комплексам хитозана и гепарина [16, 17]. Предлагаемая авторами процедура их приготовления состоит из последовательных этапов, включающих в себя смешение растворов полимеров, отделение нерастворимой фракции фильтрованием, лиофильное высушивание фильтрата, который называют растворимым комплексом, растворение сухого фильтрата в воде и вторичное фильтрование приготовленного таким образом “растворимого комплекса” с отделением от него образующейся нерастворимой фракции. Ясно, что каждое фильтрование сопровождается частичной потерей обоих полимеров, приводящей к изменению состава конечной смеси, причем этот состав может отличаться от состава образующегося полиэлектролитного комплекса. Учет потерь полимеров при фильтровании требует специальных усилий и является непростой задачей, но он особенно необходим при изучении смесей, существенно различающихся содержанием полимерных компонентов. В работах [16, 17] исследовали смеси, в которых содержание одного из полимерных компонентов (хитозана) на порядок превышало содержание другого (гепарина). Очевидно, что в подобных случаях даже небольшое уменьшение общей массы комплекса в процессе фильтрования может сопровождаться значительным изменением его состава. Игнорирование этого обстоятельства приводит к искажению результатов.

Предложение использовать мочевины для приготовления растворимых комплексов хитозана [18, 19] тоже трудно признать удачным. Прием основан на использовании известного свойства концентрированных (6–8 М) растворов мочевины разрушать водородные связи и влиять на гидрофобные взаимодействия [20]. Введением мочевины в смеси растворов хитозана и декстрансульфата удалось понизить мутность, однако полное растворение происходило лишь в 8 М растворах этого соединения [18]. Присутствие мочевины в столь высоких концентрациях затрудняет иссле-

дование комплексов и существенно снижает ценность их практического применения в биологических системах из-за денатурирующего действия мочевины. Предложенное авторами компромиссное решение проводить эксперименты в 4 М растворе мочевины не решает упомянутые проблемы, но приводит к осложнениям, обусловленным неполным переходом комплексов в раствор.

Цель данной работы – поиск путей приготовления растворимых комплексов хитозана, лишенных указанных выше недостатков. При исследовании свойств комплексов особое внимание уделяли выявлению общности в поведении таких систем и изученных ранее НПЭК, которая свидетельствует в пользу образования растворимых НПЭК хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Низкомолекулярную соль КСl (“Лабтех”, Россия) квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили в бидистиллированной воде, которую дополнительно очищали на системе Milli-Q (“Millipore”, США).

Препарат хитозана производства Закрытого акционерного общества “Биопрогресс” (степень деацетилирования 90%, массовая доля золя 5%) осаждали из кислых растворов раствором NaOH и лиофильно высушивали, как описано в работе [10]. Характеристическая вязкость полученного образца, измеренная в 2%-ном растворе уксусной кислоты в присутствии 0.2 М ацетата натрия, составила $[\eta] = 3.2$ дл/г, что соответствует $M_{\eta} = 1.17 \times 10^5$ [21]. Использовали хитозан с относительно небольшой молекулярной массой ($M_{\eta} = 1.4 \times 10^4$, $[\eta] = 0.38$ дл/г), который получали кислотным гидролизом образца хитозана по методике [19].

В качестве полианионов использовали узкие фракции полистиролсульфоната натрия (ПСС-Na) фирмы “DuPont” (Франция–США) со степенью полимеризации 9, 21, 39, 87, 170, 360 и 1700, которые будем обозначать соответственно ПСС-Na(9), ПСС-Na(21), ПСС-Na(39), ПСС-Na(87), ПСС-Na(170), ПСС-Na(360) и ПСС-Na(1700).

Поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭП) со среднечисленной степенью полимеризации $P_n = 30$ получали исчерпывающим алкилированием 10%-ного метанольного раствора поли-4-ви-

нилпиридина той же степени полимеризации пятикратным избытком бромистого этила при 60°C в течение 20 ч в герметично запаиваемой ампуле. Продукт осаждали в сухой диэтиловый эфир. Степень алкилирования образца, которую определяли из ИК-спектров по полосам поглощения алкилированного ($\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$) и неалкилированного ($\nu = 1600 \text{ см}^{-1}$) звеньев [22], составила более 95%.

Методы исследования

Растворением навесок полимеров в кислых водных растворах готовили растворы ПСС-Na, хитозана и ПЭП, которые затем использовали для приготовления полиэлектролитных комплексов. Конечное значение pH смесей полиэлектролитов составляло 2.4.

Стехиометрические нерастворимые комплексы получали непосредственно в кювете, смешивая растворы полимерных компонентов в эквивальном соотношении $Z = [\text{хитозан}]/[\text{ПСС-Na}] = [\text{ПЭП}]/[\text{ПСС-Na}] = 1$ (в квадратных скобках указаны мольные концентрации ионогенных групп полимеров). Концентрация каждого полимера в смеси 6.25×10^{-4} осново-моль/л.

Водорастворимые комплексы получали титрованием разбавленного раствора ПСС-Na относительно концентрированным раствором хитозана (1.3×10^{-3} моль/л). опыты проводили при постоянном перемешивании с интервалом 15 мин между введениями порций титранта. Готовили прозрачные смеси различных составов $Z = [\text{хитозан}]/[\text{ПСС-Na}]$, конечная концентрация ПСС-Na в которых была одинаковой и равной 6.25×10^{-4} осново-моль/л.

Границы областей фазового разделения в водно-солевых растворах смесей полимерных компонентов устанавливали титрованием растворимых комплексов определенного состава концентрированным (4 М) раствором хлористого калия. Определяли концентрацию соли в точке помутнения ($[\text{КСл}]^*$) и в точке окончательного растворения смеси ($[\text{КСл}]^{**}$). опыты проводили при постоянном перемешивании с интервалом 10 мин между введениями порций титранта.

Для потенциометрических измерений использовали pH-метр "Векман Ф-70" с комбинированным электродом.

Турбидиметрическое титрование осуществляли на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Jena, Германия) последовательным добавлением концентрированного раствора титранта (поликатиона или хлористого калия) в стандартную кварцевую кювету с раствором образца. Измерения проводили при постоянном перемешивании и комнатной температуре, фиксируя оптическую плотность при длине волны 450 нм, при которой ни один из полимерных компонентов не поглощал свет. За критерий прозрачности смесей принимали значения оптической плотности D_{450} , не превышающие 0.02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Специфическая структура хитозана, представляющего собой продукт деацетилирования относительно жесткого природного полисахарида хитина, предопределяет сложность и неоднозначность его поведения в водных средах. Это связано главным образом с молекулярной полидисперсностью образцов, их композиционной неоднородностью, pH-зависимой растворимостью и склонностью к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей. Чтобы свести к минимуму осложняющее действие указанных факторов, в работе использовали образец хитозана небольшой ММ, но с высокой степенью деацетилирования, обеспечивающей присутствие первичных аминогрупп практически в каждом сахарном остатке. Комплексообразование изучали в разбавленных кислых растворах при pH 2.4, где хитозан протонирован, а вероятность образования водородных связей минимальна. Кроме того, в качестве полианиона была выбрана натриевая соль сильной полистиролсульфоуксусной кислоты, полностью ионизованной в условиях опытов.

Нерастворимые стехиометрические комплексы

Смешение растворов полиэлектролитов в эквивальном (по зарядам) соотношении $Z = [\text{хитозан}]/[\text{ПСС-Na}] = 1$ приводило к фазовому разделению в смесях хитозана со всеми изученными фракциями ПСС-Na. Аналогичным образом вели себя смеси растворов тех же фракций с раствором гибкого линейного поликатиона ПЭП при $Z = [\text{ПЭП}]/[\text{ПСС-Na}] = 1$. Это неудивительно, поскольку для подавляющего большинства изученных пар полиэлектролитов смешение их

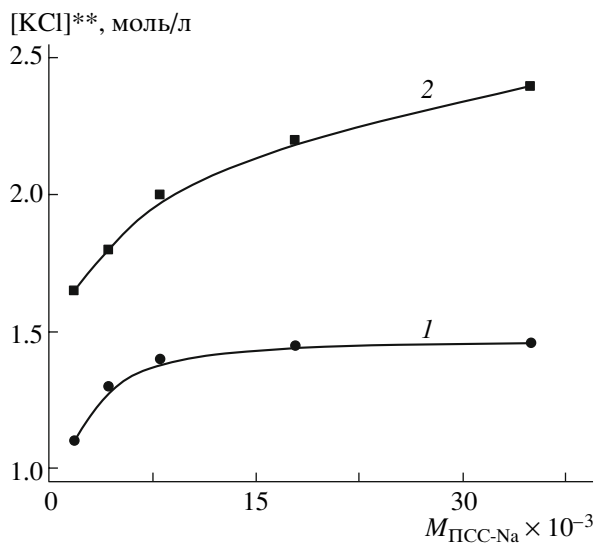


Рис. 1. Зависимость критической концентрации соли $[\text{KCl}]^{**}$, соответствующей полному растворению эквимольных смесей ПСС-Na с хитозаном (1) и ПЭП (2) от ММ полианиона. Здесь и далее $[\text{PSS-Na}] = 6.25 \times 10^{-4}$ осново-моль/л, рН 2.4.

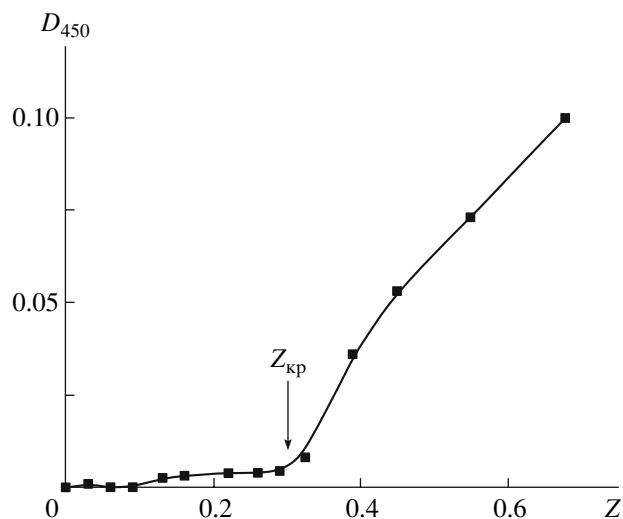


Рис. 2. Кривая турбидиметрического титрования раствора ПСС-Na(360) раствором хитозана. Стрелкой отмечен состав смеси $Z_{\text{кр}} = [\text{хитозан}]/[\text{ПСС-Na}(360)]$, соответствующий началу фазового разделения.

эквимольных растворов вызывает появление опалесценции (или осадка), обусловленное образованием нерастворимых стехиометричных ПЭК. Перевод стехиометричных ПЭК в раствор возможен лишь после глубокого разрушения кооперативной системы межцепных солевых связей, что обычно достигается введением относительно больших количеств низкомолекулярного электролита. Значение критической концентрации соли $[\text{KCl}]^{**}$, соответствующей полному растворению системы, определяли турбидиметрическим титрованием эквимольной смеси полиэлектролитов концентрированным раствором хлористого калия. Увеличение длины цепи полианиона приводило к повышению значений $[\text{KCl}]^{**}$ в обеих системах (рис. 1), причем наибольший прирост наблюдался в области олигомерных анионов, когда степень полимеризации ПСС-Na сравнима со степенью полимеризации хитозана (кривая 1) или ПЭП (кривая 2). Это согласуется с результатами подобных исследований других пар полиионов [23, 24], подтверждая известный тезис об определяющем влиянии длины цепи короткого компонента на стабильность полимер-полимерного комплекса [25].

Комплекс хитозан–ПСС-Na (рис. 1, кривая 1) более чувствителен к разрушающему действию соли, чем комплекс ПЭП–ПСС-Na (кривая 2), что

может быть обусловлено спецификой структуры, неоднородным распределением заряда и высокой жесткостью цепей хитозана, ослабляющих электростатическое взаимодействие с полианионом. Тем не менее комплекс остается вполне стабильным в широком интервале изменения ионной силы раствора вплоть до пороговых концентраций хлористого калия, которые превышают 1 моль/л даже при использовании олигомерного образца ПСС-Na(9) (кривая 1). Иными словами, если кислые растворы хитозана и ПСС-Na содержат не слишком много соли ($[\text{KCl}] < 1$ моль/л), а смешение растворов полимеров не приводит к фазовому разделению, то это указывает на образование растворимых нестехиометричных комплексов.

Водорастворимые нестехиометричные комплексы

Процедура приготовления водорастворимых комплексов сводилась к постепенному добавлению раствора хитозана к раствору полианиона, как это подробно описано в экспериментальной части. На рис. 2 в качестве примера приведена кривая турбидиметрического титрования, полученная для системы хитозан–ПСС-Na(360). Видно, что на начальном этапе введение хитозана в раствор полианиона не приводит к фазовому разделению, что свидетельствует об образовании

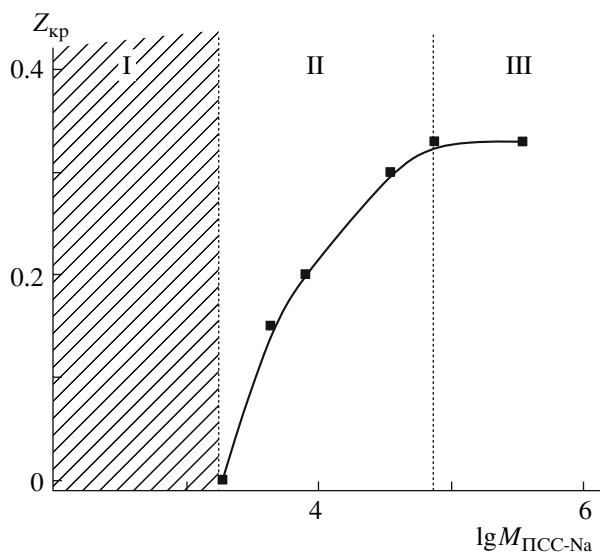


Рис. 3. Зависимость состава смеси $Z_{кр}$, при котором смеси растворов хитозана и фракции ПСС-Na еще остаются растворимыми, от ММ полианиона.

растворимых комплексов. Растворы остаются прозрачными вплоть до некоторого критического состава смеси $Z_{кр} = [\text{хитозан}]/[\text{ПСС-Na}(360)]$, который для данной пары полиэлектролитов составляет 0.3 (отмечено стрелкой). Дальнейшее добавление хитозана сопровождается нарастанием оптической плотности D_{450} из-за появления нерастворимого комплекса и увеличения его количества.

Величины $Z_{кр}$, которые определяли из кривых турбидиметрического титрования раствором хитозана различных фракций ПСС-Na, приведены на рис. 3 в виде зависимости от ММ полианиона. Ход кривой позволяет выделить три области, где система ведет себя по-разному. В области I, относящейся к олигомерным анионам (на рисунке заштриховано), растворимые комплексы не обнаруживаются. Нарастивание цепи ПСС-Na до некоторой определенной длины создает условия для образования растворимых комплексов, что соответствует переходу в область II. Увеличение степени полимеризации полианиона в этой области существенно расширяет диапазон изменения состава смеси $Z < Z_{кр}$, в котором комплексы остаются растворимыми. В области III, соответствующей высокомолекулярным фракциям ПСС-Na, значения $Z_{кр}$ максимальны и практически не зависят от длины цепи полианиона.

Такое поведение характерно для растворов НПЭК [23, 24] и обусловлено понижением лиофилизующей способности цепей с уменьшением их степени полимеризации. Образование растворимых НПЭК с короткими лиофилизующими цепями термодинамически невыгодно, поскольку оно сопровождается потерями трансляционной и конфигурационной энтропии, вызванными иммобилизацией большого числа таких цепей в комплексе [26]. Чем короче полианион, тем большее количество его цепей требуется иммобилизовать, чтобы обеспечить избыток отрицательных зарядов, необходимый для перевода комплекса в растворимое состояние, и тем значительнее энтропийные потери из-за уменьшения общего числа частиц в растворе. Соответственно область существования растворимых НПЭК сужается ($Z_{кр}$ уменьшается), а в случае олигомерных анионов НПЭК не образуются (рис. 3, область I).

Как показано в следующем разделе, тот же фактор, энтропийный по своей природе, определяет высокую чувствительность растворимых НПЭК хитозана с короткими цепями ПСС-Na к действию вводимого низкомолекулярного электролита.

Стабильность растворимых НПЭК в водно-солевых средах

Отличительной чертой НПЭК является их специфическое фазовое поведение в водно-солевых средах. В подавляющем большинстве случаев введение низкомолекулярного электролита в растворы НПЭК не вызывает видимых изменений на начальных стадиях, однако при достижении определенной концентрации соли система претерпевает фазовое разделение, а в относительно концентрированных солевых средах раствор вновь становится прозрачным [9].

Аналогичным образом ведет себя исследуемая система, о чем свидетельствует кривая турбидиметрического титрования смеси хитозан-ПСС-Na(1700) состава $Z = 0.15$ концентрированным раствором хлористого калия (рис. 4). На кривой выделяется начальный участок, когда добавление соли вплоть до критической концентрации $[\text{КСI}]^* = 0.3$ моль/л (отмечено стрелкой) практически не сказывается на величине оптической

плотности D_{450} (весьма слабо выраженный подъем значений D_{450} на этом участке может быть обусловлен полидисперсностью образца хитозана). Затем следует второй участок, соответствующий фазовому разделению с максимумом, приходящимся на одномолярный раствор соли, а при достижении второго порогового значения $[KCl]** \approx 2.5$ моль/л происходит полное растворение.

Заметим, что похожие турбидиметрические кривые получали при титровании смесей хитозан–декстрансульфат различного состава раствором хлористого натрия [18]. Однако в этом случае добавление уже первой порции соли сопровождалось последовательным нарастанием мутности, а после достижения максимума фазового разделения происходило столь же плавное ее понижение вплоть до полного растворения системы. Иными словами, на кривых отсутствовал начальный участок, характеризующий устойчивость прозрачных растворов НПЭК к действию соли. Причиной столь важного различия может быть использование авторами 4 М мочевины при получении комплексов, что вносит свои коррективы в поведение системы и не обеспечивает полного растворения исходных комплексов.

Ниже представлены значения критической концентрации $[KCl]^*$, которые определяли из кривых турбидиметрического титрования смесей хитозан–ПСС-Na(1700) различного состава Z концентрированным раствором соли.

$Z = [+]/[-]$	0.15	0.22	0.30
$[KCl]^*$, моль/л	0.30	0.23	0.03

Видно, что этот параметр зависит от состава смеси и уменьшается с увеличением Z , т.е. с ростом относительного содержания блокирующего хитозана. Аналогичным образом ведут себя растворимые НПЭК, нагружение которых блокирующим полиэлектролитом приводит к сужению области их существования в водно-солевых средах [9].

Еще одним фактором, позволяющим контролировать протяженность гомогенной области водно-солевых растворов НПЭК, является длина цепи компонентов. Действие этого фактора выражено наиболее отчетливо для пар полиионов со сравнимыми степенями полимеризации и выра-

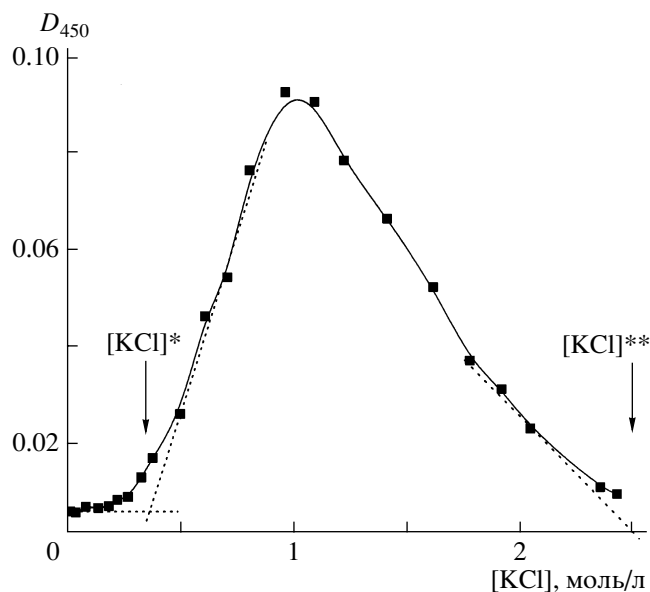


Рис. 4. Кривая турбидиметрического титрования раствора комплекса хитозан–ПСС-Na(1700) раствором соли. Стрелками отмечены критические концентрации, соответствующие началу фазового разделения ($[KCl]^*$) и полному растворению смесей ($[KCl]**$). Состав смеси $Z = 0.15$.

жается в снижении величины $Z_{кр}$ с уменьшением длины лиофилизующего полиэлектролита [23, 24, 27, 28].

Та же закономерность наблюдается в изучаемой системе. Мы провели турбидиметрическое титрование прозрачных смесей раствора хитозана с растворами различных фракций ПСС-Na при фиксированном составе $Z = 0.22$ концентрированным раствором хлористого калия. Из кривых, полученных для каждой пары полиионов, определяли критическое значение $[KCl]^*$ и строили зависимость этого параметра от ММ полианиона (рис. 5). Как и для исследованных ранее НПЭК, наибольшие изменения критической концентрации соли происходят в области коротких цепей полианиона, лиофилизующая способность которых резко снижается с уменьшением степени полимеризации. Очевидно, что наблюдаемая дестабилизация растворимого комплекса в солевых средах обусловлена действием того же энтропийного фактора, который препятствует иммобилизации большого числа относительно коротких цепей в комплекс. В результате в комплексообразовании участвует только часть лиофилизующих полианионов, т.е. состав НПЭК отличается

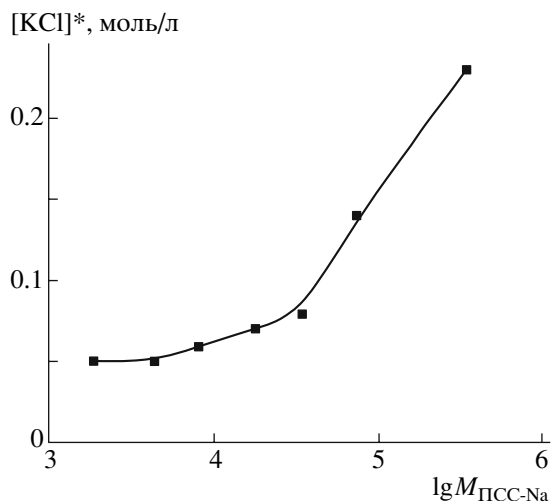


Рис. 5. Зависимость критической концентрации соли $[\text{KCl}]^*$, соответствующей началу фазового разделения в растворах смесей хитозана и ПСС-На, от ММ полианиона. Состав смеси $Z = 0.22$.

от состава смеси Z . Доля связанных в комплекс полианионов падает с переходом ко все более коротким цепям, а уменьшение относительного содержания лиофилизующего полиэлектролита в НПЭК приводит, как и следовало ожидать [9], к снижению значений $[\text{KCl}]^*$ (рис. 5).

Для совсем коротких цепей, которые еще не утратили своей лиофилизующей способности, характерно образование растворимого комплекса, содержащего лишь минимальное их количество, необходимое для его растворения [24]. Перегруженность олигомерных ПСС-На блокирующим хитозаном должна вызывать резкое снижение устойчивости растворимого комплекса к действию соли, что подтверждается невысокими значениями $Z_{\text{кр}}$ в этой области и незначительными изменениями $Z_{\text{кр}}$ при варьировании ММ олигомерного ПСС-На (левая часть кривой на рис. 5).

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована принципиальная возможность получения растворимых комплексов хитозана, отвечающих критериям поведения НПЭК. Полученные данные могут составить основу для создания растворимых комплексов хитозана с полианионами, в том числе биологического происхождения. Это расширяет область применения ПЭК на основе хитозана и делает возможным исследование их свойств в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Illum L.* // *Pharm. Res.* 1998. V. 15. № 9. P. 1326.
2. *Kumar Ravi M.N.V.* // *React. Functional Polymers.* 2000. V. 46. № 1. P. 1.
3. *Kim H.J., Lee H.C., Oh J.S., Shin B.A., Oh C.S., Park R.D., Yang K.S., Cho C.S.* // *J. Biomat. Sci., Polym. Ed.* 1999. V. 10. № 5. P. 543.
4. *Suh Francis J.-K., Matthew H.V.T.* // *Biomaterials.* 2000. V. 21. № 24. P. 2589.
5. *Paul W., Sharma C.P.* // *STP Pharma Sci.* 2000. V. 10. № 1. P. 5.
6. *Macleod G.S., Collet J.H., Fell J.T.* // *J. Control. Rel.* 1999. V. 58. № 3. P. 303.
7. *Liu W.G., Yao K.D.* // *J. Control. Rel.* 2002. V. 83. № 1. P. 1.
8. *Ильина А.В., Варламов В.П.* // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2005. № 1. С. 9.
9. *Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
10. *Chavasit V., Kienzle-Sterzer C., Torres J.A.* // *Polym. Bull.* 1988. V. 19. № 3. P. 223.
11. *Denuziere A., Ferrier D., Damour O., Domard A.* // *Biomaterials.* 1998. V. 19. № 14. P. 1275.
12. *Stoilova O., Koseva N., Manolova N., Rashkov I.* // *Polym. Bull.* 1999. V. 43. № 1. P. 67.
13. *Torre P. M., Torrado M., Torrado S.* // *Biomaterials.* 2003. V. 24. № 8. P. 1459.
14. *Скорикова Е.Е., Вихорева Г.А., Калужная Р.И., Зезин А.Б., Гальбрайт Л.С., Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. № 1. С. 44.
15. *Paneva D., Stoilova O., Manolova N., Rashkov I.* // *E-polymer.* 2003. № 33. P. 1.
16. *Kweon D.-K., Lim S.-T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 87. P. 1784.
17. *Kweon D.-K., Song S.-B., Park Y.-Y.* // *Biomaterials.* 2003. V. 24. № 9. P. 1595.
18. *Gamzazade A.I., Nasibov S.M.* // *Carbohydrate Polymers.* 2002. V. 50. № 4. P. 339.
19. *Gamzazade A.I., Nasibov S.M.* // *Carbohydrate Polymers.* 2002. V. 50. № 4. P. 345.
20. *Гауровиц Ф.* *Химия и функции белков.* М.: Мир, 1965.

21. Гамзададе А. И., Шлимак В. М., Скляр А. М., Штыкова Э. В., Павлова С. А., Рогожин С. В. // *Acta Polymerica*. 1985. V. 36. № 8. P. 420.
22. Starodubtsev S.G., Kirsh Yu.E., Kabanov V.A. // *Eur. Polym. J.* 1977. V. 10. № 3. P. 739.
23. Izumrudov V.A., Gorshkova M.Yu., Volkova I.F. // *Eur. Polym. J.* 2005. V. 41. № 6. P. 1251.
24. Izumrudov V.A., Paraschuk V.V., Sybachin A.V. // *J. Drug. Del. Sci. Tech.* 2006. V. 16. № 4. P. 267.
25. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // *Adv. Polym. Sci.* 1989. V. 90. № 1. P. 138.
26. Izumrudov V.A., Galaev I.Yu., Mattiasson B. // *Bioseparation*. 1999. V. 7. P. 207.
27. Izumrudov V.A., Kharlampieva E., Sukhishvili S.A. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 22. P. 8400.
28. Изумрудов В. А., Сыбачин А. В. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 10. С. 1849.

Water-Soluble Nonstoichiometric Polyelectrolyte Complexes of Chitosan with a Polystyrenesulfonate Anion

I. F. Volkova^a, M. Yu. Gorshkova^a, and V. A. Izumrudov^b

^a *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

^b *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: mgor@ips.ac.ru; izumrud@genebee.msu.ru

Abstract—Chitosan complexes that meet the performance criteria of water-soluble nonstoichiometric polyelectrolyte complexes have been first prepared via the interaction of chitosan with excess polystyrenesulfonate anions in acidic media. Thus, the region of the existence of soluble complexes can be narrowed down through a decrease in the degree of polymerization of a lyophilizing polyanion until fully degenerates as in the case of oligomeric anions. The critical concentration of a salt that brings about phase separation decreases with an increase in the relative content of a blocking chitosan in a mixture and depends on the ratio of chain lengths of polymer components. This is also typical of nonstoichiometric polyelectrolyte complexes. The results of this study may be useful for designing soluble chitosan complexes with polyanions, including those of biological origin.

УДК 541.64:539(2+3)

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–МАГНЕТИТ

© 2008 г. А. В. Волков*, М. А. Москвина*, Ф. М. Спиридонов*,
И. А. Волков**, А. Е. Варфоломеев***, А. Л. Вольтинский*, Н. Ф. Бакеев*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический и Физический факультеты***

119991 Москва, Ленинские горы

****Российский научный центр “Курчатовский институт”*

123182 Москва, пл. Курчатова, 1

Поступила в редакцию 16.05.2007 г.

Принята в печать 16.01.2008 г.

Исследовали механизм образования и структуру полимерных наноконпозиций поливинилового спирта–магнетита, полученных методом *in situ* реакцией щелочного гидролиза смеси хлоридов трех- и двухвалентного железа в матрице химически сшитого геля поливинилового спирта. Нанофаза магнитного компонента формируется по механизму критического зародышеобразования.

Формирование крупных частиц (20–60 нм) происходит в агрегатах, образуемых мелкими (3–5 нм) частицами. Наиболее вероятным механизмом укрупнения частиц является процесс изотермической перегонки, сущность которого заключается в увеличении растворимости частиц при уменьшении их размера. Для успешного протекания процесса изотермической перегонки реакционная среда должна удовлетворять следующим требованиям: высокому содержанию депротонированных гидроксильных групп поливинилового спирта и достаточно низкой вязкости. Миграция ионов железа в реакционной среде осуществляется по макромолекулярной цепочке с участием этих групп от мелких частиц к более крупным. Первое условие определяется уровнем рН и морфологией полимерной матрицы, второе – содержанием поливинилового спирта и температурой. Магнитная нанофаза представляет собой ансамбль однодоменных частиц. Частицы размером менее 20–25 нм монокристалличны, крупные частицы – поликристаллы. Коэрцитивная сила H_C и намагниченность насыщения M_S нанофазы Fe_3O_4 снижаются соответственно с 60×10^{-4} до 6×10^{-4} Тл и с 80 до 65 Ам²/кг при уменьшении среднего размера частиц с 30–40 до 4–6 нм.

Разработка методов синтеза полимерных наноконпозиций с магнитным компонентом, исследование механизма образования и стабилизации магнитной нанофазы в объеме полимерной матрицы, изучение структуры таких систем имеет большое научное и практическое значение как для получения новой информации об особенностях магнитных свойств вещества в наносостоянии (влияние размерного фактора, состояния поверхности, межкластерных взаимодействий на магнитные свойства [1–5]), так и в прикладном плане для создания новых чувствительных магнитных сенсоров [6] и пленочных носителей для устройств памяти со сверхплотной магнитной записью [7]. В настоящей работе исследуются полимерные наноконпозиции на основе ПВС, содержащего в качестве магнитного компонента нанофазу магнетита (Fe_3O_4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленочные полимерные наноконпозиции с Fe_3O_4 получали методом *in situ* путем проведения реакции щелочного гидролиза смеси солей трех- и двухвалентного железа в матрице химически сшитого геля ПВС [8]. Синтез наноконпозиций осуществляли следующим образом. К кислому (рН ~ 1) водному раствору ПВС, содержащему смесь хлоридов трех- и двухвалентного железа в мольном отношении, равном двум, добавляли

E-mail: Volkov203@yandex.ru (Волков Александр Васильевич).

водный раствор сшивающего агента – глутарового альдегида в количестве, соответствующем 5%-ной сшивке макромолекул ПВС. Через 0.5–1 ч раствор застудневал по всему объему с образованием прозрачного геля, окрашенного солями железа в желто-коричневый цвет. Использовали два варианта синтеза нанофазы Fe_3O_4 в объеме полученного геля. В соответствии с первым вариантом сформированный гель, содержащий 4 мас. % ПВС (по отношению к суммарной массе ПВС и воды), обрабатывали в чашке Петри раствором щелочи (NaOH). Второй вариант предусматривал высушивание геля ПВС с солями железа при комнатной температуре. Образующуюся прозрачную пленку отделяли от чашки Петри и обрабатывали в растворе щелочи. Содержание ПВС в такой пленке при формировании нанофазы магнетита составляет величину, превышающую концентрацию полимера в образце при равновесной степени набухания (~50 мас. %), поскольку синтез Fe_3O_4 начинается гораздо раньше достижения равновесной степени набухания полимерной матрицы.

Обработка щелочью в обоих случаях приводила к быстрому окрашиванию полимерного геля в черный цвет вследствие образования в его объеме нанофазы Fe_3O_4 . Синтез магнетита проводили при комнатной температуре с использованием 5 и 10 М раствора NaOH. Время выдержки образца в щелочной среде (время реакции) составляло в стандартном варианте 24 ч. Исследовали образцы (пленки толщиной ~100 мк), содержащие 15 об. % магнетита. Случаи, в которых условия формирования нанофазы магнетита (концентрация щелочи, время, температура реакции) и содержание Fe_3O_4 в образце отличались от указанных выше значений, отмечены специально. После выдержки образцов в щелочной среде их промывали в дистиллированной воде в течение нескольких часов до нейтральной реакции и сушили до постоянной массы при комнатной температуре.

Для выяснения влияния присутствия ПВС в реакционной среде на структуру нанофазы Fe_3O_4 проводили синтез магнитной жидкости – коллоидного раствора Fe_3O_4 . Коллоидный раствор Fe_3O_4 получали по методу Массарта [9] реакцией щелочного гидролиза (NaOH или NH_4OH) смеси хлоридов двух- и трехвалентного железа, взятых в мольном отношении $Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2$. Выпавший черный осадок Fe_3O_4 отделяли от раствора декан-

тацией, после чего приливали к нему 2 М хлорную кислоту ($HClO_4$). После отстаивания жидкость сливали с осадка. Полученный осадок растворяли в воде с образованием прозрачного ярко окрашенного в красно-коричневый цвет коллоидного раствора Fe_3O_4 (рН результирующего раствора ~2).

Электронно-микроскопические снимки (ПЭМ-снимки) получали с использованием просвечивающего электронного микроскопа “LEO 912AB OMEGA” фирмы “Zeiss” (анализ тонких срезов при исследовании пленочных наноконпозиций и сухого остатка после испарения жидкой фазы – в случае магнитной жидкости). Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометрах Rigaku “Geigerflex D/max-RC” (источник CuK_{α} с вращающимся анодом мощностью 12 кВт, $\lambda = 0.15418$ нм) и ДРОН 3М (источник CoK_{α} , $\lambda = 0.1789$ нм). Средний размер кристаллитов Fe_3O_4 определяли стандартным способом по известной формуле Дебая–Шеррера из полуширины наиболее интенсивного рентгеновского рефлекса при $2\theta \sim 35^\circ$ ($\lambda = 0.15418$ нм) или $\sim 41.4^\circ$ ($\lambda = 0.1789$ нм). Съемку кривых намагничивания (кривые зависимости намагниченности композиции M от напряженности магнитного поля H) осуществляли с помощью вибрационного магнитометра PARC-155 фирмы “Princeton Applied Research Corporation” в диапазоне $H \leq 0.45$ Тл. Для получения кривых намагничивания нанофазы Fe_3O_4 проводили пересчет соответствующих экспериментальных кривых для наноконпозиций с учетом содержания дисперсного компонента в образце. Намагниченность насыщения M_s рассчитывали, экстраполируя зависимости намагниченности от величины обратного поля ($1/H$) на ось ординат в области изменения $H = 0.1–0.45$ Тл [10]. При этом искомую зависимость аппроксимировали степенным полиномом. В работе использовали ПВС с $M = 1.3 \times 10^5$ и степенью гидролиза 99.3 мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура полимерных наноконпозиций с органическим компонентом (в частности ПВС– Fe_3O_4) и прежде всего средний размер частиц и характер распределения частиц по размерам определяются механизмом образования магнитной нанофазы и конкретными условиями процесса ее формирования. Выяснение влияния условий фор-

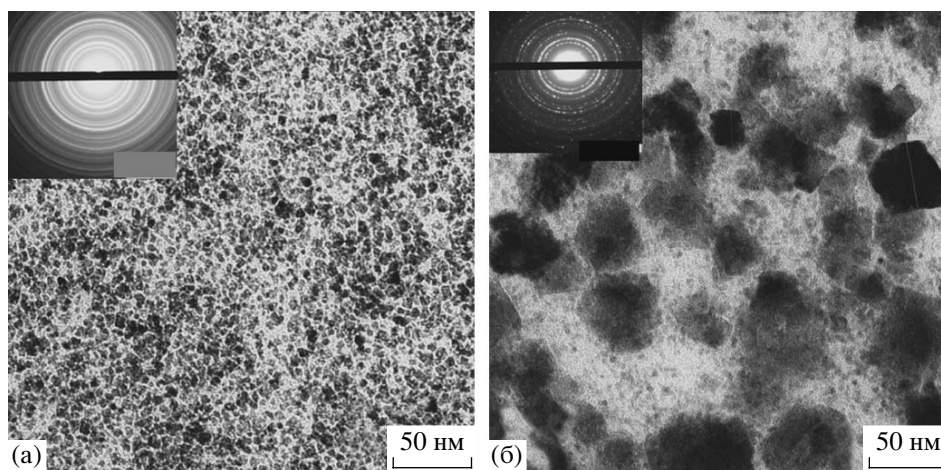


Рис. 1. ПЭМ-снимки и электронограммы нанокomпозиций PVC-Fe₃O₄, полученных в геле с содержанием полимера более ~50 (а) и 4 мас. % (б) при использовании 10 М NaOH.

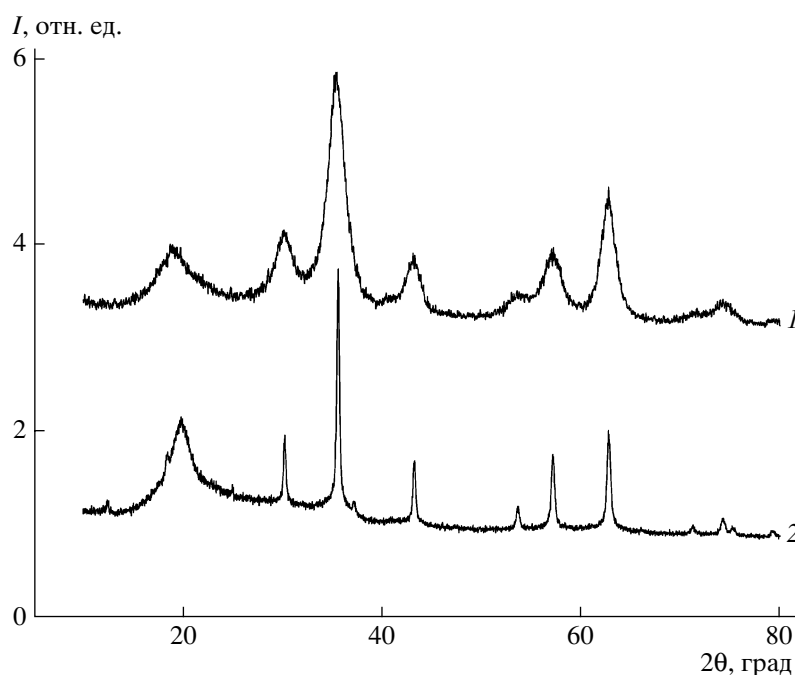


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы нанокomпозиций PVC-Fe₃O₄, полученных в геле с содержанием полимера более ~50 (1) и 4 мас. % (2) при использовании 10 М NaOH.

мирования нанофазы на структуру нанокomпозиций необходимо для изучения механизма образования таких систем. В настоящей работе исследовали влияние ряда факторов (содержание полимера в реакционной среде, концентрация щелочи, температура, время реакции) на размер частиц магнитной нанофазы.

Рисунки 1 (ПЭМ-снимки) и 2 (рентгеновские дифрактограммы) иллюстрируют влияние кон-

центрации PVC в реакционной среде на размер частиц Fe₃O₄. Анализ данных, приведенных на рис. 1 и 2, позволяет сделать следующие выводы о структуре нанокomпозиций, сформированных в реакционной среде с разным содержанием PVC. При высокой концентрации полимера в реакционной среде (более ~50 мас. % PVC) образуются достаточно мелкие (5–6 нм) частицы магнетита. При снижении количества PVC в полимерном геле до 4 мас. % размер частиц Fe₃O₄ резко

(в 5–10 раз) возрастает. При этом для структуры формирующейся нанofазы характерна бимодальность (мелкие сферические частицы зародышей ~2–4 нм и крупные размером 20–60 нм). Вид электронограмм соответствует структуре образующихся нанокomпозиций – наличие точечных рефлексов для образца, содержащего крупные частицы магнетита, и кольца с равномерным распределением интенсивности в случае образца с мелкокристаллической структурой. Размеры кристаллитов Fe_3O_4 , определенные из полуширины рентгеновского рефлекса и электронно-микроскопических снимков для нанокomпозиций, сформированных в среде с высоким содержанием ПВС, хорошо согласуются друг с другом (соответственно 4.5–5 и 4–6 нм).

Для нанокomпозиций, сформированных в полимерном геле с низкой концентрацией ПВС, средний размер кристаллитов по данным рентгеновской дифракции (20–25 нм) в 2–2.5 раза меньше размера, полученного из ПЭМ-снимков для частиц крупной фракции (20–60 нм). Таким образом, частицы магнетита размером меньше 20–25 нм монокристалличны, крупнее ~40 нм (удвоенное значение среднего размера кристаллита) – поликристалличны; в диапазоне 25–40 нм присутствуют, по-видимому, как моно-, так и поликристаллические частицы. Магнитная нанofаза представляет собой ансамбль однодоменных частиц, поскольку их диаметр намного меньше критического размера однодоменности для Fe_3O_4 , который по одним данным составляет 126 [2], по другим – 80 нм [1].

Магнитные свойства нанокomпозиций, содержащих мелкие и крупные частицы, различны. Анализ кривых намагничивания образцов, ПЭМ-снимки которых представлены на рис. 1, свидетельствует о том, что коэрцитивная сила H_C и намагниченность насыщения M_S нанofазы Fe_3O_4 снижаются соответственно с 60×10^{-4} до 6×10^{-4} Тл и с 80 до 65 $\text{Am}^2/\text{кг}$ при уменьшении среднего размера частиц с 30–40 до 4–6 нм (рис. 3). Снижение H_C объясняется переходом нанofазы из ферромагнитного состояния в суперпарамагнитное, которое характерно для частиц малого диаметра [1–3]. Снижение M_S при уменьшении размера частиц обусловлено поверхностным вкладом в намагниченность насыщения. При этом значение M_S для нанofазы магнетита всегда меньше соответствующего

значения для массивного состояния – 92 $\text{Am}^2/\text{кг}$ [1].

Для исследования механизма образования магнитной нанofазы большое значение имеют данные по размеру частиц на разных этапах формирования этой фазы. На рис. 1б и 4 приведены ПЭМ-снимки нанокomпозиций, отвечающие двум разным временам (соответственно 24 и 0.5 ч) протекания реакции щелочного гидролиза солей железа в полимерной матрице с низким (4 мас. %) содержанием ПВС. Как видно, на первой стадии образуются только мелкие зародыши новой фазы (~2–4 нм). Крупные частицы формируются, по-видимому, только через несколько часов. Через 24 ч процесс формирования крупных частиц в основном завершается, поскольку увеличение времени выдержки полимерного геля в щелочной среде до 10 суток приводит лишь к более совершенной их огранке (рис. 5). Следует отметить однако, что бимодальное распределение при этом сохраняется, т.е. не все мелкие частицы даже при такой длительной выдержке в реакционной среде переходят в крупные.

Сравнение ПЭМ-снимков образцов, полученных при использовании 10 и 5 М NaOH, свидетельствует о том, что при уменьшении pH реакционной среды резко падает содержание крупных частиц в структуре нанокomпозиции.

Понижение температуры, при которой формируется нанofаза магнетита, с 20 до ~3–5°C вызывает сильное уширение дифракционного пика Fe_3O_4 , т.е. резкое уменьшение размера кристаллитов Fe_3O_4 с 25 (рис. 2, кривая 2) до 3–5 нм (рис. 6).

Для выяснения влияния присутствия ПВС в реакционной среде на структуру нанofазы Fe_3O_4 проводили сравнение размера частиц, формирующихся в полимерном геле и в водной среде, не содержащей ПВС. При этом условия проведения реакции (порядок смешивания реагентов, концентрация щелочи, время выдержки в реакционной среде и температура) были одинаковы в обоих случаях. Оказалось, что в магнитной жидкости, при синтезе которой полимер в реакционной среде отсутствовал, диаметр частиц не превышает 10–12 нм, т.е. крупные частицы размером 20–60 нм без ПВС не образуются (рис. 7).

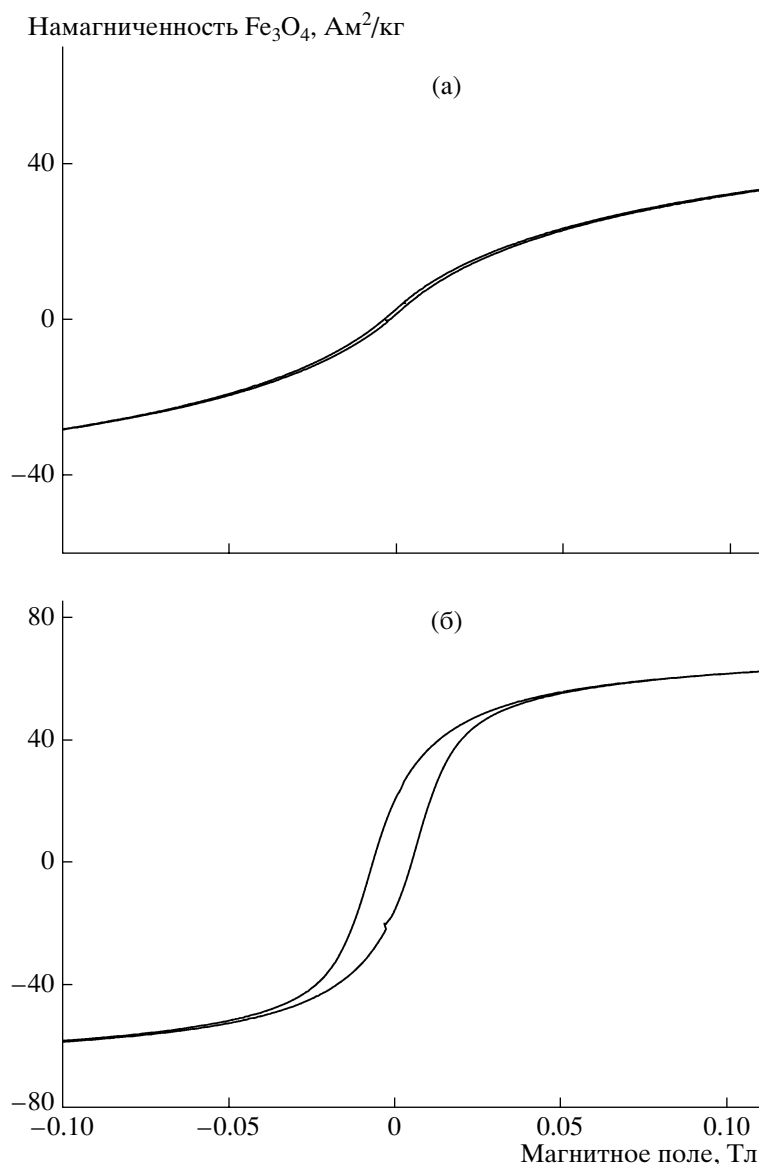


Рис. 3. Кривые намагничивания нанофазы магнетита в нанокomпозициях ПВС–Fe₃O₄, полученных в геле с содержанием полимера более ~50 (а) и 4 мас. % (б) при использовании 10 М NaOH.

Таким образом, условия, при которых формируются крупные (более 20 нм) частицы Fe₃O₄, можно сформулировать следующим образом: наличие ПВС в реакционной среде, невысокое содержание в ней полимера (4 мас. %), достаточно высокий уровень pH (10 М NaOH) и температура, близкая к комнатной.

Каков же механизм формирования нанофазы магнетита? Возникновение мелких частиц магнетита на первой стадии формирования неорганического компонента (рис. 4) можно связать с процессом критического зародышеобразования. Формирование новой фазы через стадию образо-

вания критического зародыша предполагает уменьшение размера частиц с ростом степени пересыщения реакционной среды вследствие увеличения скорости зародышеобразования [11]. Резкое снижение размера кристаллитов Fe₃O₄ с 25 до 3–5 нм при уменьшении температуры реакционной среды с 20 до ~3–5°C, приводящем к росту степени пересыщения, соответствует предлагаемому механизму зарождения нанофазы магнетита в геле ПВС. Формирование нанофазы магнетита при синтезе магнитной жидкости в реакционной среде, не содержащей ПВС, также включает стадию образования критического за-

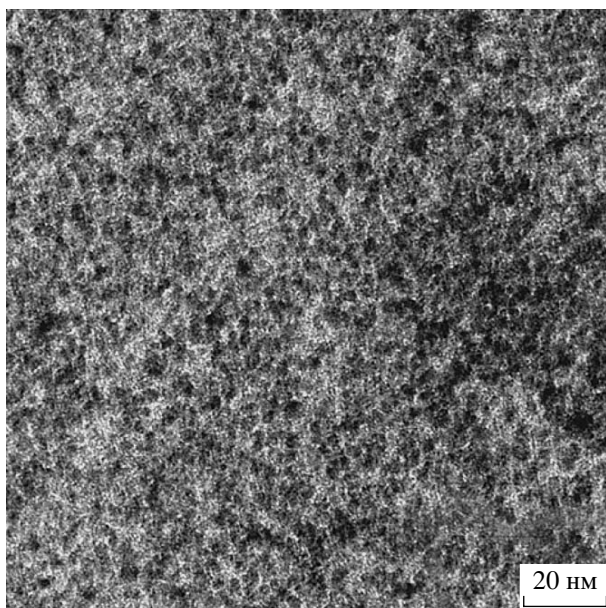


Рис. 4. ПЭМ-снимок нанокomпозиции ПВС– Fe_3O_4 , полученной в геле с содержанием полимера 4 мас. % при использовании 10 М NaOH. Время реакции 0.5 ч.

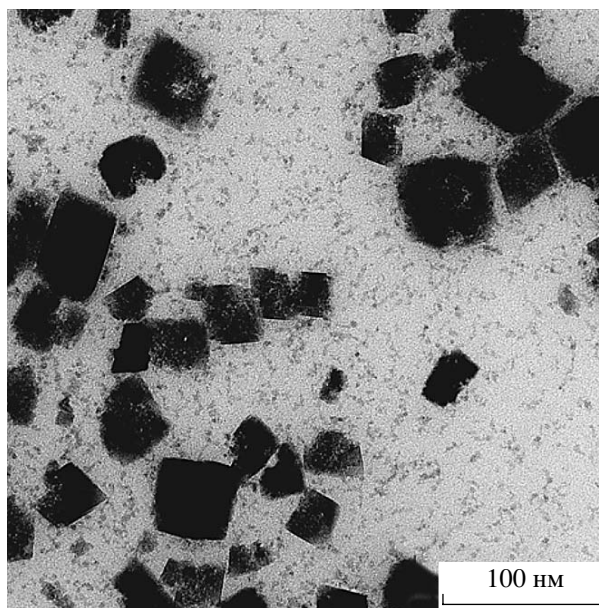


Рис. 5. ПЭМ-снимок нанокomпозиции ПВС– Fe_3O_4 , полученной в геле с содержанием полимера 4 мас. % при использовании 10 М NaOH. Время выдержки в щелочной среде 10 суток.

родыша. На это указывает сильное уменьшение размера частиц магнетита с ростом pH среды (при переходе от 0.7 М NH_4OH к 13 М NH_4OH диаметр частиц Fe_3O_4 снижается с 10–12 до 2–3 нм).

Рассмотрим теперь, какие процессы приводят к появлению крупных частиц Fe_3O_4 . Формирование крупных частиц происходит после образования мелкодисперсной нанофазы и не является следствием роста зародышей (рис. 1б). Отсутствие (или сведение к минимуму) стадии роста зародышей подтверждается полным завершени-

ем процесса перехода ионов железа в магнетит уже за 30 мин пребывания композиции в щелочной среде (10 М NaOH). Об этом можно судить по привесу образца, который за 30 мин уже достигает своего максимального значения. Наиболее вероятным механизмом укрупнения частиц, на наш взгляд, является процесс изотермической перегонки, сущность которого заключается в увеличении растворимости частиц при уменьшении их размера [11]. Следствие такой зависимости – диффузионный перенос вещества дисперсной фазы

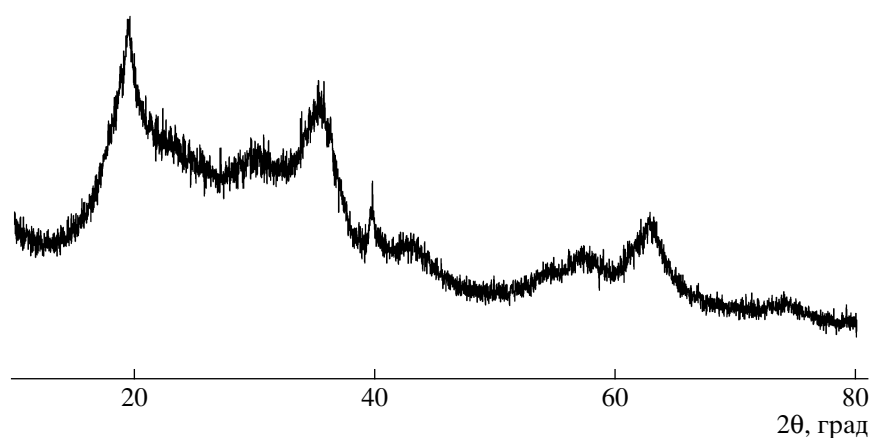


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма нанокomпозиции ПВС– Fe_3O_4 , полученной при 3–5°C в геле с содержанием полимера 4 мас. % при использовании 10 М NaOH.

пользуемого в качестве реакционной среды полимерного геля. Невысокое содержание депротонированных гидроксильных групп в данном случае обусловлено частичной кристаллизацией ПВС с образованием плотной сетки водородных связей в структуре полимера после высушивания полимерного геля с солями железа. Последующая обработка такой композиции в щелочной среде даже при высоком уровне pH (10 M NaOH) не может привести к появлению достаточного для протекания процесса изотермической перегонки количества депротонированных гидроксильных групп. Другим фактором, препятствующим протеканию процесса изотермической перегонки, в рассматриваемом случае является высокая вязкость реакционной среды с большим содержанием полимерного компонента. Рост вязкости среды с понижением температуры, на наш взгляд, является также причиной наличия лишь очень мелких кристаллитов Fe_3O_4 в наноконпозициях, полученных при 3–5°C.

Формирование крупных частиц происходит, по-видимому, в агрегатах, образуемых мелкими частицами, синтез которых протекает на начальной стадии процесса получения неорганической нанофазы. Такие агрегаты хорошо видны на электронно-микроскопическом снимке наноконпозиции с содержанием дисперсного компонента 5 об. %, полученной при использовании 2 M NaOH (рис. 8). Существует, вероятно, какая-то минимальная степень агрегации, с которой процесс изотермической перегонки приводит к образованию крупных частиц. Именно этим можно объяснить тот факт, что мелкие частицы не переходят полностью в крупные даже при выдержке образца в реакционной среде (10 M NaOH) в течение 10 суток (рис. 5). В агрегатах, размер которых меньше некоторого определенного (критического) размера, процесс изотермической перегонки не успевает пройти, так как время жизни частиц в агрегате остается меньше характеристического времени изотермической перегонки (величина, обратная константе скорости этого процесса).

Следует подчеркнуть, что в воздушно-сухих пленочных наноконпозициях, полученных в полимерном геле с низкой вязкостью (4 мас. % ПВС), процесс изотермической перегонки, ведущий к укрупнению частиц, также имеет место, но скорость его крайне низка. По данным рентгеновской дифракции размер частиц Fe_3O_4 в нано-

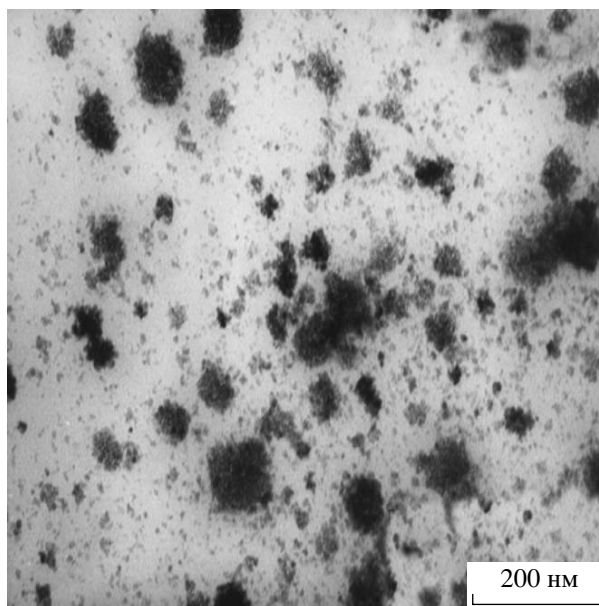


Рис. 8. ПЭМ-снимок наноконпозиции ПВС–5 об. % Fe_3O_4 , полученной в геле с содержанием полимера 4 мас. % при использовании 2 M NaOH.

конпозициях такого типа при выдержке их на воздухе в течение 1–2 лет увеличивается с 3–5 до 25 нм. Наноконпозиции, сформированные в полимерной среде с высоким содержанием ПВС (более ~50 мас. %), стабильны, размер частиц в них при длительном хранении не меняется (4–5 нм). Наблюдаемое различие в поведении наноконпозиций с высокой и низкой вязкостью обусловлено неодинаковой морфологией полимерной матрицы в образцах, полученных с использованием двух разных вариантов формирования нанофазы. Вариант, в соответствии с которым полимерный гель с солями железа претерпевает стадию сушки перед щелочной обработкой (реакционная среда с высокой вязкостью), приводит к появлению плотной полимерной оболочки вокруг наночастиц магнетита. Эта оболочка, структура которой определяется высокой плотностью водородных связей между ОН-группами ПВС, выполняет роль барьера для ионов железа, что тормозит процесс изотермической перегонки и способствует сохранению размера частиц магнетита на уровне 4–6 нм, близком к размеру зародышей.

Таким образом, процесс изотермической перегонки играет определяющую роль при формировании крупных частиц Fe_3O_4 в наноконпозициях

на основе ПВС. Для успешного протекания процесса изотермической перегонки реакционная среда должна удовлетворять следующим двум основным требованиям – высокому содержанию депротонированных гидроксильных групп ПВС и низкой микровязкости. Первое условие определяется уровнем рН и морфологией полимерной матрицы, второе – содержанием ПВС и температурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. // Неорганич. материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1287.
2. Суздаев И.П., Суздаев П.И. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
4. Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 542.
5. Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1770.
6. Фролов Г.И. // Журн. техн. физики. 2001. Т. 71. № 12. С. 50.
7. Horikawa A., Yamaguchi K., Inoue M., Fujii T., Arai K.I. // Mater. Sci. Eng. A. 1996. V. 217/218. P. 348.
8. Волков А.В., Москвина М.А., Оленин А.В., Варфоломеев А.Е., Волынский А.В. Пат. 2224710. Россия. 2004.
9. Massart R. // IEEE Transaction on Magnetics. 1981. V. MAG-17. № 2. P. 1247.
10. Davies K.J., Wells S., Upadhyay R.V., Charles S.W., O'Grady K., El Hilo M., Meaz T., Mørup S. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 49. P. 14.
11. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.

Mechanism of Formation and Structure of Polymer Nanocomposites Based on Poly(vinyl alcohol) and Magnetite

A. V. Volkov^a, M. A. Moskvina^a, F. M. Spiridonov^a, I. A. Volkov^b,
A. E. Varfolomeev^c, A. L. Volynskii^a, and N. F. Bakeev^a

^a Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

^b Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

^c Kurchatov Institute Russian Research Center,
pl. Akademika Kurchatova 1, Moscow, 123182 Russia
e-mail: Volkov203@yandex.ru

Abstract—The mechanism of formation and structure of polymer nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and magnetite have been studied. The above nanocomposites are prepared by the in situ basic hydrolysis of a mixture of Fe(II) and Fe(III) chlorides in the matrix of a chemically crosslinked poly(vinyl alcohol) gel. The nanophase of the magnetic component is formed via the mechanism of critical nucleation.

УДК 541(64+24):543.422.4

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА, МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФУЛЛЕРЕНА C₆₀¹

© 2008 г. А. Д. Гришина*, L. Licea-Jiménez**, ***, Л. Я. Перешивко*, Т. В. Кривенко*, В. В. Савельев*, R. W. Rychwalski**, А. В. Ванников*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

**Department of Materials Science and Engineering, Chalmers University of Technology
SE-41296 Göteborg, Sweden

***Centro de Investigaciyn en Materiales Avanzados,
A.C. Miguel de Cervantes 120 Complejo Industrial, Chihuahua
31109 Chihuahua, Chih, Mexico

Поступила в редакцию 30.05.2007 г.

Принята в печать 23.10.2007 г.

Изучены фоторефрактивные характеристики при 1064 нм композитов из поливинилкарбазола и многостенных углеродных нанотрубок в отсутствие и в присутствии фуллерена C₆₀. Установлено, что введение фуллерена C₆₀ обеспечивает увеличение коэффициента двулучевого усиления лазерного луча и сокращение времени записи голограммы. Предварительное освещение слоя, содержащего фуллерен, непрерывным светом He–Ne-лазера (633 нм) приводит к дополнительному увеличению коэффициента двулучевого усиления.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрены фоторефрактивные характеристики на длине волны 1064 нм слоев из поливинилкарбазола (ПВК), содержащих многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) в отсутствие или в присутствии фуллерена C₆₀. Заметное внимание уделено эффектам предварительного освещения (предосвещения) слоя непрерывным светом He–Ne-лазера (633 нм).

Серьезное внимание к фоторефрактивным материалам ИК-диапазона связано с их перспективной использованием в медицинской диагностике живых организмов. Как известно, живые ткани пропускают свет ближнего ИК-диапазона, их прозрачность возрастает с увеличением длины волны проникающего света. В работах [1, 2] предлагается для просвечивания тканей применить излучение 1064 нм Nd:YAG-лазера, а для коррекции и усиления изображения использовать

фоторефрактивные многослойные структуры на основе квантовых ям InGaAs/GaAs. Эти структуры получают по чрезвычайно сложной технологии, и актуальной задачей является разработка простых в изготовлении полимерных композитов, имеющих фоторефрактивную чувствительность при 1064 нм.

Ранее было показано, что полимеры (полиимид и ПВК), допированные одностенными углеродными нанотрубками, обладают фоторефрактивной чувствительностью при 1064 и 1550 нм [3–5]. При измерении фоторефрактивного эффекта при длине волны 1550 нм было обнаружено, что введение фуллерена C₆₀ в состав композитов и предварительное освещение образцов непрерывным He–Ne-лазером (633 нм) обеспечивают четырехкратное увеличение коэффициента двулучевого усиления. Ниже в композите из ПВК и МУНТ эффекты предосвещения рассмотрены более подробно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерены оптические спектры, фото- и тепловой ток, фоторефрактивное двулучевое усиление

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-13547 и 08-03-00125), Международного научно-технического центра (грант 3718).

E-mail: van@elchem.ac.ru (Ванников Анатолий Вениаминович).

ние сигнального лазерного луча, дифракционная эффективность в слоях ПВК, содержащих 0.43 мас. % МУНТ (“Sun Nanotech”, Китай), в отсутствие или в присутствии 1.2–3.0 мас. % C_{60} . При получении полимерных композитов сначала диспергировали МУНТ в тетрагидрофуране в течение 30 мин, используя ультразвуковой диспергатор УЗДН-А. Затем добавляли раствор ПВК (“Aldrich”) или ПВК + C_{60} в тетрагидрофуране, смешивали и вязкую смесь вновь подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 мин. Сразу после этого раствор поливали на подложку. Оптические спектры записывали на спектрофотометре “Shimadzu UV-3101PC” в полимерных слоях, нанесенных на кварцевое стекло. Для анализа электрических или фоторефрактивных характеристик раствор поливали на поверхность прозрачного электрода из ИТО, покрытого пленкой из Al_2O_3 , затем растворитель испаряли при повышенной температуре (около $60^\circ C$) с целью сокращения времени формирования твердого полимерного слоя. Фототок измеряли в ячейке типа сэндвич: прозрачный электрод из ИТО– Al_2O_3 –полимерный композит–электрод из Ag (паста коллоидального серебра, диаметр около 2 мм). Для изучения фоторефрактивных характеристик использовали ячейку строения ИТО– Al_2O_3 –полимерный композит– Al_2O_3 –ИТО. Напыленная пленка Al_2O_3 толщиной несколько нанометров обеспечивала снижение темнового тока, обусловленного инжекцией дырок из ИТО в слой.

Для исследования фоторефрактивных характеристик применяли голографическую установку с использованием линейно поляризованного излучения Nd:YAG-лазера (1064 нм). Лазерный луч разделялся на два луча равной интенсивности, которые с помощью зеркал совмещались на измерительной ячейке. Лучи пересекались в полимерном слое под углом $2\theta = 15^\circ$. Наклон биссектрисы этого угла к поверхности ячейки составлял $\phi = 45^\circ$. Диаметр области пересечения лучей около 5 мм. В области пересечения лучей возникала интерференция, период интерференционной решетки $\Lambda = \lambda/(2n \sin \theta) = 2.55$ мкм при $\lambda = 1064$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обязательными компонентами фоторефрактивного композита являются фотосенсибилизатор,

нелинейные оптические хромофоры и транспортные центры. Фоторефрактивный эффект включает следующие основные процессы: фотогенерацию электрон-дырочных пар в области ярких интерференционных полос, их разделение и транспорт под воздействием приложенного постоянного электрического поля E_0 , а также последующий захват на ловушках, обеспечивающий формирование пространственно разделенных захваченных зарядов разных знаков и возникновение между ними периодического поля пространственного заряда E_{sc} . Поляризация нелинейных оптических хромофоров в периодическом суммарном поле $E_{tot} = E_{sc} + E_0$ вызывает модуляцию показателя преломления Δn , т.е. образование фазовой голограммы (дифракционной решетки в случае лучей с плоским волновым фронтом). В работе использованы композиты на основе полимера с высокой температурой стеклования (ПВК, $T_g = 200^\circ C$), в котором жестко закрепляется хаотическое распределение нелинейных оптических хромофоров, полученное при поливе слоев из раствора. Поскольку в этих условиях только восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$ имеет ненулевое значение, необходимо применять протяженные нелинейные оптические хромофоры (например, углеродные нанотрубки), так как молекулярная поляризуемость γ мала в случае небольших молекул, но растет с увеличением длины хромофора l пропорционально $l^{2.4}$ и достигает значительных величин. Амплитуда периодической модуляции показателя преломления дается соотношением

$$\Delta n = (2\pi/n)\chi^{(3)}(E_{tot})^2, \quad (1)$$

где $\chi^{(3)} = Nf^4\gamma/5$ – электрическая восприимчивость третьего порядка, $f = (n^2 + 2)/3$ – корреляционный фактор (для ПВК $n = 1.5$).

Фоторефрактивный эффект возникает только в случае различного смещения зарядов противоположных знаков от места их фотогенерации. Амплитуда поля E_{sc} и, следовательно, дифракционная решетка оказываются пространственно смещенными на расстояние Δx или на фазу $\psi = 2\pi\Delta x/\Lambda$ относительно интерференционной решетки. В настоящей работе выполняются условия, при которых вследствие фазового сдвига ψ отраженная от дифракционной решетки часть лу-

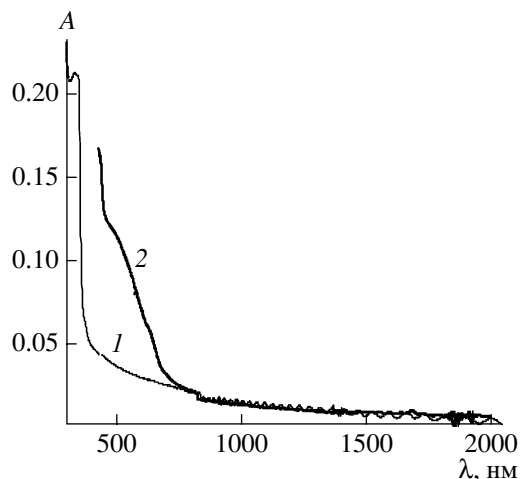


Рис. 1. Оптические спектры композита ПВК–0.43 мас. % МУНТ (1) и композита, дополнительно содержащего 3 мас. % C_{60} (2).

ча 1 совпадает по фазе и направлению с проходящим лучом 2 (сигнальным лучом), который распространяется от интерференционной полосы к дифракционной решетке, и их конструктивная интерференция приводит к увеличению интенсивности луча 2. Отраженная часть луча 2 совпадает по направлению с лучом 1, но противоположна ему по фазе, что обуславливает их деструктивную интерференцию и снижение интенсивности луча 1 (накачивающего луча). Достаточно поменять направление поля E_0 , и соответствующая переменная направления дрейфа зарядов обеспечит изменение знака фазового сдвига. В этих условиях усилива-

ется луч 1, а луч 2 погашается. В настоящей работе использовали геометрию, при которой усиливался луч 2 и погашался луч 1 при отрицательном потенциале на электроде на выходе лучей из слоя (на выходном электроде), и луч 2 погашался, а луч 1 усиливался при положительном потенциале на выходном электроде.

На рис. 1 представлены оптические спектры композита из ПВК и 0.43 мас. % МУНТ и композита, дополнительно содержащего 3 мас. % C_{60} . Как видно, фуллерен C_{60} не дает заметного вклада в оптическое поглощение A при длине волны 1064 нм. Измерения $A(1064)$ в полимерных слоях разной толщины d позволили надежно определить коэффициент оптического поглощения $\alpha = 2.3A(1064)/d = 18 \text{ см}^{-1}$ в композитах из ПВК и 0.43 мас. % МУНТ.

При определении фототока сначала измеряли темновой ток j_d , затем включали освещение образца лучом Nd:YAG-лазера непрерывного действия (интенсивность $I_0 = 4.6 \text{ Вт/см}^2$) со стороны прозрачного электрода из ИТО и измеряли суммарный ток $j = j_d + j_{ph}$. Фототок оценивали по разности $j_{ph} = j - j_d$ после достижения стационарного значения суммарного тока. Полевая зависимость фототока для слоя ПВК–0.43 мас. % МУНТ, а также слоя, дополнительно содержащего 3 мас. % C_{60} , приведена на рис. 2а. Видно, что присутствие C_{60} не влияет на фототок. На рис. 2б представлена полевая зависимость квантовой эффективно-

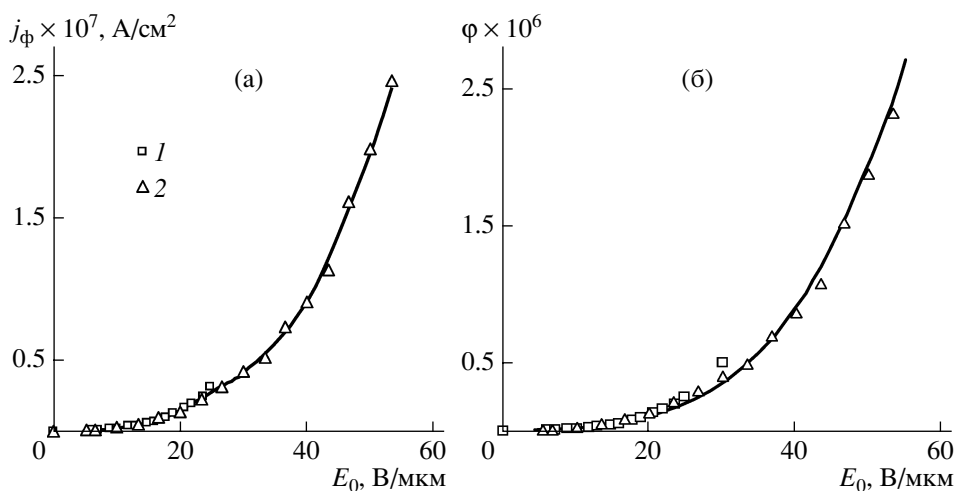


Рис. 2. Полевые зависимости фототока (а) и квантовой эффективности образования подвижных носителей заряда (б) в слоях ПВК–0.43 мас. % МУНТ (1), а также ПВК–0.43 мас. % МУНТ–3 мас. % C_{60} (2). Толщина слоя 17 мкм.

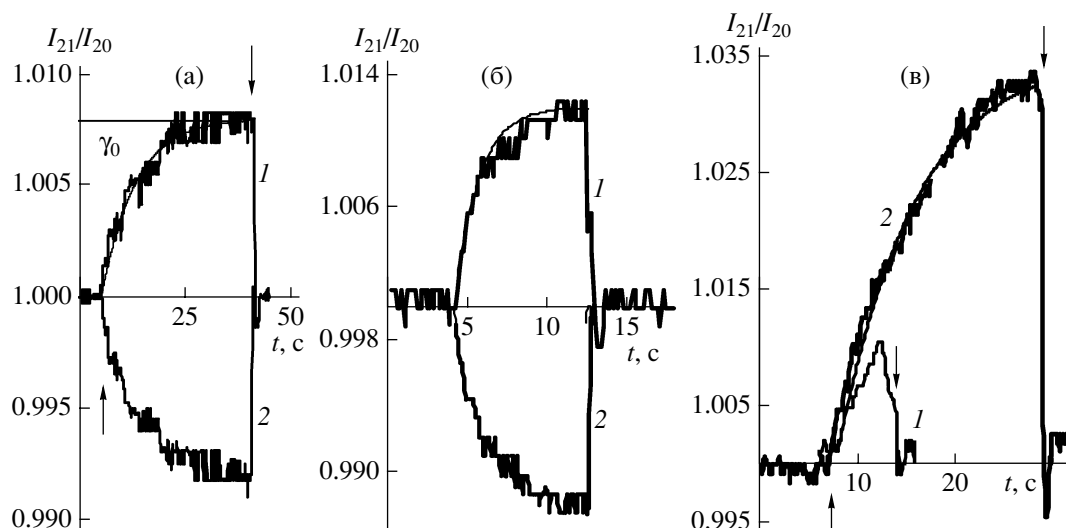


Рис. 3. Изменение интенсивности луча 2 при включении луча 1, измеренное в слоях ПВК–0.43 мас. % МУНТ (а), ПВК–0.43 мас. % МУНТ–2 мас. % C_{60} (б), ПВК–0.43 мас. % МУНТ–3 мас. % C_{60} (в). Стрелки вверх–вниз соответствует включению–выключению луча 1. а, б – Кривые 1 и 2 измерены при отрицательном и положительном потенциале на выходном электроде соответственно; в – кривые 1 и 2 измерены до и после предосвещения в течение 6 мин соответственно. Толщина слоев 15 мкм, $E_0 = 66$ В/мкм.

сти образования подвижных носителей заряда, оцененная по полевой зависимости фототока $j_{ph}(E_0)$ по формуле

$$\varphi(E_0) = j_{ph}(E_0)hc/\lambda e \{ I_0(1 - \exp[-\alpha(1064)d]) \}, \quad (2)$$

где $\{ I_0(1 - \exp[-\alpha(1064)d]) \}$ – поглощенная в слое энергия света, $hc/\lambda = 1.165$ эВ – энергия кванта света при длине волны 1064 нм, e – заряд электрона. На рис. 2б сплошная кривая соответствует приведенному в работе [6] решению уравнения Онзагера $\varphi(E_0) = P(r_0, E_0)\varphi_0$ в виде степенной зависимости $\varphi \sim (E_0)^4$. Здесь φ_0 – квантовый выход термализованных электрон-дырочных пар с начальным радиусом разделения r_0 , $P(r_0, E_0)$ – вероятность того, что при начальном радиусе разделения r_0 заряды избегают рекомбинации. Экспериментальные полевые зависимости квантовой эффективности, оцененные по формуле (2), хорошо аппроксимируются уравнением Онзагера при $\varphi_0 = 0.8$ и $r_0 = 9.8$ Å.

Оптическая нелинейность третьего порядка подробно исследована в ряде композитов, содержащих МУНТ, в частности, в композитах на основе поли[2-метокси-5-октиокси]-*p*-фениленвинилена [7]. Восприимчивость $\chi^{(3)}$ оценена при 1064 нм по разности между восприимчивостями композита и полимера без добавок. За вычетом

вклада от термического эффекта оценено, что электронная восприимчивость третьего порядка, обусловленная наличием 3.75 мас. % МУНТ, составляет $\chi^{(3)} = 3.58 \times 10^{-11}$ см³/эрг. (При содержании 0.43 мас. % МУНТ это соответствует восприимчивости 0.41×10^{-11} см³/эрг.)

Наличие фотоэлектрической чувствительности при 1064 нм в композитах ПВК–МУНТ и нелинейных оптических свойств МУНТ позволяет предполагать, что эти композиты обладают также фоторефрактивной чувствительностью на длине волны 1064 нм.

Кинетические кривые двулучевого взаимодействия были измерены в композитах из ПВК и 0.43 мас. % МУНТ в отсутствие добавок и в присутствии 1.2–3 мас. % C_{60} . На рис. 3 представлены кинетические кривые, измеренные в слое из ПВК и МУНТ (рис. 3а), а также слоях, дополнительно содержащих 2 (рис. 3б) и 3 мас. % C_{60} (рис. 3в). Кривые измерены при равной интенсивности падающих на слой лучей $I_1(0) = I_2(0) = 0.14$ Вт/см² и напряженности поля $E_0 = 66$ В/мкм при такой последовательности операций: сначала включали луч 2 и измеряли его интенсивность на выходе из ячейки I_{20} ; затем в момент $t = 0$ прикладывали отрицательный потенциал к выходному электроду, интенсивность луча 2 при этом не изменялась, через определенный промежуток времени включа-

ли луч 1 и затем выключали. Как видно на рис. 3, после включения луча 1 (стрелка вверх) интенсивность луча 2 I_{21} нарастала, а после выключения луча 1 (стрелка вниз) принимала исходное значение I_{20} . Относительное возрастание интенсивности луча 2 во времени после включения луча 1 может быть аппроксимировано зависимостью (плавные кривые на рис. 3)

$$I_{21}/I_{20} = 1 + (\gamma_0 - 1)\{1 - \exp[-(t - t_0)/\tau]\} \quad (3)$$

Здесь γ_0 – фактор усиления, т.е. отношение интенсивностей I_{21}/I_{20} в условиях, когда I_{21} достигает насыщения; τ – постоянная времени формирования решетки или время отклика композита на двухлучевое воздействие. Коэффициент двухлучевого усиления Γ связан с фактором усиления зависимостью

$$\Gamma L = \ln[\gamma_0/(2 - \gamma_0)] \quad (4)$$

($L = d/\cos(\phi - \theta)$ – оптический путь луча 2 в слое) и определяется максимальной модуляцией показателя преломления Δn и фазовым сдвигом ψ

$$\Gamma = 4\pi\Delta n \cos 2\theta \sin \psi / \lambda \quad (5)$$

На рис. 3а и 3б показано, как погашается луч 2 – снижается отношение I_{21}/I_{20} (кривые 2), когда к выходному электроду приложен положительный потенциал. Снижение I_{21}/I_{20} (кривые 2) имеет вид

$$I_{21}/I_{20} = 1 - (\gamma_0 - 1)\{1 - \exp[-(t - t_0)/\tau]\},$$

полностью асимметричной зависимости (3), т.е. совпадает с кривой 1 по параметрам γ_0 и τ . При концентрации C_{60} 3 мас. % параметры γ_0 и τ искажены: на рис. 3в (кривая 1) показано, что при включении луча 1 отношение I_{21}/I_{20} сначала растет, достигает максимума и затем начинает убывать. Установлено, что это связано с накоплением объемного заряда в приэлектродном пространстве при прохождении темнового тока, приводящем к снижению E_0 в ходе измерения кинетической кривой.

На рис. 4 представлена измеренная при $E_0 = 66$ В/мкм зависимость фактора усиления γ_0 и времени отклика τ от содержания C_{60} . Видно, что композит из ПВК и 0.43 мас. % МУНТ в отсутствие фуллерена характеризуется фактором усиления $\gamma_0 = 1.008$ и временем отклика $\tau = 8$ с; при

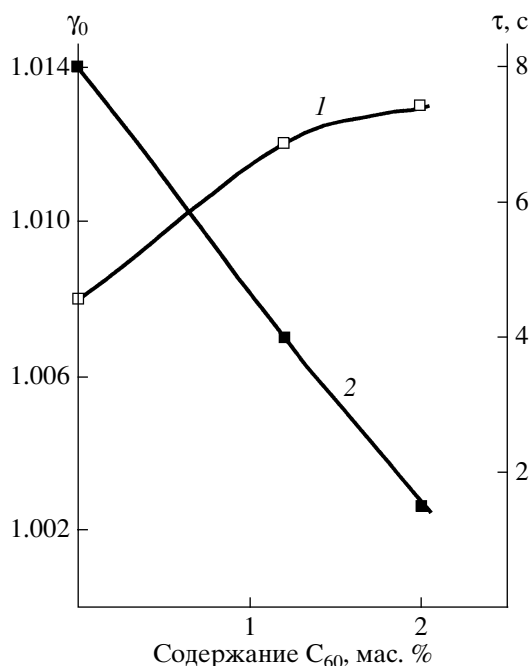


Рис. 4. Зависимость фактора усиления γ_0 (1) и времени отклика τ (2) от содержания C_{60} в композите ПВК–0.43 мас. % МУНТ. Толщина слоя 15 мкм, $E_0 = 66$ В/мкм.

введении 2 мас. % C_{60} γ_0 увеличивается до 1.013 и время отклика τ сокращается до 1.2 с. Эти изменения могут быть связаны с протеканием следующих процессов. Скорость формирования дифракционной решетки $\partial\Delta n/\partial t \sim 1/\tau$ определяется соотношением

$$\begin{aligned} \partial\Delta n/\partial t &\sim \partial E_{sc}/\partial t \sim \partial N_c/\partial t \sim \\ &\sim [\phi I_0(1 - 10^{-A(1064)})\lambda e/hc] - N_c/t_c, \end{aligned} \quad (6)$$

где N_c – количество зарядов, захваченных в ловушках и формирующих поле пространственного заряда E_{sc} , t_c – время их пребывания в ловушках. Взаимное положение энергетических уровней компонентов слоя показано на рис. 5. Работа выхода с очищенной от следов кислорода поверхности МУНТ равна 4.3 эВ [8]. Поскольку мы очищали МУНТ от примеси катализатора обработкой в кислоте (с последующим многократным отмыванием в воде) [4], возможное формирование карбоксильных групп на поверхности трубок могло увеличить работу выхода до 5.1 эВ [8]. Как показано на рис. 5, в композитах, содержащих C_{60} , при фотовозбуждении МУНТ лазером с длиной

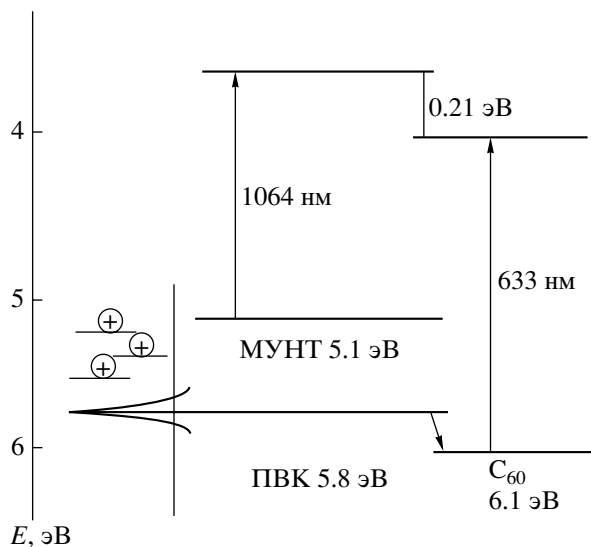
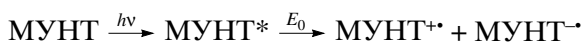


Рис. 5. Взаимное положение энергетических уровней в композите из ПВК–МУНТ– C_{60} .

волны 1064 нм происходит образование, разделенные заряды в поле E_0



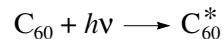
и последующий транспорт дырок $\text{МУНТ}^{+\cdot} + \text{МУНТ} \xrightarrow{E_0} \text{МУНТ} + \text{МУНТ}^{+\cdot}$ и электронов $\text{МУНТ} + \text{МУНТ}^{-\cdot} \xrightarrow{E_0} \text{МУНТ}^{-\cdot} + \text{МУНТ}$. Далее может следовать энергетически выгодный захват электронов молекулами фуллерена: $\text{МУНТ}^{-\cdot} + C_{60} \rightarrow \text{МУНТ} + C_{60}^{-\cdot}$. Этот захват приводит к увеличению времени t_c пребывания в ловушках захваченных зарядов и, в соответствии с формулой (6), к повышению скорости формирования дифракционной решетки $\partial\Delta n/\partial t$ ($\sim 1/\tau$). При введении C_{60} возрастает также и фактор усиления γ_0 , так как в условиях насыщения (когда $\partial\Delta n/\partial t = 0$) из-за увеличения времени жизни t_c повышается концентрация зарядов, захваченных в ловушках, N_c , поэтому возрастает E_{sc} и, следовательно, Δn при насыщении.

На рис. 3в (кривая 2) видно более чем трехкратное увеличение фактора усиления в образце, содержащем 3 мас. % C_{60} , в том случае, когда перед измерением кинетической кривой образец был освещен непрерывным He:Ne-лазером (633 нм, 0.2 Вт/см²) в течение 6 мин в отсутствие поля E_0 . Влияние предосвещения на фоторефрактивные характеристики полимерных композитов

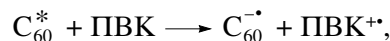
видимого и ближнего ИК-диапазонов (830 нм) исследовалось ранее [9–11]. Было показано, что основным эффектом предосвещения является увеличение скорости формирования дифракционной решетки, обусловленное тем, что при измерении фоторефрактивной кинетической кривой преобладает перераспределение зарядов, которые образуются в ходе предосвещения.

В нашей работе [5] по исследованию фоторефрактивного эффекта при 1550 нм в ПВК, содержащем одностенные углеродные нанотрубки и C_{60} , было установлено, что предосвещение при 633 нм обеспечивает рост коэффициента двулучевого усиления Γ , оцениваемого по формуле (4).

Предосвещение образцов из ПВК, МУНТ и C_{60} также приводит к увеличению коэффициента двулучевого усиления. Как уже отмечалось, в композите, содержащем 3 мас. % C_{60} , шестиминутное предосвещение обеспечивает повышение γ_0 более чем в 3 раза (рис. 3в, кривая 2). Показанное на рис. 5 взаимное положение энергетических уровней является основанием для заключения, что при фотовозбуждении фуллерена в ходе предосвещения



протекает энергетически выгодный процесс



обеспечивающий появление дырок в ПВК. Можно предположить, что дырки заполняют глубокие ловушки (концевые группы ПВК, карбазолильные димеры и т.д.) и ограничивают их влияние на транспорт дырок, генерированных в МУНТ в условиях записи голограммы.

Чтобы определить факторы, приводящие к увеличению коэффициента Γ в результате предосвещения, в композитах из ПВК, 0.43 мас. % МУНТ и 2 мас. % C_{60} были измерены дифракционная эффективность η

$$\eta = \sin^2(\Delta n \pi d \cos 2\theta) / \{ \lambda [\cos(\phi - \theta) \cos(\phi + \theta)] \}^{0.5} \quad (7)$$

и коэффициент двулучевого усиления Γ до и сразу после предосвещения. При измерении дифракционной эффективности решетка записывалась двумя лучами с длиной волны 1064 нм, а в каче-

Влияние предосвещения на основные фоторефрактивные характеристики композита из ПВК, 0.43 мас. % МУНТ и 2 мас. % C_{60} ($E_0 = 83.3$ В/мкм, толщина образца 12 мкм)

Время предосвещения, мин	η	Γ , см ⁻¹	Δn	$\sin \psi$	ψ , град
0	0.007	12.2	0.0026	0.042	2.34
2	0.01	20.4	0.0031	0.057	3.25

стве считывающего был использован третий луч с длиной волны 633 нм, излучаемый He-Ne-лазером. Этот луч пересекал образец параллельно лучу 1. С целью ослабления воздействия на композит его интенсивность была снижена до $I_3 = 0.02$ мВт/см². При измерении дифракционной эффективности сначала включали луч 3, затем записывающие лучи. Включение и последующее выключение поля $E_0 = 83.3$ В/мкм (толщина образца 12 мкм) приводило соответственно к снижению интенсивности I_3 до стационарного значения I_{3E} и последующему возвращению к исходной величине I_{30} . В таблице приведены измеренные до и после предосвещения дифракционная эффективность $\eta = (I_{30} - I_{3E})/I_{30}$ и коэффициент Γ , а также рассчитанная по формуле (7) модуляция показателя

преломления Δn и фазовый сдвиг ψ , оцененный подстановкой Δn в формулу (5). Данные, приведенные в таблице, показывают, что увеличение коэффициента Γ почти в 1.7 раза в результате предосвещения в течение 2 мин, обеспечивающего частичное заполнение глубоких дырочных ловушек, обусловлено возрастанием Δn на 20% и фазового сдвига ψ почти в 1.4 раза.

На рис. 6 приведены полевые зависимости коэффициента двулучевого усиления, оцененного по формуле (4) при измерении фактора усиления γ_0 в композитах из ПВК, МУНТ и 2 мас. % C_{60} без предосвещения и с предосвещением в течение 5 мин. Как видно, пятиминутное предосвещение обуславливает двукратное увеличение коэффициента двулучевого усиления в широком диапазоне напряженностей приложенного поля E_0 .

Таким образом, в настоящей работе показано, что композиты из ПВК и МУНТ обладают фотоэлектрической и фоторефрактивной чувствительностью при 1064 нм. Изучение фоторефрактивных характеристик в отсутствие и в присутствии фуллерена C_{60} , а также в условиях предосвещения позволило высказать предположение, что в ПВК присутствуют ловушки для дырок, фотогенерированных в МУНТ в условиях записи фазовой голограммы. Заполнение этих ловушек в результате предосвещения приводит к увеличению модуляции показателя преломления и фазового сдвига, что, согласно формуле (5), обеспечивает рост коэффициента двулучевого усиления.

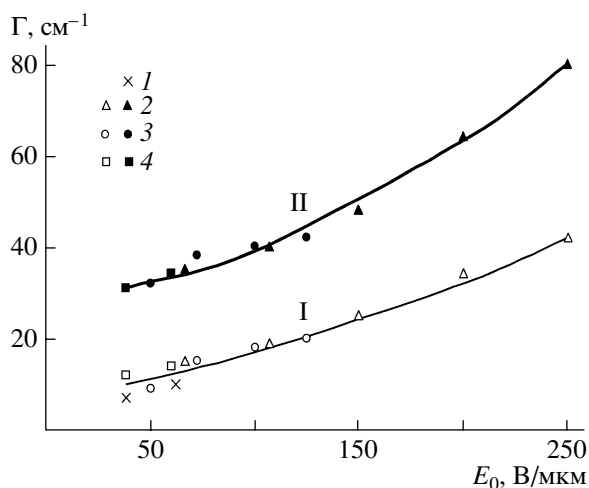


Рис. 6. Полевые зависимости коэффициента двулучевого усиления, измеренные без предосвещения (I) и после предосвещения в течение 5 мин (II). Толщина слоя 20 (1), 6 (2), 12 (3) и 17 мкм (4); содержание C_{60} 1.2 (1) и 2 мас. % (2-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu P., Turek J.J., French P.M.W., Melloch M.R., Nolte D.D. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 3. P. 575.
2. Yu P., Balasubramanian S., Ward T.Z., Chandrasekhar M., Chandrasekhar H.R. // Synth. Met. 2005. V. 155. № 2. P. 406.
3. Ванников А.В., Rychwalski R.W., Гришина А.Д., Перешивко Л.Я., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Золотаревский В.И. // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 99. № 4. С. 672.
4. Licea-Jimenes L., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya., Krivenko T.V., Savelyev V.V., Rychwalski R.W., Vannikov A.V. // Carbon. 2006. V. 44. № 1. P. 113.
5. Гришина А.Д., Перешивко Л.Я., Licea-Jimenes L., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Rychwalski R.W.,

- Ванников А.В. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 4. С. 311.
6. Mozumder A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 11. P. 4300.
7. Yi W., Feng W., Zhang Ch., Long Y., Zhang Zh. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. № 9. P. 094301.
8. Ago H., Kugler T., Cacialli F., Salaneck W.R., Shaffer M.S.P., Windle A.H., Friend R.H. // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. № 38. P. 8116.
9. Grunnet-Jepsen A., Wright D., Smith B., Bratcher M.S., DeClue M.S., Siegel J.S., Moerner W.E. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. № 5. P. 553.
10. Mecher E., Gallego-Gomez F., Tillmann H., Hörhold H.-H., Hummelen J.C., Meerholz K. // Nature. 2002. V. 418. № 6901. P. 959.
11. Ostroverkhova O., Moerner W.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 7. P. 3267.

Near-Infrared Range Photorefractive Composites Based on Poly(vinylcarbazole), Multiwall Carbon Nanotubes, and Fullerene C₆₀

A. D. Grishina^a, L. Licea-Jiménes^{b, c}, L. Ya. Pereshivko^a, T. V. Krivenko^a,
V. V. Savel'ev^a, R. W. Rychwalski^b, and A. V. Vannikov^a

^a Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

^b Department of Materials Science and Engineering, Chalmers University of Technology,
SE-41296 Göteborg, Sweden

^c Centro de Investigaciyn en Materiales Avanzados,
A.C. Miguel de Cervantes 120 Complejo Industrial, Chihuahua
31109 Chihuahua, Chih, Mexico

e-mail: van@elchem.ac.ru

Abstract—For composites based on poly(vinylcarbazole) and multiwall carbon nanotubes, photorefractive characteristics at 1064 nm have been studied in the presence and absence of fullerene C₆₀. It has been found that the introduction of fullerene C₆₀ provides an increase in the two-beam gain coefficient of a laser beam and a reduction in the time of hologram recording. The preillumination of the fullerene-containing layer with a continuous light from a He–Ne laser (633 nm) leads to an additional increase in the two-beam gain coefficient.

УДК 541.64:539.199

КОНФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЗВЕЗД¹

© 2008 г. Т. М. Бирштейн*, А. А. Меркурьева*, Ф. А. М. Leermakers**, О. В. Рудь*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Wageningen University, Dreijenplein 6
6703 HB Wageningen, the Netherlands

Поступила в редакцию 30.07.2007 г.

Принята в печать 12.03.2008 г.

Структура полимерных и полиэлектролитных звезд в растворе исследована путем совместного анализа результатов теории, учитывающей нелокальные эффекты, и численных расчетов на основе метода Схойтенса–Флира. Ограничением теории является предположение о фиксации концов полимерных цепей на внешней поверхности, ее достоинством – возможность получить компактные и легко интерпретируемые результаты. Метод Схойтенса–Флира позволяет исследовать конформации без введения дополнительных ограничений. Сочетание аналитических методов и прямого численного расчета оказывается особенно информативным.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие сильно разветвленные полимерные системы привлекают к себе особое внимание в связи с возможностью их использования для направленного транспорта биологических и лекарственных молекул в клетке [1–4]. Это инициирует дополнительный интерес к изучению свойств сильно разветвленных систем, к которым относятся микрогели [5–7], мицеллярные структуры и звездообразные полимеры [8–14], дендримеры [15–17] и т.д.

С теоретической точки зрения более простыми для исследования являются регулярно разветвленные макромолекулы. Однако большое число работ, посвященных дендримерам, пока не дало полной качественной модели их конформации. Наблюдаемая в эксперименте “твердотельная” связь MM и размера R дендримеров $R \sim M^{1/3}$ [18] на основе простых моделей пока установлена не была [19–23].

Простейшая из регулярно разветвленных цепей – полимерная звезда, построенная из фикси-

рованного числа одинаковых по химическому составу и контурной длине лучей.

Теория таких незаряженных звезд, погруженных в хороший или θ -растворитель, была разработана в классической работе Daoud и Cotton [24] и в работе Бирштейн и Жулиной [25]. Последняя содержит краткий обзор причин неудачи предшествовавших теоретических исследований, который кажется нам небезынтересным и спустя более 20 лет. Цитируемые работы базировались на развитой к этому времени теории плоских полимерных щеток [26, 27], свободные концы которых фиксированы на внешней поверхности. Звезда трактовалась как сферическая полимерная щетка в квазиплоском (QP) приближении – концентрация звеньев в каждом единичном субслое щетки на расстоянии r от центра предполагалась равной концентрации звеньев в плоской щетке при той же площади прививки, что и растущая с r эффективная доступная для каждой ветви в субслое поверхность.

Модель плоской полимерной щетки с фиксированными концами – “box”-модель (или “модель аккордеона” [26, 27]) – естественно приводит к представлению о такой щетке как об однородной системе, т.е. системе с постоянной плотностью. Плотность регулируется балансом отталкивательного взаимодействия цепей и силой их упругого растяжения. В цитируемых работах

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33216 и 08-03-00336-а) и фонда NWO–РФФИ (грант 06-04-89402; NWO 047.017.026).

E-mail: birshstein@imc.macro.ru (Бирштейн Татьяна Максимова).

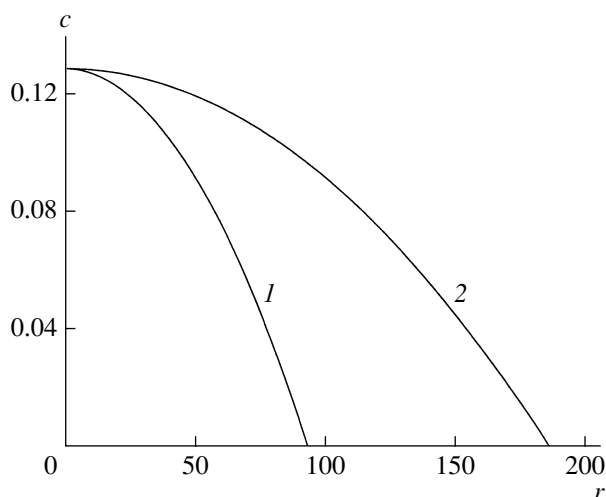


Рис. 1. Профили плотности плоских щеток в хорошем растворителе. Длина привитых цепей $N = 500$ (1) и 1000 (2), плотность прививки $\sigma = 0.016$. Параметр Флори $\chi = 0$.

[24, 25] предполагалось, что в звезде, как и в “box”-модели плоской щетки, уравниваются именно локальные вклады в свободную энергию щетки.

При отсутствии упрощающего приближения о фиксации концов ситуация оказывается более интересной уже для плоской щетки как в экспериментальном плане, так и с точки зрения теории. Включение в общую задачу минимизации свободной энергии, возможности неоднородного растяжения каждой цепи и различия в полной степени растяжения отдельных цепей делает щетку более свободной и способной к дополнительной самоорганизации. В ней возникают дальнедействующие нелокальные эффекты. Свободные концы такой щетки распределены по всей ее высоте H , пропорциональной контурной длине $L = Na$ привитых цепей (N – степень полимеризации, a – длина звена, в дальнейшем принимаемая за единицу) и зависящей от плотности прививки σ . Для щетки в хорошем растворителе

$$H \sim N\sigma^{1/3} \quad (1)$$

Плотность звеньев в щетке оказывается убывающей функцией расстояния от плоскости прививки, причем существенно не само это расстояние, а его величина, отнесенная к предельной высоте щетки. Таким образом, в этой системе

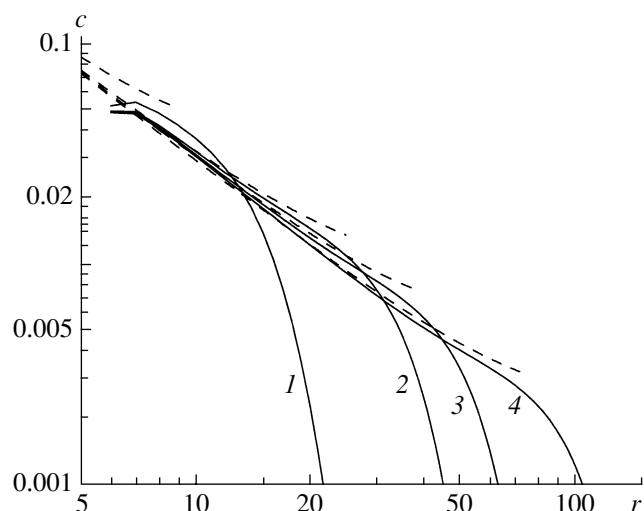


Рис. 2. Профили плотности незаряженных звезд из пяти лучей. Сплошные кривые – расчет по методу Схойтенса–Флора при $N = 100$ (1), 500 (2), 1000 (3) и 3000 (4). Штриховые линии – соответствующий расчет по NL-теории.

проявляется нелокальный эффект – зависимость характеристики (плотности звеньев, растяжения цепей) в субслое на расстоянии x от плоскости прививки становится функцией полного размера щетки и, в частности, функцией полной степени их растяжения.

На рис. 1 сопоставлены профили плотности двух погруженных в хороший растворитель щеток с одинаковой плотностью прививки, но с разной длиной цепей, $N_1 < N_2$ (параметр взаимодействия Флори χ здесь и всюду на рисунках, где не указано обратного, равен нулю).

Вернемся к звезде. В данном случае даже при фиксации концов цепи на внешней поверхности щетки система не является однородной. Доступная для элементов ветви поверхность (объем единичного сферического субслоя) растет с удалением r от центра как r^2 . Ветви стремятся сильнее растянуться вблизи центра, чтобы достичь большего доступного объема. Эффект во внутренней части звезды нелокален, он зависит от длины цепи: чем длиннее цепь, тем сильнее вытягивание внутренней части ветвей. Типичные профили плотности звезд с разной длиной ветвей приведены на рис. 2. Интересно, что на рис. 1 и 2 эффекты противоположны по знаку – нелокальные эффекты, связанные с распределением концов в плоских щетках, приводят к меньшей плотности

щеток из более коротких цепей, а нелокальные эффекты в звезде, которые можно назвать “центробежными”, – к уменьшению плотности во внутренней части звезды при росте длины ветвей.

Аналитическая теория изогнутых (цилиндрических и сферических) выпуклых щеток, учитывающая нелокальные эффекты (**NL-теория**), была недавно развита в [28]. Цель данной работы – построение NL-теории полимерных (включая полиэлектролитные) звезд. Мы используем NL-теорию изогнутых щеток [28]. К сожалению, аналитическая NL-теория включает предположение о фиксации концов цепей на внешней поверхности. Учет возможности распределения концов цепей в таких щетках наталкивается на большие трудности. Рост доступного объема при удалении от центра приводит к выталкиванию концов цепей на периферию. Однако толщина периферийного слоя, содержащего концы цепей, может оказаться довольно значительной. По существу, начиная примерно с половины своего полного радиуса, звезда практически эквивалентна плоской щетке, в которой, как известно, свободные концы распределены по всему объему.

Чтобы рассмотреть структуру звезд при возможности распределения концов цепей, используем численный метод Схойтенса–Флира [29, 30] для решения уравнений самосогласованного поля (метод SF-SCF, ниже будем называть его моделированием), позволяющий исследовать конформации без введения дополнительных ограничений. В частности, при моделировании не фиксируются режимы поведения системы, а рассчитываются ее состояния при учете всех типов взаимодействий. В аналитической теории обычно рассматривается тот или иной режим поведения во всех частях системы при доминировании определенных взаимодействий. Это приближение аналитической теории, разумеется, преодолимо, однако приводит к громоздкости результатов. Как будет показано, аналитическая NL-теория хорошо согласуется с результатами моделирования при описании внутренней части звезд.

В работах [13, 14] метод Схойтенса–Флира уже применялся для исследования конформаций полиэлектролитных звезд. В данной работе в отличие от работ [13, 14] особое внимание обращено на проявление нелокальных эффектов. Поскольку такие эффекты представляют собой стремле-

ние цепи уйти от центра (“центробежные эффекты”) и они сильно зависят от размеров цепи, были детально исследованы зависимости конформаций лучей звезд от их длины.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЗВЕЗД

Общий формализм

Характеристики полимерной звезды – ее размер R и свободная энергия F_{tot} связаны с распределением плотности сегментов $c(r, R)$ и плотности свободной энергии $f(c(r, R))$ очевидными соотношениями

$$F_{tot} = 4\pi \int_a^R f(c(r, R)) r^2 dr \quad (2)$$

$$N = \frac{4\pi}{f} \int_a^R c(r, R) r^2 dr, \quad (3)$$

где $a \leq r \leq R$ – радиальная координата, $a = r_{min}$, f – число лучей в звезде, N – степень полимеризации луча, размер и объем сегмента (предполагаемого сферически симметричным) приняты за единицу. Концы лучей предполагаются фиксированными на внешнем радиусе R . С учетом нелокальных эффектов профиль плотности $c(r, R)$ зависит не только от r , но и от полного размера звезды R .

Плотность свободной энергии $f(c)$ представляется суммой вкладов, обусловленных растяжением цепей и межцепным взаимодействием $f_{int}(c)$:

$$f(c) = \frac{B}{cr} + f_{int}(c) \quad (4)$$

$(B = \frac{3}{2} \left(\frac{f}{4\pi}\right)^2)$, а характер зависимости f_{int} от c определяется природой взаимодействий в системе). Следуя работе [28], можно представить основные вклады в f_{int} в виде

$$f_{int} = Ac^\gamma \quad \text{при } \gamma = 1/2, 2, 3 \quad (5)$$

$$f_{int} = A c \ln c \quad \text{при } \gamma = 1 \quad (6)$$

Здесь $\gamma = 1/2$ и $\gamma = 1$ относятся к ионизируемой ($\gamma = 1/2$, слабый или “отожженный” полиэлектролит) или ионизованной щетке ($\gamma = 1$, сополимер сильного

Значения параметра A для различных γ

Система	γ	A
Нейтральная щетка в θ -растворителе	3	w
Нейтральная щетка в хорошем растворителе	2	v
Щетка из сильного полиэлектролита, высокая соленость	2	$\alpha_b^2/2c_s$
Щетка из слабого полиэлектролита, высокая соленость	2	$\alpha_b^2/2c_s$
Щетка из сильного полиэлектролита, низкая соленость	1	α_b
Щетка из слабого полиэлектролита, низкая соленость	1/2	$-[2\alpha_b c_s/(1-\alpha_b)]^{1/2}$

Примечание. α_b – степень ионизации в разбавленном растворе.

полиэлектролита и незаряженного полимера или “закаленный” полиэлектролит) в условиях низкой ионной силы. Величина $\gamma = 2$ относится к случаю незаряженной щетки в хорошем растворителе, а также к полиэлектролитной (как слабый, так и сильный полиэлектролит) щетке в условиях высокой ионной силы. Границу между низкой и высокой ионной силой (предполагается наличие только одно-одновалентной соли) определяет концентрация собственных противоионов, нейтрализующих заряд щетки αc (α – степень ионизации). Области низкой и высокой ионной силы (осмотический и солевой режимы поведения щетки) соответствуют значениям концентрации соли в среде $c_s < \alpha c$ и $c_s > \alpha c$, где c_s – концентрация соли в среде. Наконец, $\gamma = 3$ относится к незаряженной щетке в θ -растворителе. Значения коэффициентов A в формулах (5) и (6) для различных взаимодействий приведены в таблице.

Минимизация функционала F_{tot} (уравнение (2)) по распределению плотности $c(r)$ при учете нормировки (3) приводит к выражению

$$\frac{\partial f(c(r, R))}{\partial c(r, R)} = \lambda \quad (7)$$

($-\lambda$ – неопределенный множитель Лагранжа). Как видно, λ имеет смысл обменного химического потенциала полимер–растворитель, имеющего

постоянное значение, которое не зависит от r . При $r = R$ должно выполняться граничное условие равновесия со свободным растворителем, эквивалентное условию минимума свободной энергии приграничных звеньев

$$\left. \frac{\partial \left(\frac{f(c(r, R))}{c(r, R)} \right)}{\partial c(r, R)} \right|_{r=R} = 0 \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) NL-теории позволяют в принципе решить задачу о полимерных звездах при любых взаимодействиях. В этой работе мы ограничимся исследованием различных режимов, когда какие-либо из взаимодействий являются доминирующими. Иными словами, будем пользоваться одночленной формулой (5) или (6) при выбранном значении γ .

Как уже отмечалось, исходное описание полимерных звезд базировалось на QR-приближении. В пренебрежении нелокальными эффектами уравнение (8) можно распространить на все, а не только граничные, значения r , заменив им уравнение (7).

Таким образом, QR-теория базируется на соотношении

$$\frac{\partial f(c(r))}{\partial c(r)} = 0, \quad (9)$$

причем плотность c_{QP} в этом приближении зависит только от координаты r . Представим результаты NL-теории $c_{NL}(r, R)$ в виде произведения локальной составляющей $c_{QP}(r)$ и поправки $1/\phi(r, R)$, учитывающей нелокальные взаимодействия:

$$c_{NL}(r, R) = \frac{c_{QP}(r)}{\phi(r, R)} \quad (10)$$

Профиль плотности звезды в QR-приближении получаем из уравнения (9):

$$c_{QP}(r) = \begin{cases} \left(\frac{2B}{A} \frac{1}{\gamma-1} \right)^{\frac{1}{\gamma+1}} r^{-\frac{4}{\gamma+1}} & \text{при } \gamma \neq 1 \\ \left(\frac{2B}{A} \right)^{\frac{1}{2}} r^{-2} & \text{при } \gamma = 1 \end{cases} \quad (11)$$

По выражениям (7) и (8) с учетом уравнения (11) находим решение для поправочного множителя $1/\phi(r, R)$ в формуле (10):

$$\frac{1}{\phi^{\gamma-1}} - \frac{\gamma-1}{2\gamma} \phi^2 = \frac{\gamma+1}{2\gamma} \left(\frac{r}{R_{NL}}\right)^{\frac{4(\gamma-1)}{\gamma+1}} \quad \text{при } \gamma \neq 1 \quad (12)$$

$$2 \ln \phi + \phi^2 = 1 + 4 \ln \frac{R_{NL}}{r} \quad \text{при } \gamma = 1 \quad (13)$$

Таким образом, поправка на нелокальность ϕ зависит от отношения r/R_{NL} и является убывающей функцией r/R_{NL} (множитель $1/\phi$ в уравнении (10) – возрастающая функция r/R_{NL}). На внешней границе звезды $r = R_{NL}$, на которой в этой модели лежат концы всех лучей, $\phi(1) = 1$.

Поведение функции $\phi(r/R_{NL})$ при малых значениях аргумента r/R_{NL} принципиально различно при $\gamma > 1$ и $\gamma \leq 1$. Согласно выражениям (12) и (13), при $r = 0$ величина $\phi(r/R_{NL})$ конечна при $\gamma > 1$, а при $\gamma \leq 1$ она расходится (логарифмически $\sim -\ln r$ при $\gamma = 1$ и степенным образом по $1/r$ при $\gamma < 1$). Такая расходимость ϕ при малых r/R_{NL} в соответствии с уравнением (10) приводит к бесконечно малым значениям плотности звеньев $c_{NL}(r, R)$. В звезде с концами каждого луча, фиксированными в точке $r = R_{NL}$, при учете ограниченной предельной длины каждого луча N (ограниченная растяжимость лучей) должно выполняться очевидное условие

$$c_{NL} \geq c_{min} = \sigma(r) = \frac{f}{4\pi r^2}, \quad (14)$$

где $\sigma(r)$ – эффективная плотность прививки в слое r .

Подробный анализ структуры звезд с учетом ограничения (14), существенного для полиэлектролитных звезд в условиях низкой ионной силы ($\gamma = 1$ и $1/2$), будет проведен ниже. В этом разделе мы получим общие соотношения, игнорируя ограничение (14).

Как уже обсуждалось, профиль поправки ϕ зависит от отношения r/R_{NL} . Пользуясь представлением (10), находим из условий нормировки (3) размер звезды R_{NL} через значение R_{QP} , получаемое в QR-теории, и поправочный множитель K_R . Подставляя в уравнение (3) профиль плотности в QR-приближении (11), получаем

$$R_{QP} = \begin{cases} \left(\frac{3\gamma-1}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{3\gamma-1}} \left[\frac{A(\gamma-1)(2B)^{\frac{\gamma-1}{2}}}{3^{\gamma+1}}\right] N^{\frac{\gamma+1}{3\gamma-1}} & \text{при } \gamma \neq 1 \\ \left(\frac{A}{3}\right)^{1/2} N & \text{при } \gamma = 1 \end{cases} \quad (15)$$

Учитывая выражения (10) и (15), из условия нормировки (3) имеем

$$R_{NL} = K_R R_{QP}, \quad (16)$$

где поправочный множитель K_R на нелокальность системы представляется как

$$K_R = \left[\frac{3\gamma-1}{\gamma+1} \int_0^1 \frac{1}{\phi} \left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{2(\gamma-1)}{\gamma+1}} d\left(\frac{r}{R}\right)\right]^{\frac{\gamma+1}{3\gamma-1}} \quad (17)$$

Уравнение (17) справедливо как при $\gamma \neq 1$, так и при $\gamma = 1$. Зависимость ϕ от r/R определяется выражениями (12) и (13). Выражения (16) и (17) показывают, что при $\gamma > 1$ скейлинговые соотношения, определяющие размеры звезды в QR-приближении, сохраняются в NL-теории. Эффект нелокальности приводит к появлению численного множителя, который нетрудно оценить путем численного интегрирования.

Рассмотрим другую характеристику звезды – ее свободную энергию. В QR-приближении расчет свободной энергии с учетом (2), (4), (5), (6) и (11) дает

$$F_{QP} = \begin{cases} 4\pi \left[\frac{AB^\gamma}{2(\gamma-1)^\gamma}\right]^{\frac{1}{\gamma+1}} \frac{(1+\gamma)^2}{3-\gamma} R_{QP}^{\frac{3-\gamma}{1+\gamma}} & \text{при } \gamma \neq 1 \text{ и } 3 \\ 8\pi A^{1/4} B^{3/4} \ln R_{QP} & \text{при } \gamma = 3 \\ 4\pi \left(\frac{AB}{2}\right)^{1/2} \left[\left(1 + \ln \frac{2B}{A}\right) R_{QP} - 2 \int_a^{R_{QP}} \ln r dr\right] & \text{при } \gamma = 1 \end{cases} \quad (18)$$

В случае, когда F_{QP} не содержит логарифмических членов, величина F_{NL} представляется в виде, подобном уравнению (16):

$$F_{NL} = K_F F_{QP}, \quad (19)$$

где

$$K_F = \frac{3-\gamma}{(1+\gamma)^2} K_R^{\frac{3-\gamma}{1+\gamma}} \int \left[(\gamma-1)\phi_p + \frac{2}{\phi_p^\gamma} \right] \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{2(1-\gamma)}{1+\gamma}} d\left(\frac{r}{R} \right) \quad (20)$$

при $\gamma \neq 1$ и 3

Связь F_{NL} и F_{QP} в случаях, когда F_{QP} содержит логарифмические члены ($\gamma = 1$ и 3), оказывается несколько более громоздкой, и мы не будем ее здесь приводить, ограничиваясь ссылкой на работу [28].

В заключение этого раздела отметим, что нелокальные эффекты, учитываемые в NL-теории в отличие от QP-приближения, представляют собой выталкивание звеньев звезды из “тесных” внутренних слоев в “более просторные” внешние. Поэтому всегда

$$R_{NL} > R_{QP} \quad (21)$$

Разумеется, дополнительная минимизация приводит к уменьшению свободной энергии, так что всегда

$$F_{NL} < F_{QP} \quad (22)$$

В частности, в уравнениях (16) и (19) $K_R > 1$, тогда как $K_F < 1$. Подробный анализ структуры полимерных звезд будет проведен ниже. Мы рассмотрим структуру звезд, базируясь на аналитической теории этого раздела и на результатах, полученных прямым решением уравнений самосогласованного поля методом Схойтенса–Флира.

МЕТОД СХОЙТЕНСА–ФЛИРА

В рамках теории самосогласованного поля свободная энергия системы F может быть записана в явном виде как функция объемных долей компонентов $c_X(r)$ и соответствующих потенциалов $u_X(r)$. Оптимизировать свободную энергию можно методом численного решения уравнений самосогласованного поля (метод Схойтенса–Флира). Метод Схойтенса–Флира и его применение для минимизации свободной энергии привитых полимерных слоев подробно обсуждались в ряде работ ([29, 30]). Мы отметим лишь следующие ключевые моменты.

Сферическая система координат

Метод Схойтенса–Флира использует решеточную модель. Для сферической симметрии учитывается зависимость от r числа ячеек в сферическом слое, а также градиенты в радиальном направлении r . Вероятность перехода из слоя в соседний слой задается а priori и проводится усреднение характеристик слоя с учетом этих вероятностей.

От потенциалов сегментов к объемным долям $c_X(r)$

Объемные доли получаются из статистических сумм $G(r_s, s | r_{s'}, s')$ для отдельных цепей, которые можно интерпретировать как статистические веса всех блужданий от сегмента s до сегмента s' , расположенных в точках r_s и $r_{s'}$ соответственно. Методы вычисления принципиально не отличаются от используемых в случае плоской решетки.

От объемных долей к потенциалам $u_X(r)$

Расчет потенциалов является стандартным для метода Схойтенса–Флира. Напомним только, что взаимодействие между ближайшими соседями на решетке X и Y задается параметром Флори–Хаггинса χ_{XY} . Электростатический вклад определен как $u_{Xk}^{(el)}(r) = \alpha_{Xk} e y(r)$, где α_{Xk} – заряд сегмента X в состоянии k , e – элементарный заряд, $y(r)$ – электростатический потенциал, определяемый путем решения уравнения Пуассона.

Баланс внутренних состояний

Заряд разных групп зависит от константы диссоциации K_a и pH раствора. В случае поликислоты АН сегменты могут быть в двух состояниях, А (ионизованное) и АН (нейтральное), а молекулы воды – в трех, H_2O , OH^- и H^+ . Равновесие между состояниями определяется как $АН \rightleftharpoons A^- + H^+$ в сочетании с равновесием для молекул воды $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$.

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ
И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ЗВЕЗД
В РАСТВОРЕ

Незаряженные звезды в хорошем растворителе
и полиэлектролитные звезды
при высокой концентрации соли: $\gamma = 2$

Результаты QR-теории для незаряженных звезд хорошо известны [24, 25]. Полиэлектролитные щетки в солевом режиме описываются как системы с эффективным исключенным объемом, зависящим от ионной силы раствора. Согласно уравнению (11), имеем

$$c_{QP}(r) = \left(\frac{2B}{A}\right)^{1/3} r^{-4/3} = 3^{1/3} \left(\frac{f}{4\pi}\right)^{2/3} v_{eff}^{-1/3} r^{-4/3}, \quad (23)$$

где эффективный исключенный объем $v_{eff} = 1/2 - \chi$ для звена цепи в хорошем растворителе (χ – параметр взаимодействия Флори) и $v_{eff} = \alpha_b^2 / 2c_s$ для звена полиэлектролита в солевом режиме (α_b – степень ионизации звена в разбавленном растворе полиэлектролита).

Согласно выражению (23), профиль плотности $c_{QP}(r)$ описывается прямой с наклоном $-4/3$ (в двойном логарифмическом масштабе), характер взаимодействия, т.е. величина v_{eff} , и число лучей f в звезде определяют положение этой прямой, а степень полимеризации лучей N – положение R_{QP} внешнего радиуса звезды, на котором предполагаются размещенными все концы цепей.

Поправка на нелокальность взаимодействий в NL-теории (уравнение (10)) определяется по выражению (12), которое при $\gamma = 2$ имеет вид

$$\frac{1}{\phi} - \frac{1}{4}\phi^2 = \frac{3}{4} \left(\frac{r}{R_{NL}}\right)^{4/3} \quad (24)$$

При малых значениях r/R_{QP} множитель ϕ практически постоянен и равен $\phi_{max} \approx 4^{1/3} \approx 1.59$.

Таким образом, внутри звезды должна сохраняться степенная зависимость профиля плотности, следующая из QR-модели, со сдвигом к меньшим значениям плотности. Множитель ϕ убывает с ростом r и при $r = R_{NL}$ становится равным единице.

На рис. 2 в логарифмическом масштабе представлены предсказываемые аналитической NL-теорией профили плотности находящихся в атер-

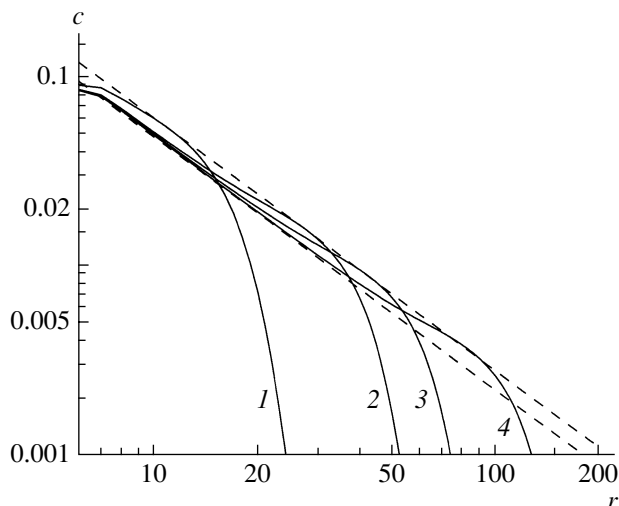


Рис. 3. Профили плотности незаряженных звезд из десяти лучей с $N = 100$ (1), 500 (2), 1000 (3) и 3000 (4). Штриховые линии – $Ar^{-4/3}$ при $A_1 = 1.3$ и $A_2 = 1.03$.

мическом ($\chi = 0$) растворителе нейтральных звезд из пяти лучей с $N = 100, 500, 1000, 3000$, а также профили плотности тех же звезд, полученные в результате расчетов методом Схойтенса–Флира. На рис. 3 показаны аналогичные результаты для звезд из 10 лучей.

Проще всего выглядят результаты NL-теории. Сравнительно небольшое дополнительное растяжение лучей внутри звезды за счет нелокальных взаимодействий приводит к дополнительному увеличению общего размера. По уравнениям (16) и (17) после численного интегрирования получаем

$$R_{NL} = 1.13 R_{QP}, \quad (25)$$

где по выражению (15) имеем

$$R_{QP} = \left(\frac{5}{3}\right)^{3/5} \left[\frac{A(2B)^{1/2}}{3^3}\right] N^{3/5} \quad (26)$$

Сопоставим теперь результаты NL-теории (содержащей, однако, предположение о фиксации концов цепей на поверхности) с результатами моделирования с помощью метода Схойтенса–Флира, свободного от такого ограничивающего предположения.

Кривые на рис. 2 и 3 можно разделить на две части, при $r < R^*$ и $r > R^*$, отличающиеся профи-

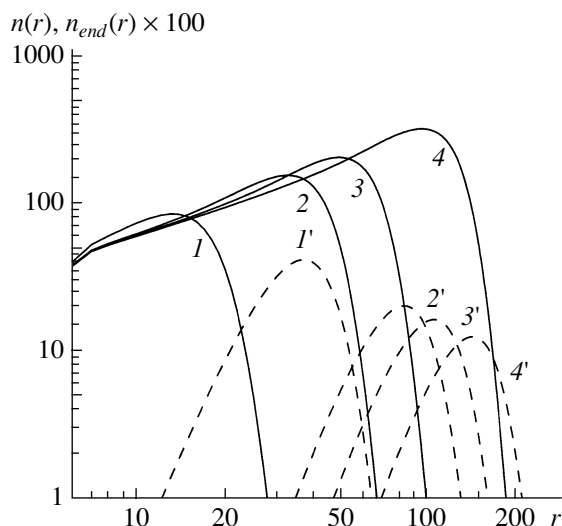


Рис. 4. Распределение чисел звеньев (1–4) и концевых (1'–4') звеньев по сферическим слоям. Незаряженная звезда из десяти лучей с $N = 100$ (1), 500 (2), 1000 (3) и 3000 (4). Распределение концевых звеньев умножено на 100.

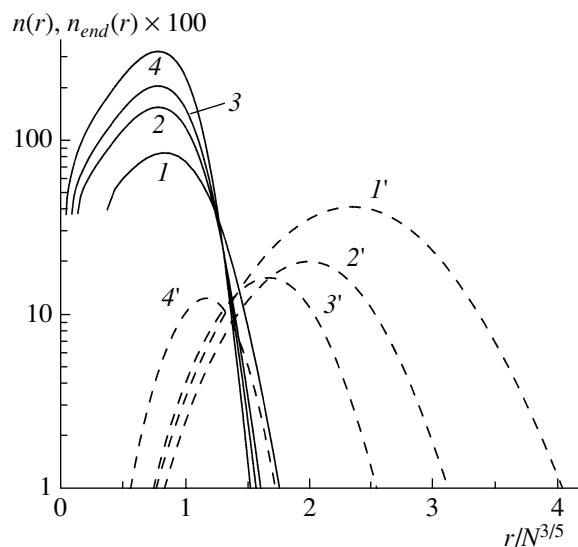


Рис. 5. Распределение чисел звеньев (1–4) и концевых (1'–4') звеньев по сферическим слоям. Незаряженная звезда из десяти лучей с $N = 100$ (1), 500 (2), 1000 (3) и 3000 (4). Распределение концевых звеньев умножено на 100, радиус слоя отнесен к $N^{3/5}$.

лями плотности. В первой части поведение $c(r)$ подобно предсказываемому аналитической NL-теорией. С ростом r величина $c(r)$ убывает, находясь внутри коридора с границами $A_1 r^{-4/3}$ и $A_2 r^{-4/3}$, показанными на рис. 3. Одновременно $c(r)$ смещается от нижней границы к верхней, которую она достигает в точке R^* . При всех выбранных значениях N , кроме $N = 100$, имеются протяженные участки $c(r)$, идущие вдоль нижней границы коридора. Ширина коридора, определяемая отношением A_1/A_2 , оцененная по данным рис. 3 (а также полученная при двукратном увеличении эффективного исключенного объема, $\chi = -0.5$), оказалась несколько меньшей, чем следующая из аналитической теории: получено $A_1/A_2 = 1.25 \pm 0.05$, теоретическое значение $A_1/A_2 = 1.59$.

Вместе с тем расчеты при вариации числа лучей (рис. 2 и 3) и величины исключенного объема подтверждают справедливость скейлинговых зависимостей аналитической NL-теории:

$$A_1 \sim A_2 \sim c_{QP}(r=1) \sim f^{2/3} v_{\text{eff}}^{-1/3} \quad (27)$$

Во второй части кривой при $r > R^*$ рост r приводит к резкому убыванию плотности $c(r)$.

На рис. 4 в логарифмическом масштабе, а на рис. 5 – в полулогарифмическом показано распределение всех звеньев по слоям

$$n(r) = 4\pi r^2 c(r) \quad (28)$$

В таком представлении две части профиля плотности отличаются еще значительно: с ростом r первая часть характеризуется увеличением $n(r)$, а вторая, напротив, убыванием $n(r)$. Скейлинговая зависимость граничного значения R^* от N оказывается приблизительно такой же, как и для теоретического значения R_{NL} (уравнения (25) и (26)):

$$R^* \sim R_{\text{NL}} \sim R_{\text{QP}} \sim N^{3/5} \quad (29)$$

Зависимость от N числа звеньев во внутренней $r < R^*$ и внешней $r > R^*$ частях звезды показана на рис. 6. Оказывается, доля звеньев во внешней части достаточно велика. При коротких ветвях $N = 100$ около 50% всех звеньев располагаются во внешней части звезды. С ростом N эта доля слегка убывает, но сохраняется равной $\sim 40\%$ при $N = 5000$.

Рисунки 4 и 5 демонстрируют также послойное распределение концов лучей: основная часть лучей пересекает внутреннюю часть звезды, боль-

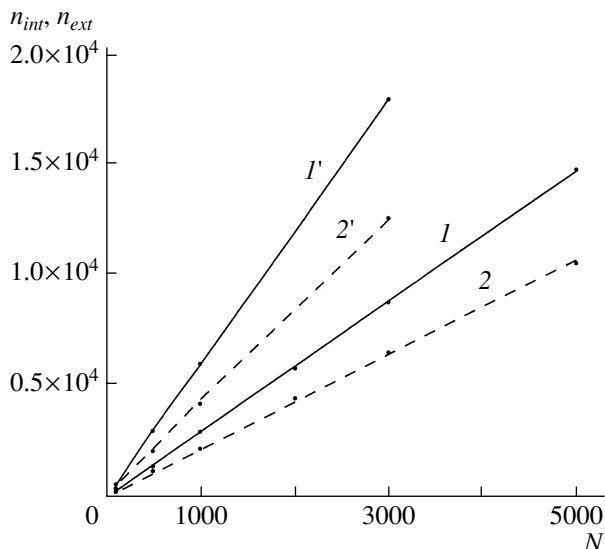


Рис. 6. Зависимость от N числа звеньев во внутренней $r < R^*$ (1, 1') и внешней (2, 2') частях звезды при $f = 5$ (1, 2) и 10 (1', 2').

шинство концов лучей расположено в ее внешней части.

Зависимость от N среднеквадратичного радиуса инерции звезды и ее концевых звеньев приведена на рис. 7. В исследуемом интервале значений N оказывается $(\bar{R}^2)^{1/2} \sim N^{0.53}$, а радиус инерции концевых звеньев превышает соответствующее значение для звезды в целом, но показатель степени меньше $(\bar{R}^2)^{1/2} \sim N^{0.39}$, что связано с уменьшением относительных размеров внешней части при росте N .

До сих пор мы обсуждали только результаты моделирования методом Схойтенса–Флира нейтральной звезды. На рис. 8 и 9 представлены результаты расчета профили плотности для ионизованной и ионизируемой звезды в солевом режиме. Как видно, результаты подобны представленным на рис. 2 и 3 для незаряженной звезды, но смещены к меньшим значениям из-за большей величины эффективного исключенного объема. Различие наблюдается лишь в области малых значений r , где реализуется не солевой, а осмотический режим. Мы вернемся к обсуждению этого режима в дальнейшем.

Отметим также, что ширина коридора на рис. 9 оказалась $A_1/A_2 = 1.7$, что шире, чем на рис. 3, и близко к теоретическому значению $A_1/A_2 = 1.59$.

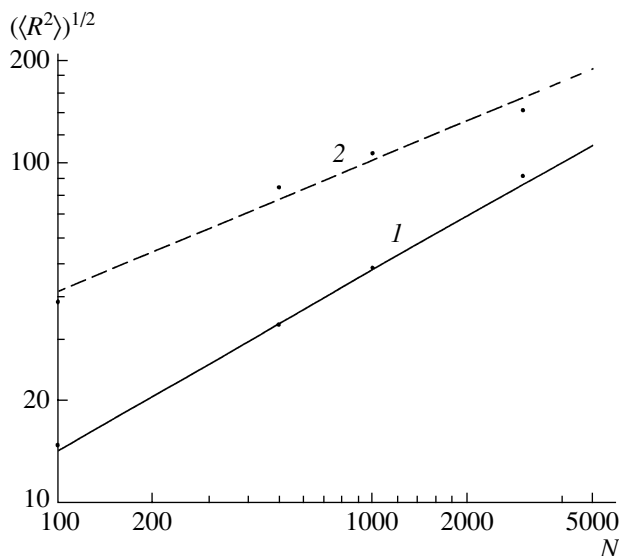


Рис. 7. Скейлинговая зависимость среднеквадратичного радиуса инерции незаряженной звезды $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ (1) и ее концевых звеньев $\langle R_{end}^2 \rangle^{1/2}$ (2) в хорошем растворителе (число лучей 10). Получены зависимости $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 1.25N^{0.53}$, $\langle R_{end}^2 \rangle^{1/2} = 6.94N^{0.39}$.

Полиэлектролитная ионизованная звезда (закаленный заряд) при низкой концентрации соли: $\gamma = 1$

В плоской полиэлектролитной щетке с ионизованными цепями при $\gamma = 1$ (низкая концентра-

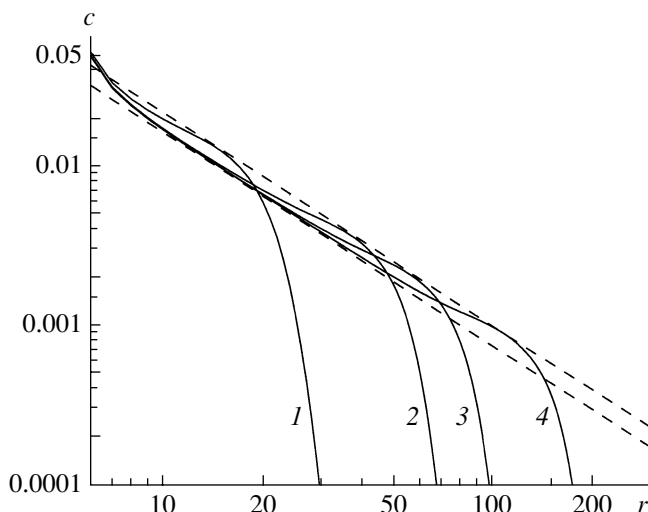


Рис. 8. Профиль плотности полиэлектролитных звезд из пяти лучей при высокой ионной силе $c_s = 0.01$ (солевой режим). $N = 100$ (1), 500 (2), 1000 (3) и 3000 (4). Закаленный полиэлектролит, $\alpha = 1/3$. Штриховые линии – $Ar^{-4/3}$ при $A_1 = 0.467$, $A_2 = 0.35$.

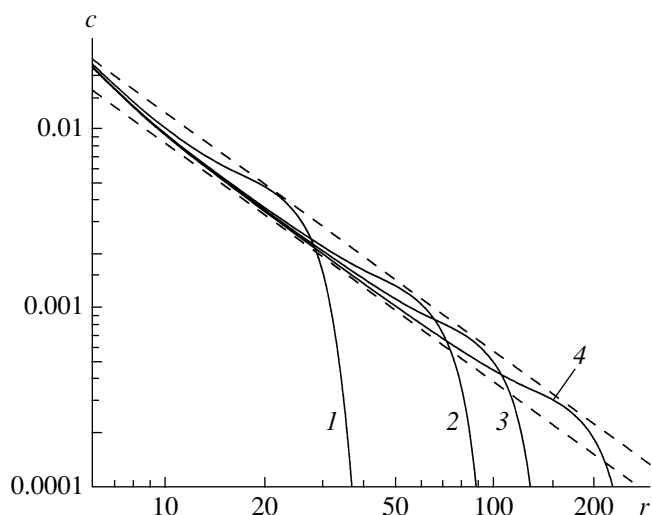


Рис. 9. Профиль плотности полиэлектролитных звезд из пяти лучей при высокой ионной силе $c_s = 0.01$ (солевой режим). $N = 100$ (1), 500 (2), 1000 (3) и 3000 (4). Ионизуемый (отожженный) полиэлектролит, $pK = 6$, $pH = 7$ (внешняя среда). Штриховые линии – $Ar^{-4/3}$ при $A_1 = 0.267$, $A_2 = 0.18$.

ций соли, осмотический режим) растяжение цепей не зависит от плотности прививки

$$\frac{H}{N} \sim \alpha^{1/2} \sim \text{const}(\sigma) \quad (30)$$

Соответственно для звезды в QP-приближении локальная степень растяжения цепей не должна зависеть от r , $t(r) = \text{const}(r)$. Здесь

$$t(r) = [c(r)s(r)]^{-1}, \quad (31)$$

а $s(r) = 4\pi r^2/f$ – эффективная площадь на цепь в слое r .

Как видно из уравнения (13), поправка $\phi(r)$ на нелокальность взаимодействий в звезде логарифмически расходится при малых значениях величины r/R_{NL} .

При малых значениях r значение c_{NL} , описываемое соотношением (10), становится сколь угодно малым, и соответственно растяжение $t(r)$ (уравнение (31)) сколь угодно большим. Полученный результат является, однако, следствием использования приближенного выражения для свободной энергии растяжения цепи (выражение (4)), не учитывающего того факта, что размер цепи и размеры звеньев ограничены соответственно контур-

ной длиной и длиной звена, принятой за единицу. Это означает, что свободная энергия растяжения становится бесконечно большой при степени полного или локального растяжения, превышающей единицу.

Известен ряд выражений для свободной энергии растяжения цепи, в частности, формула Ланжевена (см. работу [31], гл. 8), аналитическая формула для растяжения цепи на решетке [32]. Поведение свободной энергии растяжения при $H \rightarrow N$ оказывается функцией механизма гибкости цепи. В персистентной модели (распределенная гибкость, континуальная модель) свободная энергия растяжения при $H \rightarrow N$ расходится. Однако в дискретных моделях (решеточные цепи, поворотнo-изомерные модели) свободная энергия остается конечной при $H \leq N$ и расходится лишь при $H > N$. Более того, в области сильного (но допустимого) растяжения ход свободной энергии растяжения неплохо описывается тем же упругим членом, что и при малых растяжениях.

Учитывая это, положим, что плотность свободной энергии растяжения сохраняет такую же форму, как в уравнении (4), при всех $t \leq 1$ и расходится при $t > 1$:

$$f_{def} = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{1}{c(r)s^2(r)} & \text{при } t \leq 1 \\ \infty & \text{при } t > 1 \end{cases} \quad (32)$$

Предельное значение $t_{max} = 1$ накладывает ограничения на минимальное значение c_{NL} :

$$[c_{NL}(r)]_{min} = s^{-1}(r) = \frac{f}{4\pi} r^{-2} \quad (33)$$

Это в свою очередь приводит к обрезанию расходящейся части зависимости ϕ от r/R_{NL} .

Из соотношения (10), учитывая, что

$$c_{QP}(r) = \left(\frac{2B}{A}\right)^{1/2} r^{-2} = \left(\frac{3}{\alpha}\right)^{1/2} r^{-2}, \quad (34)$$

получаем с учетом (33) ограничение для $\phi(r)$

$$[\phi(r)]_{max} = \frac{c_{QP}(r)}{c_{NL}(r)} = c_{QP}(r)s(r) = \left(\frac{3}{\alpha}\right)^{1/2} \quad (35)$$

Обрезание кривой $\phi(r)$ показано на рис. 10.

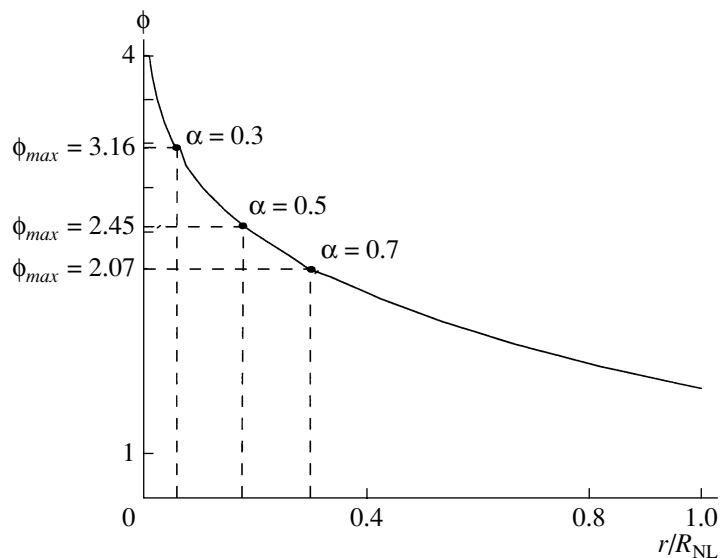


Рис. 10. Зависимость $\phi(r/R_{NL})$ для ионизованной полиэлектролитной звезды при низкой ионной силе ($\gamma = 1$, осмотический режим) и обрезание зависимости (штриховые линии) при различных значениях степени ионизации α .

Таким образом, при $\gamma = 1$, как и в случае $\gamma = 2$, теория предсказывает, что профиль плотности $c_{NL}(r)$ располагается в коридоре, ограниченном двумя прямыми. При малых значениях r профиль идет вдоль нижней границы. С ростом r величина $c(r)$ продолжает убывать, двигаясь по коридору и одновременно смещаясь от нижней границы к верхней, что соответствует убыванию степени растяжения (рис. 11).

Вместе с тем имеется и существенное отличие рассматриваемого случая $\gamma = 1$ от случая $\gamma = 2$, связанное с наклоном и положением границ. При $\gamma = 2$ наклон границ соответствовал зависимости $r^{-4/3}$, в рассматриваемом случае границы описываются прямыми $A_1 r^{-2}$ и $A_2 r^{-2}$, где $A_1 = 4\pi/f \left(\frac{3}{\alpha}\right)^{1/2}$, а $A_2 = 4\pi/f$.

Это отвечает полному растяжению начального участка цепи, следующего вдоль всей границы.

Размер звезды, по-прежнему, определяется формулой (16), где в интеграле (17) при $\gamma = 1$ следует учесть обрезание кривой $\phi(r)$ и выделить участок постоянства $\phi(r) = [\phi(r)]_{max}$ и зависимости $\phi(r/R_{NL})$ по уравнению (13). В результате получаем

$$K_R = \left[\frac{\left(\frac{r}{R_{NL}}\right)_{cut}}{\phi_{max}} + \int_{\left(\frac{r}{R_{NL}}\right)_{cut}}^1 \frac{dr}{\phi} \right], \quad (36)$$

где $(r/R_{NL})_{cut}$ – точка обрезания зависимости (13) (рис. 10):

$$\left(\frac{r}{R_{NL}}\right)_{cut} = \phi_{max}^{-1/2} e^{\frac{1-\phi_{max}^2}{4}} \quad (37)$$

Теоретическое значение $(r/R_{NL})_{cut}$ составляет всего 0.01 при $\alpha = 0.2$ и увеличивается до 0.18 при

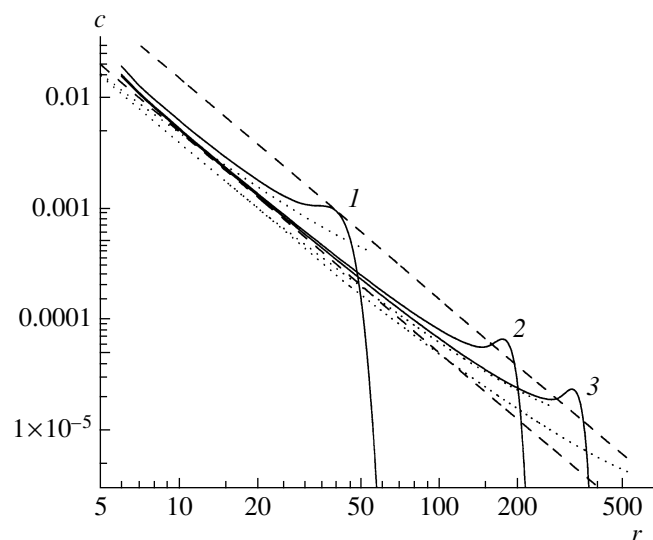


Рис. 11. Профили плотности заряженной звезды (степень ионизации $\alpha = 0.33$) из пяти лучей с $N = 100$ (1), 500 (2) и 1000 (3) звеньев, при низкой $c_s = 10^{-6}$ ионной силе (осмотический режим, $\gamma = 1$). Штриховые линии – $A r^{-2}$, $A_1 = 1.52$, $A_2 = 0.5$; точки – расчет по NL-теории.

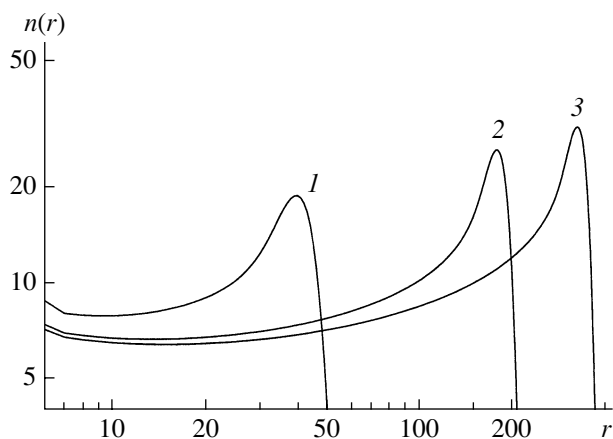


Рис. 12. Послойное распределение звеньев заряженной звезды, соответствующей рис. 11.

$\alpha = 0.5$ (рис. 10). Величина K_R в этом интервале практически не зависит от α и составляет ~ 1.6 .

На рис. 11 представлены профили плотности ионизованной щетки при $\alpha = 0.33$ (теория дает $(r/R_{NL})_{crit} = 0.07$) и низкой ионной силе, полученные методом Схойтенса–Флира. По общей структуре картина подобна анализируемой ранее при $\gamma = 2$, отличаясь, разумеется, наклоном. Смещение профиля от нижней к верхней границе коридора приводит к уменьшению наблюдаемого наклона. На рис. 11 наклон равен теоретическому значению 2 в QR-модели лишь в начале кривых.

В целом, как и при $\gamma = 2$, видно хорошее согласие результатов моделирования с теорией во внутренней части щетки (рис. 11). Распределение концов в поверхностном слое щетки приводит к резкому спаду плотности.

Наиболее наглядно демонстрирует структуру ионизованной щетки рис. 12, где приведено послойное распределение звеньев. Видно, что имеется протяженная внутренняя область, в которой число звеньев в слое сохраняет практически постоянное значение, не зависящее от r . Для звезды из пяти лучей число звеньев не зависит от длины луча и при достаточной его длине составляет ~ 7 при $N = 500$ и 1000 , т.е. лучи в этой части звезды почти полностью вытянуты. Их вытяжка обусловлена “центробежным эффектом”. При $N = 100$ степень вытяжки убывает (число звеньев в слое возрастает).

Численный расчет методом Схойтенса–Флира на рис. 11 демонстрирует резкий спад чисел зве-

ньев в слоях в конце цепи из-за обсуждавшегося выше распределения концов цепей и указывает на еще одну особенность. Области однородного растяжения цепей и уменьшения числа звеньев в слое разделены выраженной областью роста числа звеньев при росте r . По-видимому, в этой области r не выполняется условие осмотического полиэлектролитного режима, и структура цепей определяется другими взаимодействиями.

*Полиэлектролитная ионизируемая звезда
(отожженный заряд)
при низкой концентрации соли: $\gamma = 1/2$*

В QR-приближении из формулы (11) при $\gamma = 1/2$ получаем

$$c_{QR}(r) = \left(\frac{4B}{-A}\right)^{2/3} r^{-8/3} \quad (38)$$

(Во избежание недоразумений напоминаем, что в таком режиме величина A отрицательна, таблица). Уравнение (12) для поправки на нелокальность при $\gamma = 1/2$ имеет вид

$$\phi^2 + 2\phi^{1/2} = 3\left(\frac{r}{R_{NL}}\right)^{-4/3} \quad (39)$$

и дает расходимость при малых r/R_{NL} : $\phi \sim 3^{1/2}\left(\frac{r}{R_{NL}}\right)^{-2/3}$. В предыдущем подразделе при $\gamma = 1$

учет конечной растяжимости приводил к обрезанию при ϕ_{max} даже более слабой логарифмической расходимости ϕ . В случае $\gamma = 1/2$ картина оказывается иной. По формуле (10) с учетом уравнений (38) и (39) имеем при малых r/R_{NL}

$$c_{NL}(r) = \frac{c_{QR}(r)}{\phi} = \left(\frac{4B}{-AR_{NL}}\right)^{2/3} 3^{-1/2} r^{-2} \quad (40)$$

Поправка на нелокальность при $\gamma = 1/2$ весьма значительна, она компенсирует часть большого (по абсолютной величине) показателя при r в уравнении (38) и приводит в результате к выводу (40) о равномерном растяжении ионизируемой цепи во внутренней части щетки. Вместе с тем условие ограниченной растяжимости $t = [c_{NL}(r)s(r)]^{-1} \leq 1$ накладывает условие на коэффициент $3^{-1/2} \frac{4\pi}{f} \left[\frac{4B}{-AR_{NL}}\right]^{2/3} \geq 1$ и соответственно требует

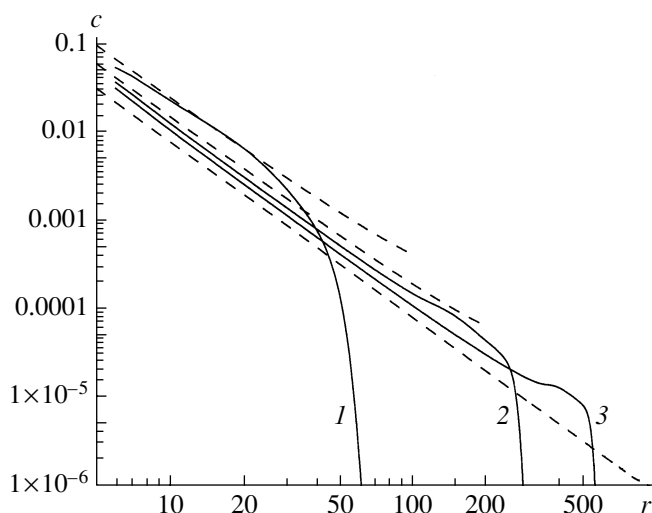


Рис. 13. Профиль плотности ионизуемой звезды при малой ионной силе ($c_s = 10^{-6}$) из десяти лучей с $N = 100$ (1), 500 (2) и 1000 (3). Штриховые линии – расчет по NL-теории.

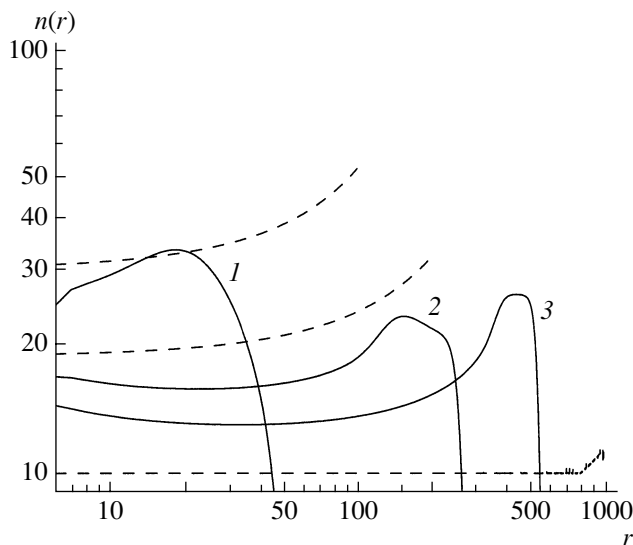


Рис. 14. Послойное распределение в звезде, представленной на рис. 13.

ограничения ϕ путем замены при малых r/R_{NL} множителя $3R_{NL}^{4/3}$ в правой части уравнения (39), неограниченно возрастающего с увеличением N , на меньшее значение $\left(\frac{4\pi}{f}\right)^2 \left(\frac{4B}{-A}\right)^{4/3}$.

Таким образом, требование ограниченной растяжимости приводит при $\gamma = 1/2$ не к обрезанию зависимости $\phi = \phi(r/R_{NL})$ при малых r/R_{NL} как при $\gamma = 1$, а лишь к уменьшению коэффициента при расходящемся члене. В то же время профили плотности $c(r)$ при $\gamma = 1$ и $1/2$ оказываются аналогичными и соответствуют равномерному растяжению цепей. При $\gamma = 1/2$ в случае длинных цепей нижняя граница коридора, в котором располагаются профили плотности, может отвечать полной вытяжке цепи. Более того, возможно и полное исчезновение коридора, поскольку и на верхней границе при $\phi(R_{NL}) = 1$ величина

$$c_{NL}(R_{NL}) = c_{QP}(R_{NL}) = \left(\frac{4B}{-A}\right)^{2/3} R_{NL}^{-8/3} \quad (41)$$

при больших R_{NL} (при больших длинах ветвей) также может не удовлетворять условию $t \leq 1$, так что и эта граница будет отвечать полной вытяжке цепей, совпадая с нижней.

Отметим, однако, что аналитическая теория построена в предположении о реализации одного

режима во всех частях звезды. Между тем, анализ показывает, что рассматриваемый режим при $\gamma = 1/2$ перестает доминировать в случае малой плотности прививки [33]. Детальный расчет поправки на нелокальность при $\gamma = 1/2$ в рамках NL-теории приведен в Приложении.

На рис. 13 и 14 приведены результаты моделирования ионизуемых звезд с ветвями длины $N = 100, 500$ и 1000 при малой ионной силе, полученные методом Схойтенса–Флира. Видно, что, как и ранее, профили плотности разделяются на две части. В первой части – сильное однородное растяжение (наклон r^{-2} при $N = 500$ и 1000). На концах этих участков заметно изменение режима. Наклон уменьшается, как это было и при значениях $\gamma = 2$ и 1 . Возможно, в случае ионизуемых звезд проявляется изменение режима.

Степень растяжения в области $c(r)r^2 \approx \text{const}$ оказывается функцией длины лучей. Меньшая степень растяжения при $N = 100$ наблюдалась во всех ранее исследованных режимах ($\gamma = 2$ и 1). В ионизуемых звездах длина цепи продолжает оказывать влияние на степень растяжения лучей внутри звезды и при $N = 500$, и при $N = 1000$. Такой результат согласуется как с качественным выводом аналитической теории, так и с результатами детальных расчетов (штриховые линии на рис. 13 и 14, см. также Приложение).

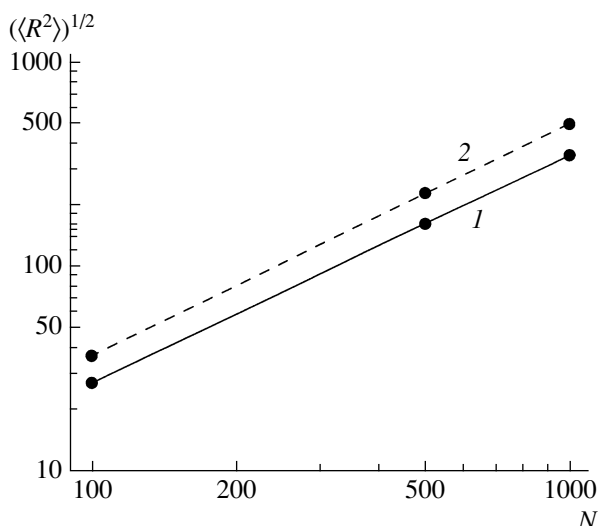


Рис. 15. Скейлинговая зависимость среднеквадратичного радиуса инерции $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ ионизируемой звезды из десяти лучей при малой ионной силе ($c_s = 10^{-6}$) (1) и ее концевых звеньев ($\langle R_{end}^2 \rangle^{1/2}$) (2). Получены зависимости $\langle R^2 \rangle^{1/2} = 0.17N^{1.11}$, $\langle R_{end}^2 \rangle^{1/2} = 0.20N^{1.13}$.

Наиболее наглядно картину однородного, но зависящего от N растяжения демонстрирует рис. 14, где представлено послойное распределение звеньев. Для $N = 1000$ степень растяжения лучей в рассматриваемой области достигает значений ~ 0.7 . Интересно, что такое сильное и однородное растяжение реализуется на фоне близкой к нулю степени ионизации во внутренней части щетки (см. далее, рис. 18, кривая 4).

На рис. 15 представлены зависимости от N среднеквадратичных радиусов инерции всей звезды и ее концевых звеньев, рассчитанные по данным метода Схойтенса–Флира. Видно, что обе характеристики примерно пропорциональны N в отличие от случая незаряженной звезды в хорошем растворителе ($\gamma = 2$).

Полная картина изменения характеристик ионизируемой звезды при изменении ионной силы показана на рис. 16–18.

Профили плотности по данным метода Схойтенса–Флира приведены на рис. 16. С уменьшением ионной силы размеры звезды растут, рост прекращается при малых ионных силах. Как уже обсуждалось, линейный участок профиля плотности при высокой ионной силе характеризуется накло-

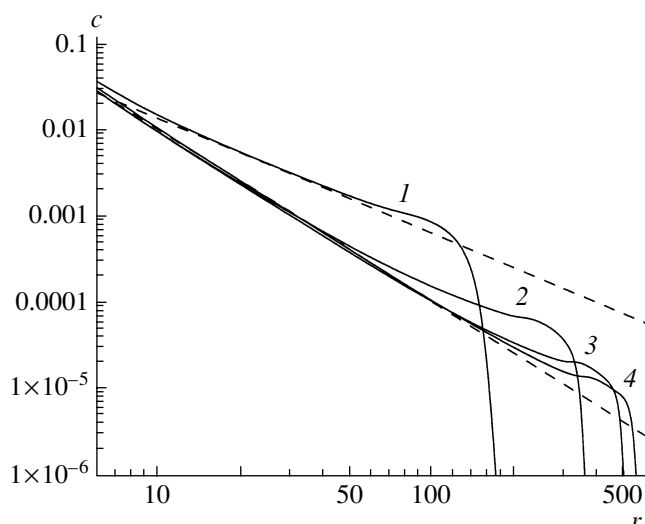


Рис. 16. Профили плотности звезды из десяти лучей с $N = 1000$ звеньев при ионной силе $c_s = 10^{-2}$ (1), 10^{-4} (2), 10^{-5} (3), 10^{-6} (4). Штриховые прямые – $0.3r^{-4/3}$ (верхняя) и $1.05r^{-2}$ (нижняя).

ном $r^{-4/3}$, как и в случае нейтральной звезды. Три кривые при концентрации соли $c_s = 10^{-4}$, 10^{-5} и 10^{-6} характеризуются наклоном линейного участка r^{-2} . Концы ветвей (рис. 17) располагаются в области уменьшения наклона начального участка профиля плотности и главным образом в области второго участка, характеризующегося сильным спадом плотности. На кривых 3 и 4 проявляется некоторая “двугорбость” распределения концов, по-

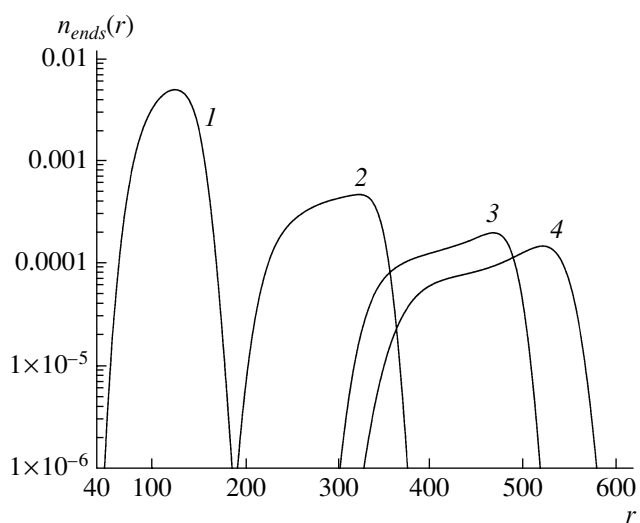


Рис. 17. Послойное распределение концевых звеньев в зависимости от ионной силы. Параметры звезды и раствора приведены на рис. 16.

дробно исследованная в работе [14]. На рис. 18 представлено распределение степени ионизации звеньев в звезде. Интересно, что одинаково растянутые внутренние области при малых концентрациях соли ($c_s = 10^{-4}, 10^{-5}$ и 10^{-6}), а при $c_s = 10^{-5}$ и 10^{-6} конформации всей звезды практически эквивалентны, характеризуются сильным отличием степеней ионизации. Чем меньше c_s , тем меньше α во внутренней части звезды. На поверхности звезды α принимает значение α_b , отвечающее разбавленному раствору полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние нелокального взаимодействия на конформации полимерных и полиэлектролитных звезд. Сочетание аналитических методов и прямого численного расчета оказывается особенно информативным. Аналитическая теория подсказывает, что нужно искать при численном расчете; численный расчет, не использующий приближения теории, позволяет получить дополнительную информацию о свойствах звезд. В результате аналитическая NL-теория при всей ее ограниченности позволяет понять структуру звезд, следующую из расчета методом Схойтенса–Флира. Результаты работы показали, что для незаряженных звезд и полиэлектролитных звезд в солевом режиме упрощенная QR-теория является хорошим приближением. В случае ионизованных и особенно ионизируемых звезд при низкой ионной силе картина сильно отличается от предсказываемой QR-теорией. Длинные ветви в осмотическом режиме при $N > 100$ практически полностью растянуты в случае фиксированного заряда и растянуты однородно, но не полностью в случае слабого полиэлектролита.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСЧЕТ ПОПРАВКИ НА НЕЛОКАЛЬНОСТЬ ПРИ $\gamma = 1/2$ В РАМКАХ NL-ТЕОРИИ

Требование ограниченной растяжимости щетки

$$t = (c_{NL}(r)S(r))^{-1} \leq 1 \quad (\text{П1})$$

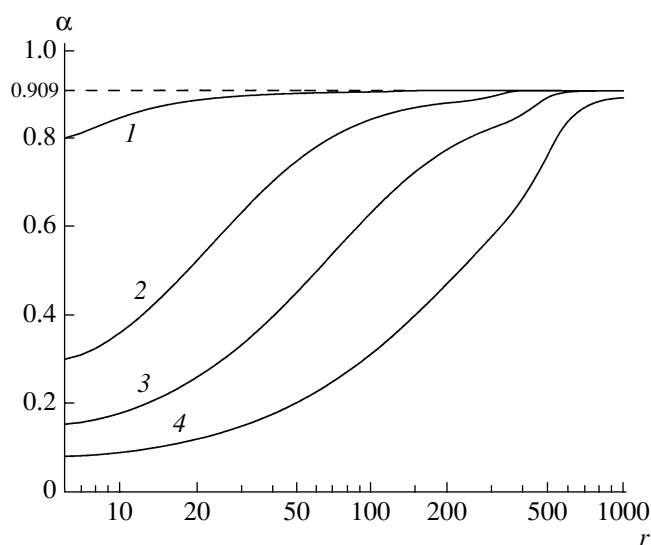


Рис. 18. Распределение степени ионизации звеньев в звезде в зависимости от ионной силы. Параметры звезды и раствора приведены на рис. 16.

приводит к тому, что поправка на нелокальность ϕ должна быть ограничена сверху. В случае $\gamma = 1/2$ имеем следующие соотношения:

$$c_{QP} = \left(\frac{4B}{-A}\right)^{2/3} r^{-8/3} \quad (\text{П2})$$

$$c_{NL}(r, R_{NL}) = \frac{c_{QP}(r)}{\phi(r, R_{NL})}, \quad (\text{П3})$$

где значения A указаны в таблице, $B = \frac{3}{2} \left(\frac{f}{4\pi}\right)^2$, а поправка ϕ определяется уравнением

$$\phi^2 + 2\phi^{1/2} = 3R_{NL}^{4/3} r^{-4/3} \quad (\text{П4})$$

и зависит только от отношения r/R_{NL} . Из выражений (П1) и (П3) следует условие

$$\phi \leq \frac{4\pi}{f} \left(\frac{4B}{-A}\right)^{2/3} r^{-2/3}, \quad (\text{П5})$$

так что функция ϕ состоит из двух частей:

$$\begin{cases} \phi^2 + 2\phi^{1/2} = 3R_{NL}^{4/3} r^{-4/3} \rightarrow \phi_2 \\ \phi \leq \frac{4\pi}{f} \left(\frac{4B}{-A}\right)^{2/3} r^{-2/3} \equiv A_f r^{-2/3} \rightarrow \phi_1 \end{cases} \quad (\text{П6})$$

Место “сшивки” этих частей r_0 определяется значением R_{NL} , которое в свою очередь также подлежит определению.

Нормировка на количество частиц

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{4\pi}{f} \int_0^{R_{NL}} c(r, R) r^2 dr = \\
 &= \frac{4\pi}{f} \left(\int_0^{r_0} \frac{c_{QP}}{\phi_1} r^2 dr + \int_{r_0}^{R_{NL}} \frac{c_{QP}}{\phi_2} r^2 dr \right) = \\
 &= r_0 + \frac{4\pi}{f} \left(\frac{4B}{-A} \right)^{2/3} \int_{r_0}^{R_{NL}} r^{-2/3} \frac{1}{\phi_2} dr = \\
 &= r_0 + A_f \int_{r_0}^{R_{NL}} r^{-2/3} \frac{1}{\phi_2} dr
 \end{aligned}
 \tag{П7}$$

и условие непрерывности функции ϕ

$$\phi_1(r_0) = \phi_2(r_0) \longrightarrow \phi_2(r_0) = A_f r_0^{-2/3}
 \tag{П8}$$

дадут систему из двух уравнений с двумя неизвестными r_0 и R_{NL} :

$$\begin{cases}
 N = r_0 + A_f \int_{r_0}^{R_{NL}} r^{-2/3} \frac{1}{\phi_2} dr \\
 \phi_2(r_0) = A_f r_0^{-2/3}
 \end{cases}
 \tag{П9}$$

$$\begin{cases}
 \phi_1 = A_f r^{-2/3}, \quad r_1 \in \left[0; \left(\frac{A_f}{\phi_{1,2}^{(0)}} \right)^{3/2} \right] \\
 \phi_2: \phi^2 + 2\phi^{1/2} = 3R_{NL}^{4/3} r^{-4/3}, \quad r_2 \in \left[\left(\frac{A_f}{\phi_{1,2}^{(0)}} \right)^{3/2}; R_{NL} \right]
 \end{cases}
 \tag{П10}$$

Перейдем всюду к переменной ϕ . Учитывая, что r и ϕ – положительные, можно записать

$$\begin{cases}
 r_1 = \left(\frac{A_f}{\phi} \right)^{3/2}, \quad \phi \in [\infty; A_f r_0^{-2/3}] \\
 r_2 = R_{NL} \left(\frac{3}{\phi^2 + 2\sqrt{\phi}} \right), \quad \phi \in [A_f r_0^{-2/3}, 1]
 \end{cases}
 \tag{П11}$$

Введем переменную $\xi \equiv \frac{r}{R_{NL}}$ ($\xi_0 = \frac{r_0}{R_{NL}}$, $\xi \in [0; 1]$), тогда

$$\begin{cases}
 N = \xi_0 R_{NL} + A_f R_{NL}^{1/3} \int_{\xi_0}^1 \frac{\xi^{-2/3}}{\phi(\xi)} d\xi \\
 \phi_2(\xi_0) = A_f R_{NL}^{-2/3} \xi_0^{-2/3}
 \end{cases}
 \tag{П12}$$

Из уравнения (П4) следует $\xi = \left(\frac{\phi^2}{3} + \frac{2}{3}\sqrt{\phi} \right)^{-3/4}$ и

$$d\xi = -\frac{3}{4} \frac{\frac{1}{3\sqrt{\phi}} + \frac{2}{3}\phi}{\left(\frac{2}{3}\sqrt{\phi} + \frac{1}{3}\phi^2 \right)^{7/3}} d\phi.$$

С учетом того, что $\phi|_{\xi=1} = 1$ и $\phi|_{\xi=\xi_0} = \phi_0$, получаем

$$\begin{aligned}
 \int_{\xi_0}^1 \frac{\xi^{-2/3}}{\phi(\xi)} d\xi &= \int_{\phi_0}^1 \frac{\xi^{-2/3}(\phi) d\xi}{\phi} d\phi = \\
 &= -\int_{\phi_0}^1 \frac{3}{4} \frac{\frac{1}{3\sqrt{\phi}} + \frac{2}{3}\phi}{\left(\frac{2}{3}\sqrt{\phi} + \frac{1}{3}\phi^2 \right)^{5/4} \phi} d\phi
 \end{aligned}
 \tag{П13}$$

ϕ_0 находится из условия непрерывности $r(\phi)$: $r_1(\phi_0) = r_2(\phi_0)$

$$\begin{aligned}
 \phi_0^2 + 2\phi_0^{1/2} &= 3R_{NL}^{4/3} \left(\frac{A_f}{\phi_0} \right)^{-2} \longrightarrow \phi_0 = \\
 &= \left(\frac{1}{2} \left(\frac{3R_{NL}^{4/3}}{A_f^2} - 1 \right) \right)^{-2/3}
 \end{aligned}
 \tag{П14}$$

Полученный интеграл есть монотонная функция ϕ_0 , положительная при $\phi_0 \in [1; \infty]$:

$$\begin{cases}
 INT(1) = 0 \\
 \lim_{\phi_0 \rightarrow \infty} INT = 4 \times 3^{-3/4} = 0.75476
 \end{cases}
 \tag{П15}$$

Итак, уравнения (П6) после замены переменных преобразуются в

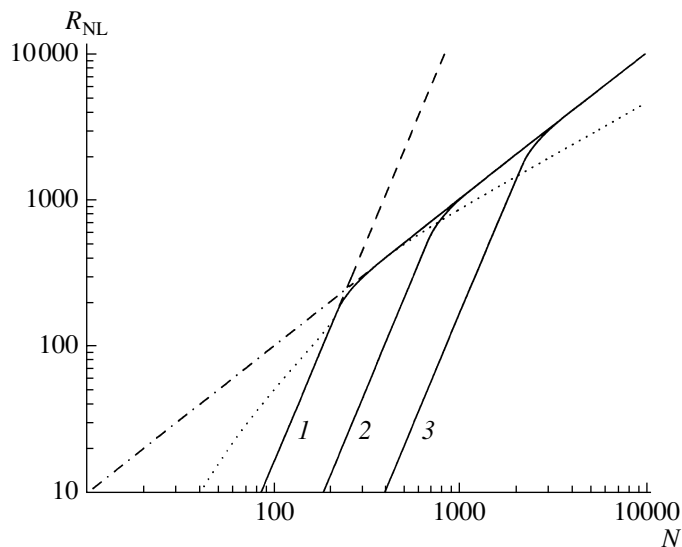


Рис. 19. Зависимость в NL-приближении $R_{NL}(N)$ для звезды из десяти лучей при $c_s = 10^{-5}$ (1), 10^{-6} (2) и 10^{-6} (3).

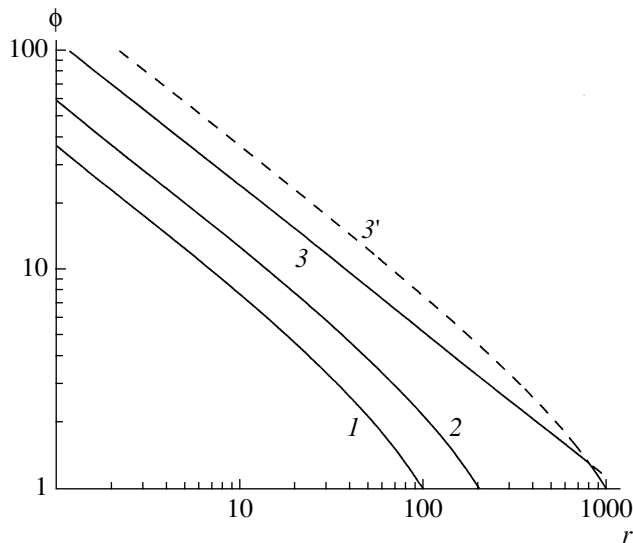


Рис. 20. Поправка на нелокальность ϕ , рассчитанная для звезды из десяти лучей с $N = 100$ (1), 500 (2) и 1000 звеньев (3).

$$\left\{ \begin{array}{l} N = \xi(\phi_0)R_{NL} + A_f R_{NL}^{1/3} INT(\phi_0) \\ \phi_0 = \begin{cases} \infty, & R_{NL} < 3^{-3/4} A_f^{3/2} \\ \left(\frac{1}{2} \left(\frac{3R_{NL}^{4/3}}{A_f^2} - 1 \right) \right)^{-2/3}, & 3^{-3/4} A_f^{3/2} \leq R_{NL} < A_f^{3/2} \\ 1, & R_{NL} \geq A_f^{3/2} \end{cases} \end{array} \right. \quad (\text{П16})$$

или

$$\left\{ \begin{array}{l} N = \left(\frac{\phi_0^2}{3} + \frac{2}{3} \sqrt{\phi_0} \right)^{-3/4} R_{NL} + \\ + A_f R_{NL}^{1/3} \left[\frac{6^{1/4} (4\phi_0^{3/2} - 1)}{3\phi_0^{9/8} (2\phi_0^{3/2} + 4)^{1/4}} - 1 \right] \\ \phi_0 = \begin{cases} \infty, & R_{NL} < 3^{-3/4} A_f^{3/2} \\ \left(\frac{1}{2} \left(\frac{3R_{NL}^{4/3}}{A_f^2} - 1 \right) \right)^{-2/3}, & 3^{-3/4} A_f^{3/2} \leq R_{NL} < A_f^{3/2} \\ 1, & R_{NL} \geq A_f^{3/2} \end{cases} \end{array} \right. \quad (\text{П17})$$

Помним, что при $\phi_0 = \infty$ $\xi_0 = r_0 = 0$, а при $\phi_0 = 1$ $\xi_0 = 1, r_0 = R_{NL}$. На рис. 19 приведены зависимости $R_{NL}(N)$ для различных значений c_s . Кривая $R_{NL}(N)$

“склеивается” из трех линий, соответствующих различным условиям для ϕ из уравнения (П17). Линии показаны на рисунке для случая $c_s = 10^{-5}$. Размер R_{NL} звезд, состоящих из коротких ветвей ($N \sim 100$), пропорционален N^3 , из длинных – пропорционален N . Между двумя этими областями лежит третья область, “сводящая” одну зависимость к другой.

Теперь, зная связь между R_{NL} и N , можно построить зависимости $\phi(r, R_{NL})$ и $c_{NL}(r, R_{NL})$.

Функция $\phi(r, R_{NL})$ показана на рис. 20, а профиль плотности $c_{NL}(r, R_{NL})$ и послойное распределение $4\pi r^2 c_{NL}$ – на рис. 13 и 14 соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Yan Qiu, You Han Bae* // Pharm. Res. 2006. V. 23. № 1. P. 1.
2. *Nayak S., Lyon L.A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 47. P. 7686.
3. *Yokoyama M.* // J. Artificial Organs. 2005. V. 8. № 2. P. 77.
4. *Hammond P.T.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 15. P. 1271.
5. *Tadros T.F.* // Applied Surfactants. Gebunden: Wiley-VCH, 2005.

6. *Yoshida R.* // *Curr. Org. Chem.* 2005. V. 9. № 16. P. 1617.
7. *Das M., Zhang H., Kumacheva E.* // *Ann. Rev. of Mater. Res.* 2006. V. 36. P. 117.
8. *Nakayama M., Okano T.* // *J. Drug Deliv. Sci. and Technol.* 2006. V. 16. № 1. P. 35.
9. *Torchilin V.P.* // *Exp. Opinion on Therapeutic Pat.* 2005. V. 15. № 1. P. 63.
10. *Ruzette A.V., Leibler L.* // *Nature Mater.* 2005. V. 4. P. 19.
11. *Aliabadi H.M., Lavasanifar A.* // *Exp. Opinion on Drug Deliv.* 2006. V. 3. № 1. P. 139.
12. *Yang Y.Y., Wang Y., Powell R., Chan P.* // *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.* 2006. V. 33. № 5–6. P. 557.
13. *Klein Wolterink J., Leermakers F.A.M., Fleer G.J., Koopal L.K., Zhulina E.B., Borisov O.V.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 7. P. 2365.
14. *Klein Wolterink J., van Male J., Cohen Stuart M.A., Koopal L.K., Zhulina E.B., Borisov O.V.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 24. P. 9176.
15. *Yang H., Kao W.J.* // *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2007. V. 18. № 10. P. 2061.
16. *Svenson S., Tomalia D.A.* // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2005. V. 57. № 15. P. 216.
17. *Gupta U., Agashe H.B., Asthana A., Jain N.K.* // *Bio-macromolecules.* 2006. V. 7. № 3. P. 649.
18. *Scherrenberg R., Coussens B., van P. Vliet, Edouard G., Brackman J., de Brabander E.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 2. P. 456.
19. *Boris D., Rubinstein M.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 2. P. 7251.
20. *Ganazzoli F., La Ferla R., Terragni G.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. № 17. P. 6611.
21. *Sheng Y.I., Jiang S., Tsao H.K.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 21. P. 7865.
22. *Klein Wolterink J., van Male J., Daoud M., Borisov O.V.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 17. P. 6624.
23. *Lyulin L.S., Everts L.J., van der Schoot P., Darinsky A., Lyulin A., Michels M.A.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 8. P. 3049.
24. *Daoud M., Cotton J.P.* // *J. phys. Paris.* 1982. V. 43. P. 531.
25. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // *Polymer.* 1984. V. 25. P. 1453.
26. *Alexander S.* // *J. phys. Paris.* 1977. V. 38. № 8. P. 983, 997.
27. *De Gennes P.G.* // *Macromolecules.* 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
28. *Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V.* // *Eur. Phys. J. E.* 2006. V. 20. № 3. P. 243.
29. *Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 83. P. 1619; 1980. V. 84. P. 178.
30. *Fleer G.J., Cohen Stuart M.A., Scheutjens J.M.H.M., Cosgrove T., Vincent B.* // *Polymers at Interfaces.* London: Chapman and Hall, 1993.
31. *Бириштейн Т.М., Птицын О.Б.* // *Конформации макромолекул.* М.: Наука, 1964.
32. *Амосков В.М., Прямыцын В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 7. С. 1198.
33. *Бириштейн Т.М., Жулина Е.Б., Борисов О.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 37. № 4. С. 657.

Conformations of Polymer and Polyelectrolyte Stars

T. M. Birshtein^a, A. A. Mercurieva^a, F. A. M. Leermakers^b, and O. V. Rud'ya

^a *Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

^b *Wageningen University, Dreijenplein 6, 6703 HB Wageningen, The Netherlands*

e-mail: birshtein@imc.macro.ru

Abstract—The structure of polymer and polyelectrolyte stars in solution was studied by means of joint analysis of the results of analytical consideration, allowing for nonlocal effects, and numerical simulation based on the Scheutjens–Fleer self-consistent field approach. A limitation of the theoretical treatment is the assumption that polymer chains are end-tethered onto the external surface and its benefit is the possibility of obtaining compact and interpretable results. The Scheutjens–Fleer approach makes it possible to study conformations without introduction of additional limitations. The combination of analytical methods and direct numerical calculation turns out to be especially informative.

УДК 541.64:539.199

АМФИФИЛЬНЫЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ С РАЗЛИЧНОЙ СТАТИСТИКОЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧЕК ПРИШИВКИ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ: МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹

© 2008 г. А. А. Старостина*, А. А. Клочков**, В. В. Василевская**, А. Р. Хохлов*, **

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 07.08.2007 г.

Принята в печать 22.01.2008 г.

Исследовано влияние статистики распределения точек пришивки боковых цепей на конформационные свойства амфифильных гребнеобразных макромолекул, помещенных в плохой для основной цепи и хороший для боковых цепей растворитель. Показано, что переход клубок–глобула макромолекул с белковоподобным распределением точек пришивки боковых цепей происходит при более высоких температурах, чем переход клубок–глобула макромолекул с регулярной пришивкой боковых цепей, причем размеры белковоподобных макромолекул, как правило, меньше размеров соответствующих регулярных макромолекул. Независимо от статистики распределения точек пришивки боковых цепей переход клубок–глобула гребнеобразных макромолекул проходит через фазу образования ожерельеподобной конформации из мицеллоподобных бусинок. На зависимостях теплоемкости от температуры наблюдаются по крайней мере два максимума, связанные с собственно переходом клубок–глобула и слиянием бусинок-мицелл в единую глобулу. Температура перехода клубок–глобула слабо связана со степенью полимеризации основной цепи и падает по мере роста степени полимеризации боковых цепей. Показано, что в зависимости от структурных параметров гребнеобразные макромолекулы могут формировать сферические, дискообразные и цилиндрические глобулы.

ВВЕДЕНИЕ

Амфифильные макромолекулы содержат группы, имеющие различное сродство с полярными и неполярными растворителями. Разный характер взаимодействий звеньев, включенных в единую цепь, с растворителем и между собой приводит к возникновению в растворах и расплавах таких макромолекул сложных микропорядоченных состояний и обуславливает широкое приме-

нение амфифильных макромолекул в самых различных областях [1].

В амфифильных макромолекулах гидрофильные и гидрофобные звенья могут чередоваться в цепи случайным образом, располагаться блоками или формировать гребнеобразные макромолекулы, в которых к остову гидрофобной или гидрофильной основной цепи привиты соответственно гидрофильные или гидрофобные боковые цепи.

Более того, часто отдельное мономерное звено может включать как гидрофильные, так и гидрофобные группы. В этом случае говорят, что макромолекула амфифильна на уровне отдельного звена. Амфифильными на уровне отдельного звена являются многие синтетические водоразтворимые полимеры, а также белки и одиночные нити макромолекул ДНК [2–4].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33077), Нидерландской организации по научным исследованиям (проект 047.011.2005.011), а также Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” (проект “Исследование амфифильных макромолекул на примере гребнеобразных поликатионов сложного строения”).

E-mail: vvvvas@ineos.ac.ru (Василевская Валентина Владимировна).

Простейшая теоретическая модель амфифильных на уровне отдельного звена макромолекул была предложена в работе [5], где амфифильное звено А рассматривалось в виде гантельки, состоящей из гидрофобной Н и гидрофильной Р бусинок, соединенных связью фиксированной длины.

Методом молекулярной динамики был исследован коллапс таких макромолекул [5–9]. Оказалось, что в зависимости от величин энергетических параметров взаимодействий в системе реализуется большое число разнообразных термодинамически стабильных конформаций, таких как дискообразные и цилиндрические глобулы, конформации в виде внутримолекулярных бусинок-мицелл, связанных между собой нитью. Было показано, что регулярные сополимеры из амфифильных А и гидрофобных Н звеньев формируют цилиндрические глобулы, а сополимеры с белковоподобной статистикой распределения НА-звеньев – глобулы сферической формы. Интересно, что и в том, и в другом случае глобулы НА-сополимеров имеют характерную структуру плотное гидрофобное ядро–плотная гидрофильная оболочка [6].

Ясно, что в рамках данного представления амфифильную на уровне отдельного звена макромолекулу можно рассматривать как гребнеобразный сополимер со степенью полимеризации m боковой цепи равной единице. В этой связи можно ожидать, что необычные конформационные структуры будут наблюдаться и в случае гребнеобразных макромолекул, состоящих из гидрофобного Н остова и гидрофильных Р привесок из m мономерных звеньев.

Известно, что свойства гребнеобразных макромолекул существенно зависят от степени полимеризации и плотности пришивки боковых привесок. Так, в хорошем для остова и боковых цепей растворителе увеличение степени полимеризации боковых цепей приводит к эффективному повышению жесткости основной цепи, ее разворачиванию [10–14], а в расплавах гребнеобразных сополимеров, образующих микроструктуры, – к переходу в режим сверхсильной сегрегации [15, 16].

В работе [17] методом математического эксперимента были исследованы гребнеобразные макромолекулы, помещенные в плохой для основной цепи и хороший для боковых цепей растворитель.

Было показано, что форма глобулы такой макромолекулы претерпевает существенные изменения по мере роста степени полимеризации боковых цепей и плотности их пришивки. Теории такого рода гребнеобразных макромолекул были предложены в работах [18, 19].

Свойства гребнеобразных макромолекул определяются не только длиной и плотностью пришивки боковых цепей, но и распределением точек их пришивки вдоль цепи. Экспериментально статистику распределения точек пришивки боковых цепей можно варьировать посредством изменения конформационного состояния прекурсора основной цепи. Так, в работах [20, 21] были синтезированы гребнеобразные макромолекулы из поли-*N*-изопропилакриламида с боковыми привесками из полиэтиленгликоля, которые прививались к макромолекуле поли-*N*-изопропилакриламида при разной температуре (15 и 29°C), т.е. вдали и в непосредственной окрестности к критической температуре расслоения поли-*N*-изопропилакриламида. Было показано, что свойства этих гребнеобразных макромолекул весьма различны, причем полимеры, полученные при 29°C, проявляют большую стабильность в плане растворимости.

Можно ожидать, что наиболее стабильными с точки зрения растворимости будут так называемые белковоподобные гребнеобразные макромолекулы, в которых боковые цепи пришиваются на поверхность предварительно скомпактизованной до глобулярного состояния основной цепи [6, 22]. Интересно, что белковоподобные гребнеобразные макромолекулы могут быть также непосредственно синтезированы посредством сополимеризации мономерных звеньев с существенно различными гидрофобно-гидрофильными свойствами [23–25].

Цель данной работы – исследование перехода клубок–глобула гребнеобразных макромолекул с гидрофобным остовом и гидрофильными боковыми группами в зависимости от статистики распределения точек пришивки боковых цепей с разной степенью полимеризации m .

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Согласно поставленной задаче, нами были рассмотрены конформационные свойства греб-

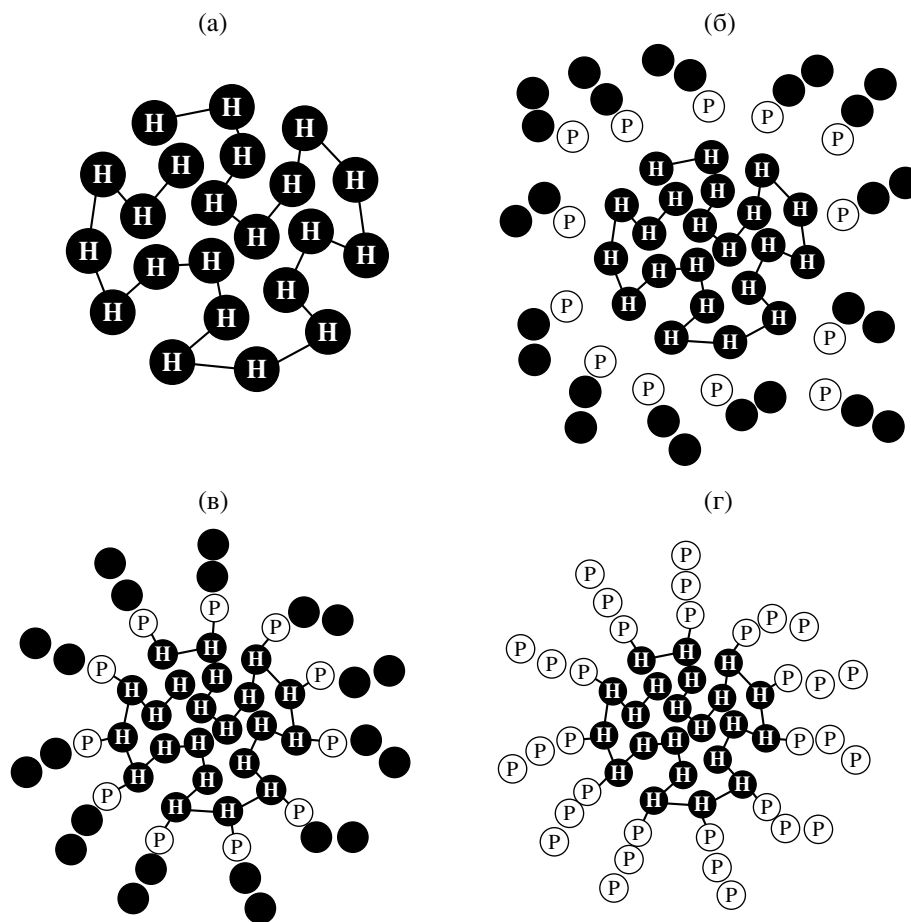


Рис. 1. Процедура приготовления гребнеобразной белковоподобной макромолекулы. Пояснения в тексте.

необразных макромолекул с различной (регулярной и белковоподобной) статистикой распределения боковых цепей.

Были проведены расчеты для макромолекул с высокой плотностью пришивки боковых цепей, когда в среднем к каждому второму звену основной цепи была привита боковая цепь, т.е. число мономерных звеньев основной цепи лишь вдвое превосходило число боковых цепей.

В регулярном сополимере боковые цепи степени полимеризации m распределены вдоль основной цепи длины N регулярно, через одинаковое число мономерных звеньев. В белковоподобном сополимере боковые цепи пришиваются к мономерным звеньям, находящимся на поверхности предварительно скомпактизованной глобулы.

Приготовление белковоподобного гребнеобразного сополимера проходило в несколько эта-

пов согласно процедуре, впервые изложенной в работе [6].

Сначала одиночная гомополимерная цепь, состоящая из гидрофобных мономерных звеньев, помещается в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями, размеры которой больше радиуса гидрофобного клубка. Уменьшением температуры индуцируется сворачивание гидрофобной макромолекулы в плотную глобулу (рис. 1а), затем в течение некоторого времени образовавшаяся глобула свободно релаксирует в ячейке.

На втором шаге в ячейку добавляется некоторое количество линейных цепей степени полимеризации m с гидрофобными мономерными звеньями на одном из концов.

На третьем шаге “включается” притяжение между гидрофобными звеньями ядра и линейных цепей. Когда расстояние между этими звеньями

становится меньше длины связи (в нашей модели $b = 1$), образуется и фиксируется химическая связь. Каждое концевое мономерное звено линейной цепи может образовывать связь только с одним гидрофобным звеном ядра, и наоборот. Так продолжается до тех пор, пока число связанных с ядром полимерных цепей не станет равным половине числа мономерных звеньев гидрофобного ядра: $m = N/2$ (рис. 1в). Тогда адсорбционная процедура прекращается, и оставшиеся свободными линейные цепи удаляются из ячеек.

Начальные звенья боковых привесок преобразуются в гидрофильные звенья (рис. 1г).

В приготовленном таким образом сополимере точки пришивки мономерных звеньев распределяются неравномерно и отвечают статистике Леви [6, 22].

Временную эволюцию системы находили посредством решения системы уравнений Ньютона методом молекулярной динамики [26]. Длина связи в данной макромолекуле была равна единице ($b = 1.0$) и фиксировалась при помощи алгоритма RATTLE [27].

Взаимодействия исключенного объема несвязанных бусинок задавали потенциалом отталкивания типа Леннарда–Джонса.

$$u_{ev} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & r_{ij} \leq r_0 \\ 0, & r_{ij} > r_0 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между взаимодействующими центрами i и j , $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ – радиус обрезки потенциала. В уравнении (1) параметр ϵ определяет силу взаимодействия и контролирует энергетическую шкалу, а величина σ – характерные пространственные масштабы. Мы положили $\sigma = \epsilon = 1$ для всех попарных взаимодействий, и все результаты, приведенные здесь, даны в терминах этих величин.

Молекулы растворителя не были включены в вычисления явным образом, а были представлены как непрерывная среда. Для учета того, что раствор находится в контакте с внешним резервуаром, имеющим температуру T , уравнения движения были дополнены членом, описывающим тре-

ние, и слагаемым R_i ланжевеновского нескоррелированного шума.

Наводимые растворителем внутрицепные гидрофобно-гидрофильные взаимодействия были определены потенциалом типа Юкавы

$$u_s(r_{ij}) = \frac{\epsilon_{ab}\sigma}{r_{ij}} f(r_{ij}, r_c) h(r_c - r_{ij}), \quad (2)$$

где $f(r_{ij}, r_c) = \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 \right]^2$ – экранирующая функция; $r_c = 4\sigma$ – радиус экранировки этих взаимодействий; $h(r)$ – функция Хевисайда; параметры ϵ_{ab} ($= \epsilon_{HH}, \epsilon_{PP}, \epsilon_{HP}$) задают амплитуду взаимодействий между бусинками соответствующих типов.

Потенциал (2) описывает опосредованные растворителем короткодействующие гидрофобно-гидрофильные взаимодействия. При $\epsilon_{ab} = 0$ между звеньями нет никаких дополнительных взаимодействий (отталкивания или притяжения), кроме взаимодействий исключенного объема, задаваемых потенциалом (1).

В проведенных экспериментах было положено $\epsilon_{HP} = \epsilon_{PP} = 0$. Для вычислений было выбрано $\epsilon_{HH} = 5$, положительное для обеспечения коллапса цепи и достаточно большое, чтобы результат был более наглядным. В ходе вычислений параметры ϵ_{ab} оставались неизменными, температура системы T варьировалась в пределах 0.1–4.0 с шагом 0.1. При необходимости измерения проводили в дополнительных точках. Систему уравнений движения в совокупности с условием фиксированной длины связей решали методом итераций Ньютона с шагом по времени $\Delta t = 0.001\sigma(m/\epsilon)^{1/2}$, где $m = 1$ – масса бусинки.

После изменения температуры система уравновешивалась в течение не менее 1×10^6 шагов по времени.

Для каждого состояния были вычислены среднеквадратичный радиус инерции основной цепи R_g^2 , агрегационное число $\langle M \rangle$ звеньев основной цепи, параметры формы k_1 и k_2 , а также приведенная теплоемкость C_V при постоянном объеме.

Агрегационное число $\langle M \rangle$ рассчитывали как среднее число звеньев основной цепи, входящих в один кластер. При этом под кластером понимали

совокупность звеньев, расстояние между парами r_{ij} которых не превышало критического значения: $r_{ij} < 1.4$.

Приведенную теплоемкость C_V определяли как дисперсию полной энергии системы E_p , нормированную на полное число мономерных звеньев в цепи:

$$C_V = \frac{\langle E_p - \langle E_p \rangle \rangle^2}{N(1 + m/2)} \quad (3)$$

Расчеты проводили для регулярных и белковоподобных макромолекул при разных значениях длины основной цепи $N = 128$ и 256 и степени полимеризации боковых цепей $m = 1, 2, 4, 6, 10, 12$.

Точные значения квадратичного радиуса инерции R_g^2 и других параметров рассчитывали в течение промежутка времени, значительно превышающего время флуктуации параметров, причем в нескольких независимых экспериментах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Результаты, полученные в ходе расчетов, приведены на рис. 2–8.

На рис. 2 представлены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции основной цепи R_g^2 (рис. 2а), агрегационного числа $\langle M \rangle$ (рис. 2б) и теплоемкости C_V (рис. 2в) от температуры T для регулярной и белковоподобной гребнеобразных макромолекул, содержащих $N = 128$ звеньев в основной цепи и $m = 4$ в каждой из боковых привесок. На рис. 3 показаны подобные зависимости для более длинных макромолекул со степенью полимеризации основной цепи $N = 256$ и тем же значением степени полимеризации боковых привесок $m = 4$.

Видно, что при $N = 128$ и высокой температуре размеры белковоподобной и регулярной макромолекул отличаются незначительно. По мере понижения температуры макромолекулы в обоих случаях претерпевают переход клубок–глобула. В процессе перехода агрегационное число растет, макромолекулы образуют ожерельеподобные конформации из мицеллоподобных агрегатов, в которых гидрофобные бусинки из звеньев остова окружены гидрофильными хвостами боковых цепей. Переход завершается формированием гло-

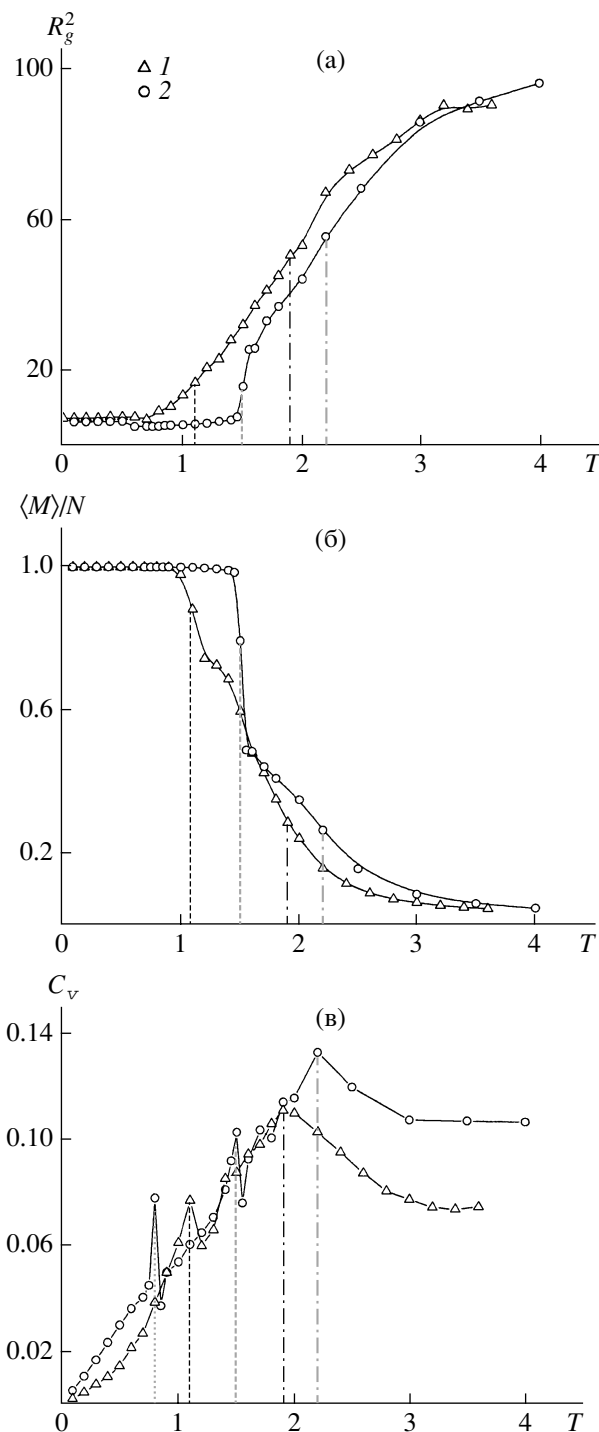


Рис. 2. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции цепи R_g^2 (а), агрегационного числа $\langle M \rangle$ (б) и теплоемкости C_V (в) от температуры T для регулярной (1) и белковоподобной (2) гребнеобразных макромолекул. $N = 128$, $m = 4$.

булы с единым гидрофобным ядром из всех мономерных звеньев основной цепи. Агрегационное число $\langle M \rangle$, нормированное на полное число зве-

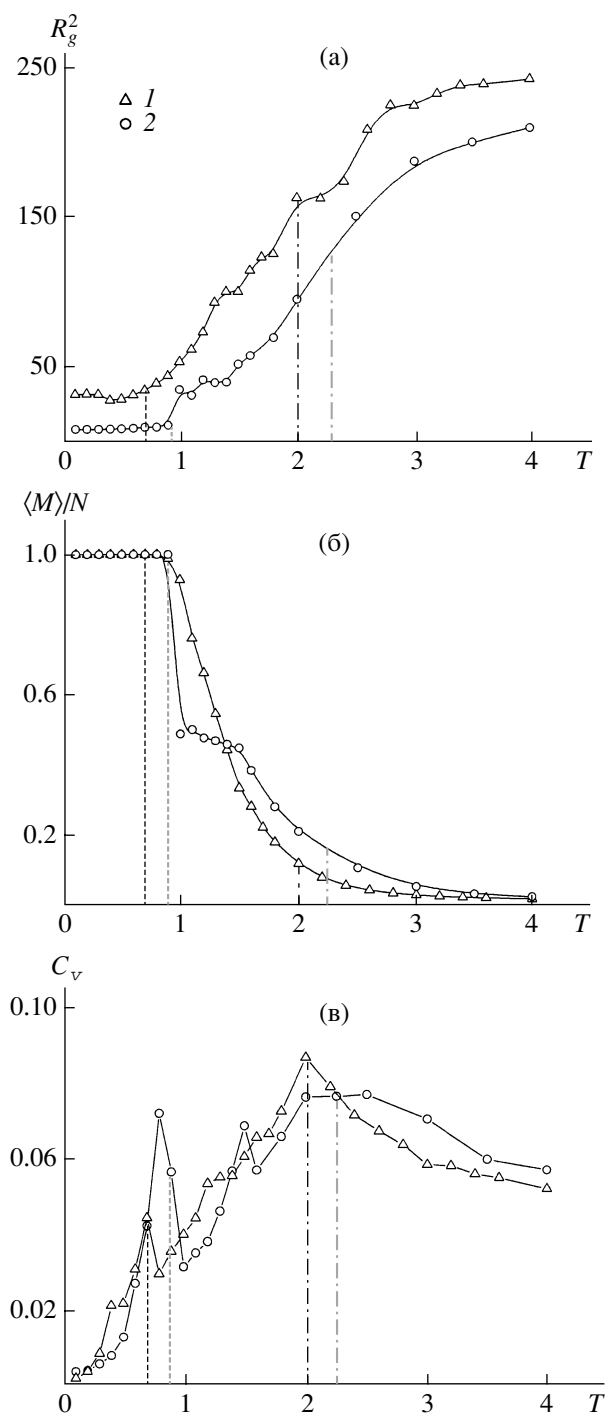


Рис. 3. Зависимости среднеквадратичного радиуса инерции цепи R_g^2 (а), агрегационного числа $\langle M \rangle$ (б) и теплоемкости C_V (в) от температуры T для регулярной (1) и белковоподобной (2) гребнеобразных макромолекул. $N = 256$, $m = 4$.

ньев в остане N , в этом случае равно единице (рис. 2б).

Однако характер перехода клубок–глобула в белковоподобной и регулярной макромолекулах

различен. Радиус инерции R_g^2 регулярной макромолекулы и ее агрегационное число $\langle M \rangle$ изменяются монотонно во всем температурном интервале. На зависимостях $R_g^2(T)$ и $\langle M \rangle(T)$ для белковоподобной макромолекулы можно выделить температуру ($T \sim 1.5$), при которой макромолекула резко сокращает свои размеры вследствие слияния практически одинаковых кластеров. При этой температуре на обеих зависимостях $R_g^2(T)$ и $\langle M \rangle(T)$ наблюдается скачок (рис. 2а, 2б, кривые 2).

Видно, что сокращение до минимального значения радиуса инерции R_g^2 (рис. 2а), а также переход клубок–глобула, точка которого была определена по максимуму на зависимости теплоемкости C_V от температуры T (рис. 2в), происходят у белковоподобных макромолекул при более высокой температуре, чем у регулярных. Найденные таким образом температуры переходов T_{tr} равны: $T_{tr}^b = 2.2$ и $T_{tr}^r = 1.9$ для белковоподобного и регулярного сополимеров соответственно.

Интересно, что если на зависимости $C_V(T)$ для регулярного сополимера наблюдается два максимума, то на зависимости $C_V(T)$ для белковоподобного сополимера таких максимумов три (рис. 2в), т.е. белковоподобный сополимер в ходе перехода клубок–глобула претерпевает три структурных перехода – при $T_1^b = 2.2$, $T_2^b = 1.5$ и $T_3^b = 0.8$.

Первый максимум на зависимости $C_V(T)$ при температуре $T_1^b = T_{tr} = 2.2$ мы соотнесли с собственно переходом клубок–глобула. Рост флуктуаций в данной области обусловлен возникновением первых мицеллярных кластеров в цепи и связанными с этим структурными перестройками.

Максимум на зависимости $C_V(T)$ при $T_2^b = 1.5$ обусловлен резким, практически скачкообразным объединением двух крупных кластеров в единую глобулу (рис. 2б, 2в, кривые 2).

Анализ показал, что наличие третьего максимума на зависимости $C_V(T)$ при $T_3^b = 0.8$ связано, по-видимому, с изменением формы ядра глобулы (подробно результаты анализа изложены ниже).

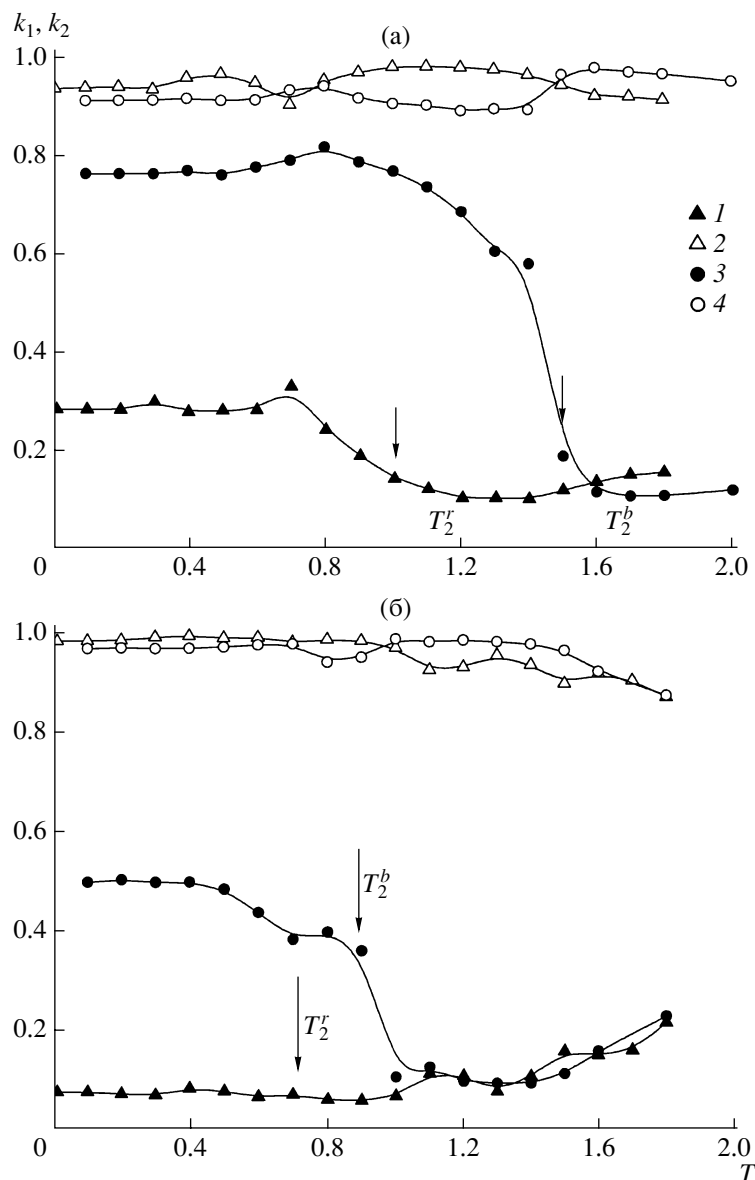


Рис. 4. Зависимости факторов формы k_1 (1, 3) и k_2 (2, 4) регулярной (1, 2) и белковоподобной (3, 4) макромолекул от температуры T . $N = 128, m = 4$ (а), $N = 256, m = 4$ (б). Стрелками показаны температуры, при которых формируются единые кластеры.

На зависимости теплоемкости C_V от температуры T для регулярного гребнеобразного сополимера максимумы наблюдаются в точке перехода клубок–глобула при температуре $T_{tr} \sim 1.9$, когда формируются первые зародышевые кластеры-мицеллы, и при температуре $T_2^r \sim 1.1$ в момент образования единой глобулы, когда отношение $\langle M \rangle : N$ становится равным единице (рис. 2б, 2в, кривые 1).

При $N = 256$ в хорошем растворителе регулярные сополимеры имеют заметно большие

размеры, чем белковоподобные макромолекулы (рис. 3а), тогда как при $N = 128$ среднеквадратичный радиус инерции белковоподобных макромолекул незначительно превышал соответствующую величину для регулярного сополимера (рис. 2а). Однако ряд отмеченных нами особенностей перехода клубок–глобула в макромолекулах степени полимеризации $N = 128$ наблюдаются и в случае более длинных макромолекул с $N = 256$ (рис. 3а–3в). Так, белковоподобные макромолекулы переходят в глобулярное состояние при более высокой температуре. Здесь также размеры

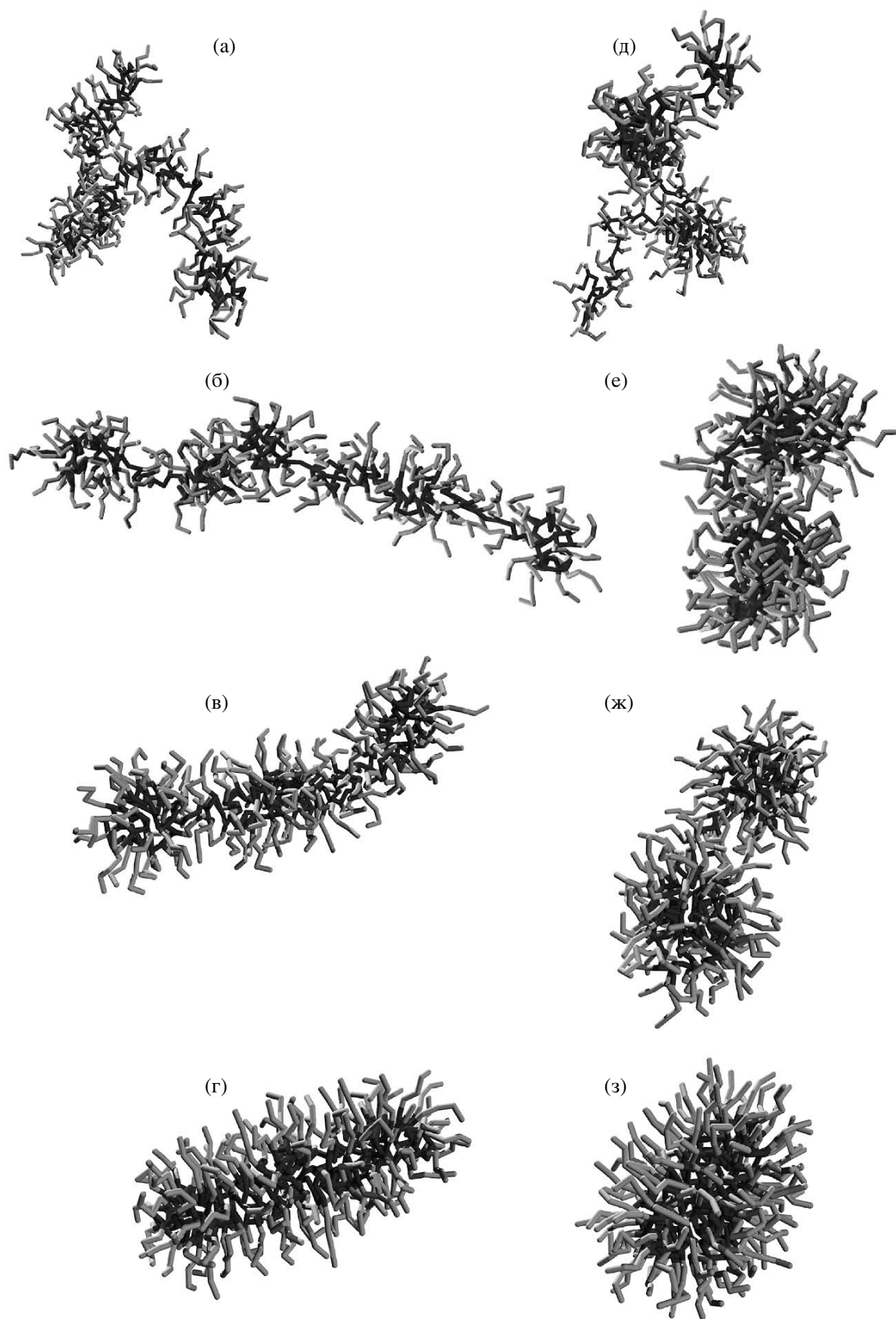


Рис. 5. Мгновенные снимки регулярной (а–г) и белковоподобной (д–з) макромолекул при $T = 2.0$ (а, д), 1.5 (б, е), 1.0 (в, ж) и 0.5 (г, з). Черным цветом показаны гидрофобные звенья, серым – гидрофильные.

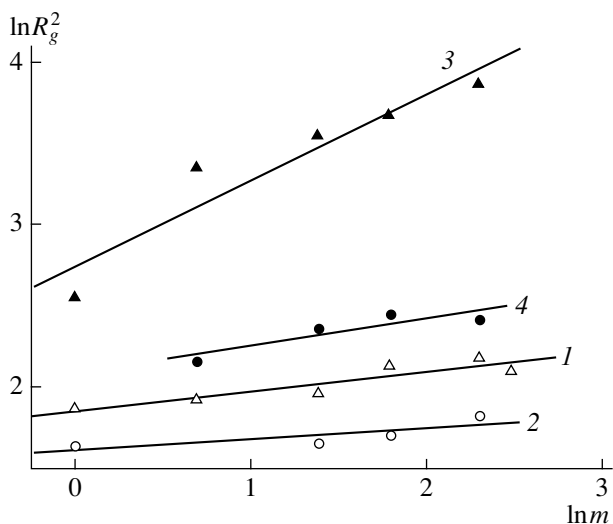


Рис. 6. Зависимость среднеквадратического радиуса инерции регулярной (1, 3) и белковоподобной (2, 4) макромолекул от количества звеньев в боковой цепи m . $N = 128$ (1, 2), $N = 256$ (3, 4).

белковоподобной макромолекулы изменяются скачкообразно вследствие слияния двух мицеллярных кластеров, а на зависимости теплоемкости C_V от температуры T для белковоподобного сополимера существуют три максимума. Это максимума, ассоциированные собственно с переходом клубок–глобула ($T_{tr} = 2.25$) и со слиянием всех боковых звеньев в единую глобулу ($T_2^b = 0.9$).

Однако третий максимум на зависимости $C_V(T)$ виден не при более низкой температуре, как это было в случае $N = 128$, а при промежуточной температуре ($T_3^b = 1.5$). По-видимому, в данном случае вследствие особой статистики распределения боковых цепей конформационное состояние “две связанные между собой мицеллы” является с энергетической точки зрения выделенным. Такое состояние существует в довольно протяженном температурном интервале (от 1.5 до 0.9), а переход в него и из него – образование двухмицеллярного агрегата из нескольких мицелл и слияние двух мицелл в единую глобулу – требует преодоления энергетического барьера и сопровождается резким увеличением флуктуаций энергии. Стоит отметить, что для тех значений N , при которых проведен расчет, T_{tr} клубок–глобула (для регулярного сополимера составляет 1.9 и 2.0 для цепей из 128 и 256 звеньев соответственно, а для белковоподобного сополимера ~ 2.2 в обоих случаях) слабо зависит от степени полимеризации N

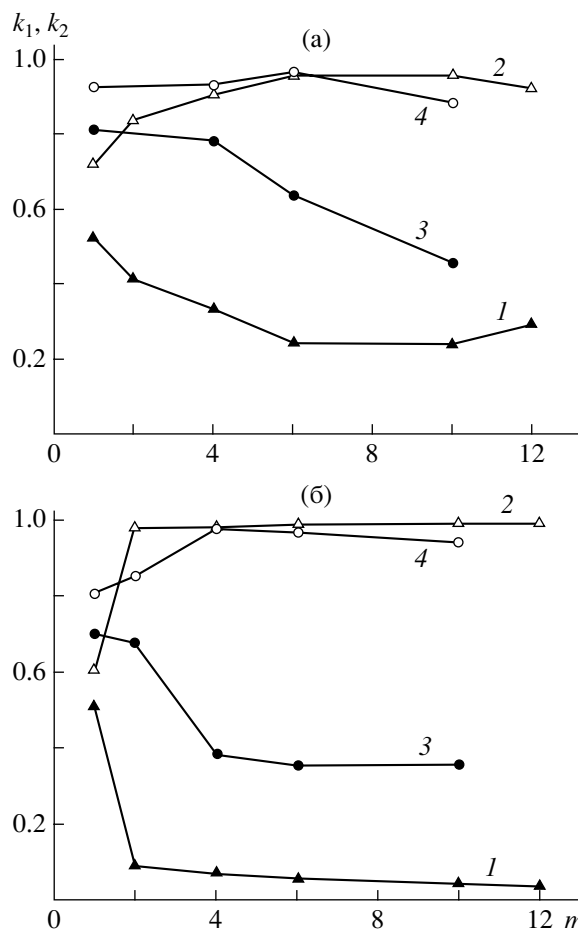


Рис. 7. Зависимости факторов формы k_1 (1, 3) и k_2 (2, 4) регулярной (1, 2) и белковоподобной (3, 4) макромолекул от количества звеньев в боковой цепи m . $N = 128$ (а), $N = 256$ (б).

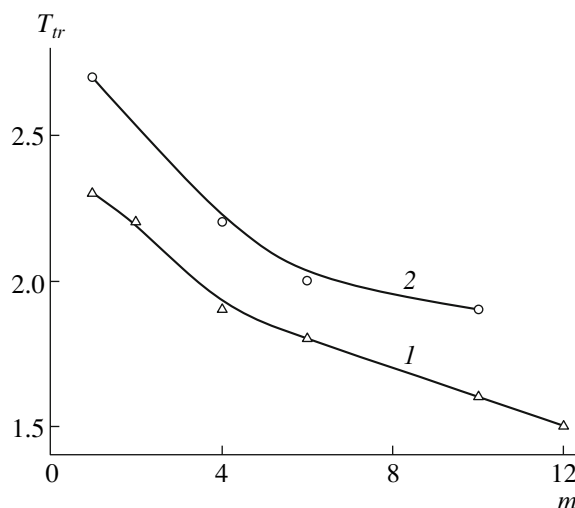


Рис. 8. Зависимость температуры перехода клубок–глобула от длины боковых цепей m для регулярной (1) и белковоподобной (2) макромолекул.

макромолекул как регулярного, так и белковоподобного сополимеров.

На рис. 4 представлены зависимости факторов формы k_1 и k_2 основной цепи регулярной и белковоподобной макромолекул от температуры T .

Величины k_1 и k_2 ($k_1 \leq k_2$) определяются отношениями компонентов тензора инерции, приведенного к диагональному виду (подробнее о процедуре вычисления k_1 и k_2 см. в работах [28, 29]), и их соотношение позволяет судить о форме макромолекулы. Так, для сферы $k_1 = k_2 = 1$, для бесконечного цилиндра $k_1 \rightarrow 0$, $k_2 = 1$, для диска с нулевой толщиной $k_1 = k_2 \rightarrow 0.5$.

Стрелками на рис. 4 отмечены температуры T_2^r и T_2^b , при которых формируется единая глобула.

Видно, что до образования единой глобулы вследствие отталкивательных взаимодействий между двумя мицеллярными кластерами форма как регулярного, так и белковоподобного сополимера (согласно значениям параметров формы k_1 и k_2) близка к цилиндрической. В случае регулярного сополимера при температуре формирования единого кластера T_2^r значения параметров формы k_1 и k_2 практически не изменяются. При дальнейшем ухудшении качества растворителя в случае длинных цепей ($N = 256$) значения k_1 и k_2 , а стало быть, и цилиндрическая форма глобулы (рис. 4б) сохраняются практически без изменения, если же цепь относительно короткая ($N = 128$), то глобула из цилиндрической преобразуется в вытянутый эллипсоид (рис. 4а).

В случае белковоподобных сополимеров при формировании единой глобулы, когда температура становится равной T_2^b , форма макромолекулы (значения параметров k_1 и k_2) резко, практически скачком, изменяется из цилиндрической в эллипсоидальную. По мере ухудшения качества растворителя форма глобулы претерпевает изменения от более вытянутого эллипсоида к менее вытянутому. В результате при $N = 128$ форма глобулы становится близкой к сферической, а при $N = 256$ отвечает сплюснутому эллипсоиду. Интересно, что в случае $N = 128$ форма глобулы по мере уменьшения температуры изменяется немонотонно. Отметим, что третий максимум на зависи-

мости $C_V(T)$ наблюдается в области температуры, где форма глобулы максимально близка к сферической.

Мгновенные снимки регулярной и белковоподобной макромолекул показаны на рис. 5. Видно, что обе макромолекулы формируют ожерельеподобные структуры с мицеллоподобными бусинками. При понижении температуры мицеллярные агрегаты укрупняются, число их уменьшается до тех пор, пока они не сольются в единую глобулу (цилиндрическую для регулярных или эллипсоидальную для белковоподобных макромолекул). Видно, что регулярные сополимеры при достаточно высокой температуре формируют цепочку мицелл примерно одинакового размера (рис. 5б), которые постепенно увеличиваются, объединяясь друг с другом (рис. 5в). В белковоподобных сополимерах одновременно могут существовать крупные бусинки-мицеллы, более мелкие мицеллы и “хвосты” на концах макромолекул (рис. 5д). Кроме того, белковоподобные макромолекулы характеризуются наличием протяженной области устойчивого состояния из двух мицелл (рис. 5е, 5ж). В целом переход из клубка в глобулу для указанных типов макромолекул происходит похожим образом.

Были проанализированы зависимости свойств глобул гребнеобразных сополимеров (с различной статистикой распределения точек пришивки боковых цепей и степенью полимеризации основной цепи N) от степени полимеризации боковых цепей m . Расчеты проводили при температуре $T = 0.7$. Результаты расчетов представлены на рис. 6–8.

Видно, что при равных значениях N и m радиус инерции глобул R_g^2 регулярных макромолекул всегда выше, чем глобул соответствующих белковоподобных сополимеров. Вне зависимости от длины остова N и способа распределения точек пришивки боковых цепей среднеквадратичный радиус инерции R_g^2 увеличивается по мере повышения степени полимеризации m (рис. 6). Скорость роста (наклон зависимости $R_g^2(m)$) зависит как от статистики распределения точек пришивки боковых звеньев, так и от степени полимеризации остова N . Полученные нами скейлинговые зависимости $R_g^2 \sim m^\gamma$ имеют следующие значения критического показателя γ : для регулярного со-

полимера $\gamma = 0.12 \pm 0.03$ при $N = 128$ и $\gamma = 0.53 \pm 0.11$ при $N = 256$; для белковоподобного $\gamma = 0.07 \pm 0.04$ и 0.17 ± 0.06 при $N = 128$ и 256 соответственно. Наиболее сильная зависимость $R_g^2(m)$ наблюдается в случае регулярного сополимера длиной $N = 256$, глобула которого при $m = 12$ распадается на две соединенные между собой мицеллы. При одинаковых степенях полимеризации N регулярные макромолекулы проявляют более сильную зависимость R_g^2 от m , чем макромолекулы белковоподобные, а при фиксированной статистике распределения точек пришивки более длинные макромолекулы демонстрируют более сильную зависимость $R_g^2(m)$. Последнее обстоятельство, по-видимому, обусловлено тем, что в макромолекулах с теми значениями степени полимеризации основной цепи, при которых проведены расчеты, довольно существенны концевые эффекты.

Рост радиуса инерции R_g^2 по мере увеличения степени полимеризации боковых цепей m сопровождается изменением формы ядра глобулы (рис. 7).

Глобула регулярного сополимера принимает форму, близкую к дискообразной (рис. 7а, 7б), если длина боковой цепи $m = 1$. Форма глобулы регулярного сополимера при $N = 128$ по мере роста m изменяется, постепенно вытягиваясь и превращаясь в эллипсоидальную. В случае более длинной основной цепи ($N = 256$) глобула приобретает ярко выраженную цилиндрическую форму уже при $m = 2$, и при дальнейшем росте m не изменяется.

Форма ядра глобулы белковоподобного сополимера при малых m близка к сферической, и с увеличением длины боковых цепей преобразуется в эллипсоидальную (рис. 7а, 7б, кривые 3, 4). Видно, что при $m = 1$ в случае $N = 128$ форма ядра глобулы ближе к сферической, чем в случае более длинной основной цепи с $N = 256$. Причем, как и в случае регулярного сополимера, при белковоподобной статистике распределения звеньев более длинная макромолекула ($N = 256$) по мере роста m претерпевает более значительные изменения формы, чем макромолекула с меньшим значением N ($N = 128$).

На рис. 8 представлены зависимости температуры перехода клубок–глобула T_{tr} от степени полимеризации m боковых цепей. Видно, что при одинаковых значениях m температура перехода клубок–глобула T_{tr} для белковоподобного сополимера всегда выше, чем для регулярного сополимера. Температура перехода T_{tr} клубок–глобула понижается по мере роста степени полимеризации m и вне зависимости от статистики распределения точек пришивки аппроксимируется как $T_{tr} \sim m^{-0.16 \pm 0.02}$. Эта скейлинговая оценка оказалась близка к теоретической оценке, полученной для регулярных гребнеобразных макромолекул в работе [18], согласно которой $T_{tr} \sim m^{-3/21} \sim m^{-0.14}$.

Таким образом, методом молекулярной динамики были исследованы конформационные свойства гребнеобразных сополимеров с гидрофобным остовом и гидрофильными привесками в случае белковоподобной и регулярной статистики пришивки боковых цепей. Было показано, что вне зависимости от статистики распределения боковых цепей переход клубок–глобула гребнеобразных макромолекул проходит через фазу образования ожерельеподобной конформации из мицеллоподобных бусинок. Переход клубок–глобула белковоподобных макромолекул осуществляется при более высоких температурах, чем переход клубок–глобула регулярных сополимеров. Определенные по максимуму теплоемкости температуры перехода клубок–глобула в обоих случаях слабо зависят от степени полимеризации основной цепи и уменьшаются по мере роста степени полимеризации боковых привесок с практически одинаковой скейлинговой зависимостью. Форма глобул зависит от температуры, статистики распределения точек пришивки боковых цепей, их степени полимеризации m . В исследованных нами случаях при низких значениях степени полимеризации боковых цепей ($m = 1$) белковоподобные макромолекулы формируют сферические глобулы, регулярные – дискообразные. По мере роста степени полимеризации боковых цепей m происходит вытягивание глобулы, она преобразуется у белковоподобных сополимеров в эллипсоид, у регулярных – в цилиндр.

Эти данные согласуются с полученными нами ранее результатами компьютерного моделирования амфифильных регулярных и белковоподоб-

ных макромолекул с короткими ($m = 1$) боковыми привесками [6], а также литературными данными компьютерного моделирования [17] и теоретических расчетов [18] регулярных гребнеобразных макромолекул.

В работах [30–32] исследованы конформационные переходы сополимеров с белковоподобной статистикой распределения гидрофильных и гидрофобных звеньев. Было показано, что такие сополимеры претерпевают переход клубок–глобула при более высоких температурах, чем регулярные, блочные и случайные сополимеры. Таким образом, можно заключить, что независимо от способа введения гидрофильности в макромолекулу (посредством инкорпорирования гидрофильных групп [30–32], введения амфифильных звеньев [6] или прививки гидрофильных боковых привесок) белковоподобные макромолекулы претерпевают переход клубок–глобула при более высоких температурах и формируют более стабильные глобулярные состояния, чем макромолекулы с регулярным распределением гидрофильных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Block Copolymers in Nanoscience / Ed. by M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Colloid Polym. Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 117.
- Okhapkin I.M., Askadskii A.A., Markov V.A., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 284. № 6. P. 575.
- Goldar A., Sikorav J.-L. // Eur. Phys. J. E. 2004. V. 14. № 3. P. 211.
- Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 10103.
- Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.
- Vasilevskaya V.V., Markov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 14. P. 144914.
- Markov V.A., Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., ten Brinke G., Khokhlov A.R. // Macromol. Symp. 2007. V. 252. № 1. P. 24.
- Ермилов В.А., Василевская В.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2007. V. 49. № 1. P. 109.
- Birusteyn T.M., Borisov O.V., Zhulina E.B., Xohlov A.P., Yurasova T.A. // Высокомолек. соед. А. 1987. V. 29. № 6. P. 1169.
- Rouault Y., Borisov O.V. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2605.
- Fredrickson G.H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 11. P. 2825.
- Subbotin A., Saariaho M., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 9. P. 3447.
- Saariaho M., Subbotin A., Szleifer I., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4439.
- Vasilevskaya V.V., Gusev L.A., Khokhlov A.R., Ikkala O., ten Brinke G. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 14. P. 5019.
- Kosonen H., Valkama S., Ruokolainen J., Torkelli M., Serimaa R., ten Brinke G., Ikkala O. // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 10. № 1. P. 69.
- Kramarenko E.Yu., Pevnaya O.S., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 8. P. 084902.
- Borisov O.V., Zhulina E.B. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 6. P. 2506.
- Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R. // J. Phys., Condens. Matter. 2006. V. 18. № 3. P. 915.
- Virtanen J., Baron C., Tenhu H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 2. P. 336.
- Virtanen J., Tenhu H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 16. P. 5970.
- Govorun E.N., Ivanov V.A., Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Borovinsky A.L., Grosberg A.Yu. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 4. P. 040903.
- Лозинский В.И., Сименел И.А., Курская Е.А., Кулакова В.К., Гринберг В.Я., Дубовик А.С., Галаев И.Ю., Матиассон Б., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. 2000. V. 375. № 4–6. P. 273.
- Lozinsky V.I., Simenel I.A., Kulakova V.K., Kurskaya E.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Burova T.V., Dubovik A.S., Grinberg V.Ya., Galaev I.Yu., Mattiasson B., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 19. P. 7308.
- Siu M.H., Liu H.Y., Zhu X.X., Wu C. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 6. P. 2103.
- Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1990.

27. Andersen H.C. // J. Comput. Phys. 1983. V. 52. № 1. P. 24.
28. Халатур П.Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. V. 22. № 9. P. 2050.
29. Халатур П.Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. V. 22. № 10. P. 2226.
30. Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 17. P. 3456.
31. van den Oever J.M.P., Leermakers F.A.M., Fler G.J., Ivanov V.A., Shusharina N.P., Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. № 4. P. 041708.
32. Govorun E.N., Khokhlov A.R., Semenov A.N. // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 12. № 2. P. 255.

Amphiphilic Comb Macromolecules with Different Distribution Statistics of Side-Chain Grafting Sites

A. A. Starostina^a, A. A. Klochkov^b, V. V. Vasilevskaya^b, and A. R. Khokhlov^{a, b}

^a Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia
e-mail: vvas@ineos.ac.ru

Abstract—The influence of the distribution statistics of side-chain grafting sites on the conformational properties of amphiphilic comblike macromolecules immersed in a solvent that is poor for the main chain and good for the side chains was studied. It was shown that the coil–globule transition for macromolecules with the protein-like distribution of side-chain grafting sites occurs at higher temperatures, wherein the size of the protein-like macromolecules is generally smaller than that of the corresponding regular macromolecules. Regardless of distribution statistics of side-chain grafting sites, the coil–globule transition of comb macromolecules passes through the step of the formation of the beads-on-a-string conformation composed of micelle-like beads. The temperature dependence curves of the heat capacity exhibit at least two maximums associated with the coil–globule transition per se and the coalescence of the beads into a single globule. The coil–globule transition temperature is slightly dependent upon the degree of polymerization of the main chain and drops with a decrease in the degree of polymerization of the side chains. It was found that comb macromolecules can form spherical, disklike, or cylindrical globules, depending on the structural parameters.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 9, с. 1704–1709

УДК 541.64:547(256.2+254.7+39)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА $\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}$ И $\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-ZnEt}_2$ ¹

© 2008 г. L. Ravikumar, R. Thevi

Department of Chemistry, C.B.M. College
Coimbatore – 641 042, India

Поступила в редакцию 24.05.2007 г.
Принята в печать 15.04.2008 г.

Осуществлена полимеризация метилметакрилата на иницирующих системах Циглера–Натта: $\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}$, $\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-ZnEt}_2$ в гомогенных условиях в бензоле при 40°C. Скорость полимеризации характеризуется первым порядком по мономеру для обеих каталитических систем, а значения суммарных энергий активации составляют 58.6 и 53.6 кДж/моль соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее катализаторы Циглера–Натта на основе переходных металлов широко использовали для полимеризации олефинов, но, как правило, они не способны иницировать полимеризацию акрилатов. Однако переходные металлы от V до X групп периодической системы способны вести полимеризацию некоторых полярных мономеров в присутствии триалкилалюминиевых соединений [1–7]. Так, соединения переходных металлов (Co, Mn и Cr), активированные алкилами алюминия и цинка, используют для полимеризации метилметакрилата [8–10]. В отличие от упомянутых выше комплексов в литературе представлено лишь несколько работ, посвященных активным Fe-содержащим катализаторам для полимеризации полярных виниловых мономеров [11, 12]. Недавно Li с соавторами [13] представили данные о том, что пиридин–бисиминовые комплексы железа(II), активированные алюминийорганическими соединениями, демонстрируют высокую катали-

тическую активность при полимеризации ММА с образованием в мягких условиях синдиотактического ПММА. В случае полиметаллических каталитических систем $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ повышенная каталитическая активность и стереоспецифичность при полимеризации стирола проявляются при добавлении $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ [14]. Aouak и другие [15] использовали системы $\text{Fe}(\text{RCOO})_3/\text{AlEt}_2$ для полимеризации монозамещенных алкиновых мономеров. В настоящей работе для полимеризации метилметакрилата в гомогенной фазе предложен катализатор $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ в сочетании с AlEt_2Br и ZnEt_2 , позволяющий получать синдиотактические полимеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Бензол отмывали концентрированной серной кислотой, водой и сушили в присутствии безводного хлорида кальция, затем выдерживали над натриевой стружкой в течение 6 ч, перегоняли и хранили над натриевой проволокой.

Метилметакрилат “Aldrich” очищали от ингибиторов отмыванием 5%-ным водным раствором

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Комиссии по распределению грантов университетам Индии (грант F. MPR-762/05 link no: 1762).

E-mail: ravikumarcbm@rediffmail.com (Ravikumar Lingam).

щелочи, водой, осушали безводным хлоридом кальция и перегоняли при пониженном давлении в атмосфере азота.

Ацетилацетонат железа(III) готовили в соответствии с известными методиками [16] и перекристаллизовывали из смеси бензол–петролейный эфир.

Диэтилалюминийбромид [17] и диэтилцинк [18] получали взаимодействием этилбромидом с Al–Mg-стружкой, а также этилбромидом и этилйодидом с Zn–Cu соответственно. После двукратной перегонки при пониженном давлении алкилы металлов были достаточно чистыми для полимеризации. Растворы алкилов металлов готовили с использованием бензола.

Методика полимеризации

Такие операции, как приготовление катализатора, добавление мономеров и т.д., проводили в сухом сосуде, который непрерывно продували сухим, освобожденным от кислорода азотом. Полимеризацию проводили в специальной колбе Эрленмейера объемом 50 мл. К определенному объему бензола добавляли растворы ацетилацетоната железа и алкилов металлов. После необходимого времени выдержки добавляли метилметакрилат. После этого колбу герметично закрывали и термостатировали при $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$. После определенного времени реакции реакцию смесь переливали в подкисленный метанол, перемешивали и оставляли в холодильнике на ночь.

Осажденный полимер отфильтровывали, отмывали метанолом и сушили в вакууме до постоянной массы. Кинетические расчеты проводили по стандартным гравиметрическим методикам.

Методы исследования

Для проведения спектральных исследований полимеры заново переосаждали из бензола смесью ацетона с этанолом, а затем высушивали. Наличие триад в составе полимера определяли с помощью отношений площадей сигналов α -метильных протонов на спектре ЯМР ^1H , зарегистрированном на спектрометре “Varian XL-300” в CDCl_3 . Значения ММ, как и молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) определяли методом ГПХ с использованием в качестве внутреннего стандарта раствора стирола в толуоле.

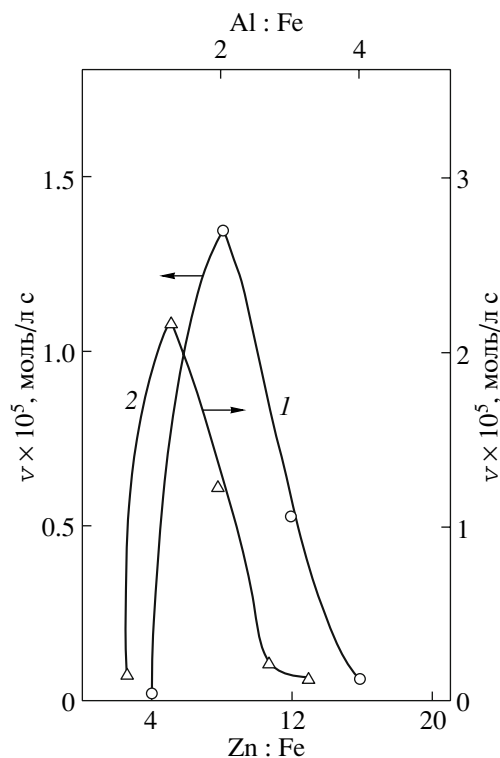


Рис. 1. Влияние соотношений Zn : Fe (I) и Al : Fe (2) на скорость полимеризации MMA. $[\text{Fe}(\text{AcAc})_3] = 6.25 \times 10^{-3}$ (I) и 0.0375 моль/л (2). $[\text{MMA}] = 2.0$ моль/л, $T = 40^\circ\text{C}$, время полимеризации 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты показали, что ацетилацетонат железа полностью инертен по отношению к MMA. Введение ацетилацетоната железа(III) в раствор бензола с последующим добавлением AlEt_2Br или ZnEt_2 меняло темный цвет на светло-розовый, при этом твердые образования не появлялись, что свидетельствует о гомогенности каталитической системы.

Выход полимера, каталитическая активность и ММ существенно зависели от параметров протекания реакции полимеризации MMA. Как показано на рис. 1, изменение мольного соотношения органометаллического соединения к соединению Fe сильно влияет на полимеризацию MMA. Выход полимера сначала увеличивается, а затем уменьшается по мере роста соотношений Al : Fe и Zn : Fe. В случае каталитических систем $\text{Fe}(\text{AcAc})_3/\text{AlEt}_2\text{Br}$ и $\text{Fe}(\text{AcAc})_3/\text{ZnEt}_2$ наибольший выход ПММА наблюдался при соотношениях Al : Fe и Zn : Fe ~1.3 и 8.0 соответственно. При от-

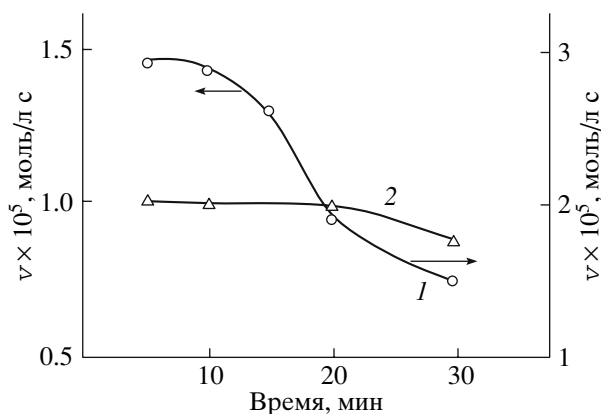


Рис. 2. Влияние времени выдержки каталитической системы на скорость полимеризации MMA. 1: $[\text{ZnEt}_2] = 0.05$ моль/л, $[\text{Fe}(\text{AcAc})_3] = 6.25 \times 10^{-3}$ моль/л, 2: $[\text{AlEt}_2\text{Br}] = 0.05$ моль/л.

клонении от оптимальных соотношений дальнейшего повышение концентрации алкилов металлов, по-видимому, приводит к формированию менее активных комплексов Fe^{2+} [19].

При прочих равных условиях время выдержки катализатора увеличивали вплоть до 30 мин (рис. 2). Было обнаружено, что конверсия уменьшалась по мере возрастания продолжительности выдержки катализатора, и время выдержки, равное 5 мин, было выбрано для дальнейшего изучения кинетики. Для обеих каталитических систем средняя скорость полимеризации имеет первый порядок по концентрации MMA (рис. 3). Порядок реакции по $[\text{Fe}(\text{AcAc})_3]$, активированному алкилами и алюминия, и цинка, оказался величиной дробного порядка (рис. 4). Для гомогенной полимеризации MMA наблюдали как первый, так и половинный порядок полимеризации на катализаторах на основе переходных металлов, таких как Co или Mn [8, 10].

Уменьшение скорости полимеризации по мере выдержки компонентов катализатора и дробный порядок по $[\text{Fe}(\text{AcAc})_3]$ можно объяснить более низкой окисляющей способностью Fe по сравнению с Co. Относительная простота формирования комплексов Fe^{2+} с алкилами металлов, которые менее активны при полимеризации, приводит к понижению скорости процесса по мере выдержки компонентов катализатора. Полные энергии активации, рассчитанные по зависимости Аррениуса, для каталитических систем $\text{ZnEt}_2/\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ и

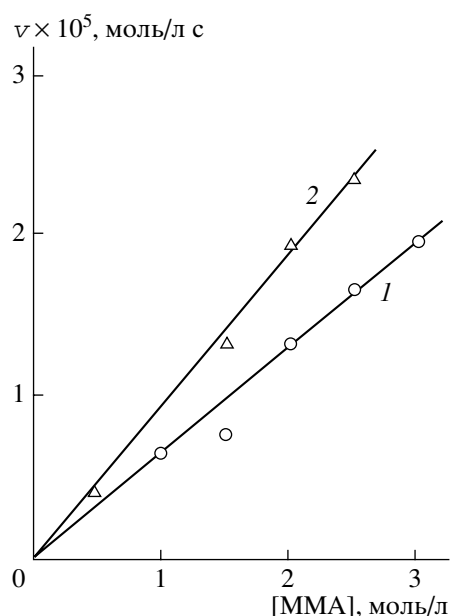


Рис. 3. Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации MMA. Zn : Fe = 8 (1), Al : Fe = 1.3 (2). $T = 40^\circ\text{C}$, время полимеризации 3 ч, время выдержки катализатора 5 мин.

$\text{AlEt}_2\text{Br}/\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ оказались равными 58.6 и 53.6 кДж/моль (рис. 5).

Радикальный механизм изучаемого процесса подтверждает тот факт, что добавление 5×10^{-3} моль/л гидрохинона в гомогенных условиях эффективно ингибирует полимеризацию. Свободнорадикальный и ионный механизмы полимеризации MMA можно определить по микрострук-

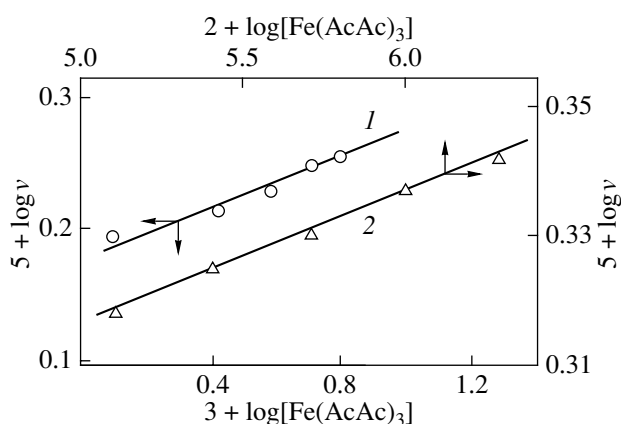


Рис. 4. Влияние концентрации катализатора на скорость полимеризации MMA в присутствии 0.05 моль/л ZnEt_2 (1) и AlEt_2Br (2). $T = 40^\circ\text{C}$, $[\text{MMA}] = 2$ моль/л, время полимеризации 3 ч, время выдержки катализатора 5 мин, угловой коэффициент 0.01 (1) и 0.2 (2).

Таблица 1. Результаты ЯМР ^1H образцов ПММА

Образец, №	Инициатор полимеризации	Тактичность			σ	$P_{m/r} + P_{r/m}$
		mm	mr	rr		
1	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-ZnEt}_2$ (Zn : Fe = 8.0)	4.8	34.0	61.2	0.20	1.0
2	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}$ (Al : Fe = 1.3)	5.0	42.5	52.5	0.28	1.09
3	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-ZnEt}_2$ (Zn : Fe = 12.0)	7.1	33.9	59.1	0.23	0.92
4	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}$ (Al : Fe = 2.0)	6.3	35.7	58.0	0.24	0.98
5	Перекись бензоила [10]	4.4	33.7	61.9	0.27	1.00

Примечание. $[\text{MMA}] = 2.0$ моль/л, температура 40°C , время полимеризации 3 ч, время выдержки 5 мин.

Таблица 2. Некоторые характеристики ПММА

Образец, №	Условия полимеризации	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	Перекись бензоила, бензол, 40°C	24.0	24.6
2	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-ZnEt}_2$ (Zn : Fe = 8), бензол, 40°C	24.8	34.7
3	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}$ (Al : Fe = 1.33), бензол, 40°C	29.5	35.6
4	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}\text{-ТЕМПО}$ (Al : Fe = 1.3), бензол, 60°C [ТЕМПО] = 2.5×10^{-3} моль/л	8.5	1.4
5	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3\text{-AlEt}_2\text{Br}\text{-ТЕМПО}$ (Al : Fe = 1.3), бензол, 80°C [ТЕМПО] = 2.5×10^{-3} моль/л	7.0	1.4

туре образующихся макромолекул методом ЯМР-анализа. В табл. 1 представлено содержание α -метильных групп в триадах структур ПММА, рассчитанное из данных спектра ЯМР ^1H образцов полимеров (рис. 6). Наибольшая величина степени синдиотактичности ПММА, полученного на описываемой каталитической системе, совпадает со значением этой величины для ПММА, синтезированного под влиянием перекиси бензоила в аналогичных условиях, а статистические величины $P_{m/r} + P_{r/m}$ и σ подтверждают участие радикалов при полимеризации. Liu с соавторами показали [13], что при использовании метилалюмоксана в качестве сокатализатора тактичность ПММА зависела от соотношения Al : Fe; если же сокатализатором служили триэтилалюминий или триизобутилалюминий с комплексами пиридин-бисимин железа, тактичность ПММА не зависела от соотношения Al : Fe.

Данные табл. 1 показывают, что при использовании $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ для полимеризации ММА тактичность ПММА не зависит от соотношения Al : Fe и Zn : Fe.

Значения M_w и M_w/M_n для ПММА, полученного на описываемой каталитической системе и трехкомпонентной системе $\text{AlEt}_2\text{Br}/\text{Fe}(\text{AcAc})_3/\text{ТЕМПО}$,

представлены в табл. 2. Различные виды добавок применяли совместно с катализаторами циглеровского типа для полимеризации стирола для повышения каталитической активности и молекулярной массы [14]. Данные табл. 2 ясно показывают, что добавление третьего компонента ТЕМПО к каталитической системе $\text{AlEt}_2\text{Br}/\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ поз-

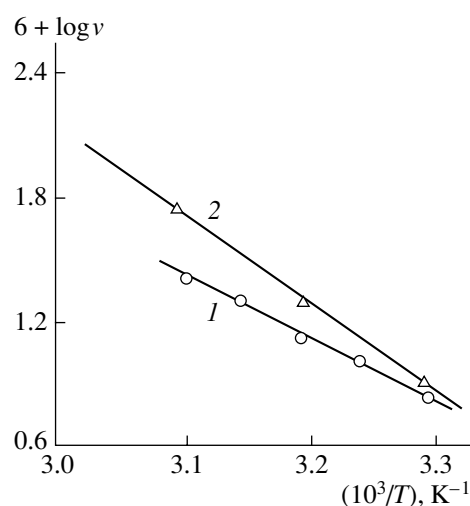


Рис. 5. К определению энергии активации каталитических систем $\text{ZnEt}_2\text{-Fe}(\text{AcAc})_3$ (1) и $\text{AlEt}_2\text{Br}\text{-Fe}(\text{AcAc})_3$ (2). Zn : Fe = 8 (1), Al : Fe = 1.3 (2). $[\text{MMA}] = 2$ моль/л, время полимеризации 3 ч, время выдержки катализатора 5 мин.

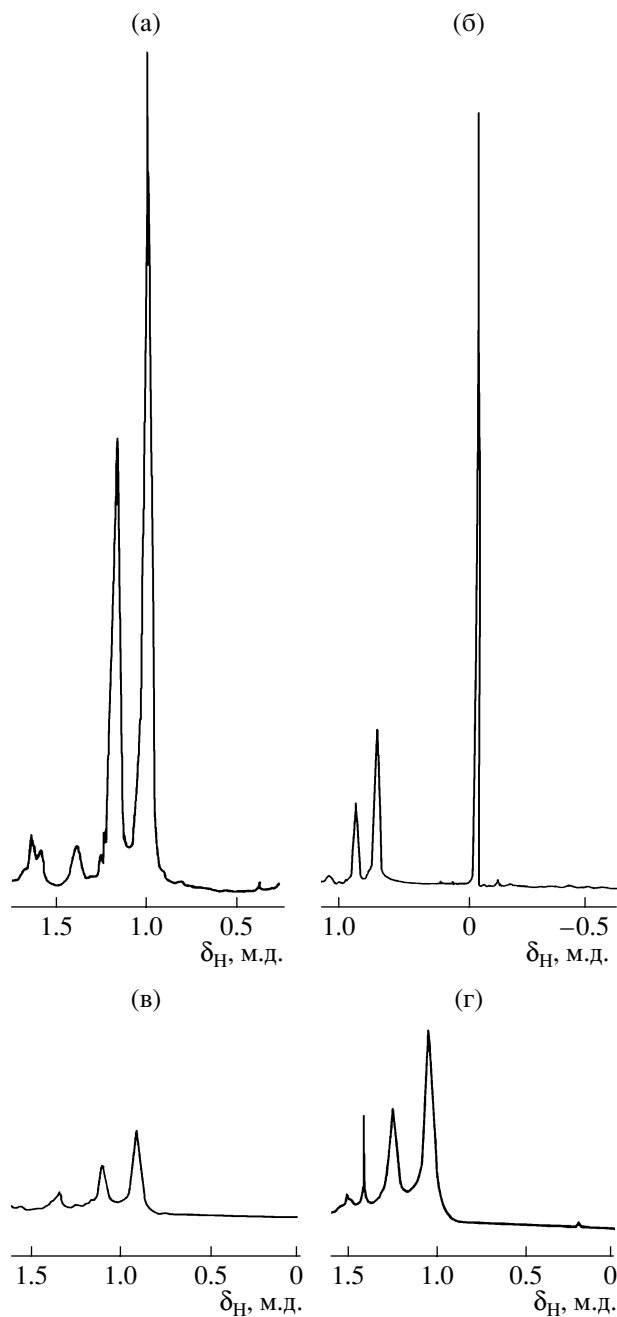


Рис. 6. Спектры ЯМР ^1H образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г) (табл. 1). Частота 300 (а, б) и 270 МГц (в, г).

воляет лучше контролировать M_w/M_n . ТЕМПО, выступающий в качестве посредника полимеризации, обладает рядом ограничений, среди которых – его неспособность полимеризовать какие-либо другие мономеры, кроме стирольных [20], и необходимость проводить процесс при повышенной температуре ($>100^\circ\text{C}$) [21]. Однако в каталитической системе ТЕМПО/ $\text{AlEt}_2\text{Br}/\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ он

активен при полимеризации полярных виниловых мономеров в мягких условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ацетилацетонат железа(III), активированный алюминийорганическими и цинкорганическими соединениями, активен при полимеризации ММА и позволяет получать синдиотактический ПММА. Тактичность ПММА не зависит от соотношений $\text{Al}:\text{Fe}$ и $\text{Zn}:\text{Fe}$. Узкое молекулярно-массовое распределение достигается при добавлении третьего компонента – ТЕМПО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsu T., Nishikawa Y., Watanuma S. // Makromol. Chem. 1968. B. 115. S. 278.
2. Otsu T., Nishikawa Y., Minamii N. // J. Makromol. Sci., Chem. 1968. V. 2. P. 905.
3. Nishikawa Y., Otsu T. // Makromol. Chem. 1969. B. 128. S. 276.
4. Yamamoto A., Shimizu T., Ikeda S. // Makromol. Chem. 1970. B. 136. S. 297.
5. Dixit S.S., Deshpade A.B., Anand L.C., Kapur S.L. // J. Polym. Sci. A-1. 1969. V. 7. P. 1973.
6. Deshpande A.B., Kale S.M., Kapur S.L. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. P. 195.
7. Kormiya S., Yamamoto A., Ikeda S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. P. 101.
8. Ravikumar L., Ramarajan K., Venkatarao K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 2113.
9. Ravikumar L., Ramarajan K., Venkatarao K. // Ind. J. Chem. 1996. V. 35. P. 739.
10. Ravikumar L., Ramarajan K. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 3–4. P. 509.
11. Yamamoto T., Yananiti A., Ikeda S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972. V. 45. P. 1104.
12. Yamamoto T., Yananiti A., Ikeda S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. P. 101.
13. Liu J.Y., Zheug Y., Li S. // Polymer. 2004. V. 45. P. 2297.
14. Sin Q., Fan Y., Liao S., Liu J., Wan F., Xu J. // Polymer. 2001. V. 42. P. 4087.
15. Petit A., Moulay S., Aouak T. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 953.
16. Charles R.G., Dawlikowshi M.A. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 440.

17. Brauer G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. 1963. V. 1.
18. Noller C.R. Organic Synthesis: Collective. New York: Wiley, 1943. V. 2.
19. Boor J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1965. V. 3. P. 995.
20. Cameron N.R., Bacon C.A., Reid A.J. Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski. Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 854. Washington, 2003. P. 453.
21. Chung T.C., Hong H. Advances in Controlled/Living Radical Polymerization/Ed. by K. Matyjaszewski. Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 854. Washington, 2003. P. 482.

**Polymerization of Methyl Methacrylate
by Ziegler–Natta Type Catalyst Systems:
Fe(acac)₃–AlEt₂Br and Fe(acac)₃–ZnEt₂**

L. Ravikumar and R. Thevi

*Department of Chemistry, C.B.M. College,
Coimbatore, 641 042 India
e-mail: ravikumarcbm@rediffmail.com*

Abstract—The polymerization of methyl methacrylate was carried out with the following Ziegler–Natta type initiating systems: Fe(acac)₃–AlEt₂Br, Fe(acac)₃–ZnEt₂ (acac = acetyl acetonate). Both the catalyst systems are active under homogeneous conditions in benzene at 40°C for methyl methacrylate polymerization. The polymerization kinetics suggests that the average rate of polymerization was first order with respect to [monomer] for both the catalyst systems, and the overall activation energies were found to be 14.0 and 12.8 kcal mol⁻¹.

УДК 541(64+14):547.245

СИНТЕЗ НОВЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСАЛИЦИЛИДЕНАЗОМЕТИНОВ¹

© 2008 г. А. Г. Иванов*, Н. М. Геллер*, Е. Л. Александрова**,
А. В. Грибанов*, В. В. Шаманин*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 30.07.2007 г.

Принята в печать 26.02.2008 г.

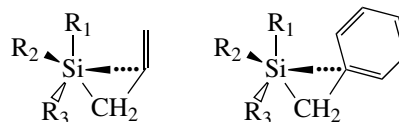
Синтезированы светочувствительные кремнийсодержащие полисалицилиденазометины. Показано, что в полимерах осуществляется внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие валентных оболочек атомов кремния и азота, что приводит к возникновению полисопряжения по “неклассическому” механизму. Приведены результаты исследований фото- и электрофизических свойств синтезированных полимеров. Введение в структуру полимера кислородной развязки способствует увеличению светочувствительности и квантового выхода фотогенерации носителей заряда и практически не влияет на электропроводящие свойства полимеров.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных синтезу и исследованию структуры пяти- и шестичленных Si-содержащих комплексов, в которых атомы кремния координационно связаны с атомами азота [1]; такие комплексы получают, например, по реакции хлорсиланов с различными органическими полидентантными лигандами, типа salen (N,N'-этилен-бис-(салицилиденимин)) [2], производными гидразина и ацилимидаатов [3–7].

На основании характеристик и данных по синтезу низкомолекулярных комплексов, а также Ce- и Zr-содержащих полиазометинов [8–11] мы полагали, что замена моносалицилиденазометинов на тетрасалицилиденазометины позволит синтезировать кремнийорганические полимеры, содержащие помимо четырех эквивалентных ковалентных силоксановых связей дополнительно четыре внутримолекулярных шестичленных цикла, образующихся в результате донорно-акцепторного взаимодействия вакантных 3d-орбиталей кремния с неподеленными электронными парами

атомов азота. Именно синтезу таких полимеров и исследованию возможности участия вакантных 3d-орбиталей кремния в специфических внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействиях посвящена настоящая работа.

Следует отметить, что вакантные орбитали валентной оболочки атома кремния активно участвуют во внутримолекулярном β-комплексобразовании (гомосопряжении) с π-системами в аллильных [12] и бензилиденевых [13] фрагментах кремнийорганических соединений, при этом в рассматриваемом донорно-акцепторном β-взаимодействии атом кремния выступает в роли акцептора:



И только лишь гомосопряжением можно объяснить природу известного β-эффекта кремния [14] и наличие полупроводниковых свойств у несопряженных регулярных элементоорганических полимеров особого строения, т.е. у так называемых полигомосопряженных полимеров [15, 16].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии наук о материалах РАН по программе “Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов” (координатор – акад. Ю.А. Золотов).

E-mail: alexey.ivanov@bk.ru (Иванов Алексей Геннадьевич).

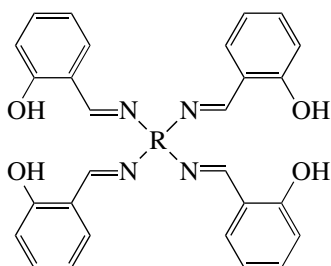
Характеристики мономеров и полимеров

Полимер	УФ-спектр, нм	ИК-спектр, см ⁻¹	Спектр ЯМР ¹ H, м.д.	S _{0,1} ^{II} , лк ⁻¹ с ⁻¹	η	σ _{уд} , См/см	M _n
ТСДФЭ	230, 263, 355, 395	3350–2994 (ОН), 1614 (C=N), 1580 (C _{ар} -C _{ар})	10.3 (ОН), 8.5 (HC=N), 6.9–7.6 (C _{ар} -H)	–	–	–	–
ПТСДФЭ	236, 289, 314, 375, 455	1610 (C=N), 1597 (C _{ар} -C _{ар}), 1110 (Si-O)	9.3 (HC=N), 6.9–7.6 (C _{ар} -H)	1.5 × 10 ⁻²	0.15	10 ⁻³	1.1 × 10 ⁴
ТСДФ	235, 285, 325, 395	3400–2950 (ОН), 1613 (C=N), 1583 (C _{ар} -C _{ар})	10.1 (ОН), 8.7 (HC=N), 6.9–7.7 (C _{ар} -H)	–	–	–	–
ПТСДФ	230, 295, 315, 370, 467	1606 (C=N), 1596 (C _{ар} -C _{ар}), 1110 (Si-O)	9.5 (HC=N), 6.9–7.6 (C _{ар} -H)	4.8 × 10 ⁻³	0.06	10 ⁻²	8 × 10 ³

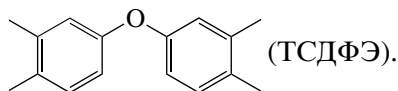
Примечание. S_{0,1}^{II} – интегральная светочувствительность, η – квантовой выход фотогенерации носителей заряда, σ_{уд} – удельная электропроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе полимеров в качестве сомономеров использовали N,N',N'',N'''-тетрасалицилиден-3,3',4,4'-тетрааминодифенил (ТСДФ) и N,N',N'',N'''-тетрасалицилиден-3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир (ТСДФЭ) общей формулы



где R = (ТСДФ) и



Мономеры получали по реакции Шиффа взаимодействием салицилового альдегида с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилом и 3,3',4,4'-тетрааминодифениловым эфиром при мольном соотношении альдегид : тетраамин, равном 4 : 1. Продукты очищали осаждением продуктов синтеза из раствора в толуоле в петролейный эфир; характеристики полученных соединений приведены в таблице. Тетрахлорсилан (“Вектон”, 98%) очищали перегонкой (температура кипения 57°C).

Синтез ПТСДФ

К перемешиваемому раствору 3.76 г (0.006 моля) ТСДФ в 15 мл ДМФА прибавляли 1.01 г (0.006 моля) тетрахлорсилана. Реакцию проводили в инертной среде (сухой аргон) в течение 8 ч, после чего реакционную смесь упаривали в роторном испарителе и сухой остаток растворяли в метаноле. Полимер выделяли высаждением метанольного раствора в диэтиловый эфир. Выход продукта 3.72 г (94%).

Синтез ПТСДФЭ

Синтез полимера осуществляли по описанной выше методике, используя в качестве сомономеров ТСДФЭ и тетрахлорсилан. Выход продукта 3.93 г (98%).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Элементный анализ проводили на LECO CHNS(O)-932, результаты анализа соответствуют рассчитанным значениям.

Спектры ЯМР ¹H растворов сомономеров и полимеров (4–5 мас. %) в дейтерированном ДМФА регистрировали на ЯМР-спектрометре “Brucker Avance 200” на частоте 200 МГц. УФ-спектры записывали на спектрофотометре СФ-2000 в растворе метилового или изопропилового спирта в диапазоне длины волн 200–700 нм. ИК-спектры сомономеров и полимеров снимали в таблетках с KBr на Фурье спектрометре “Vertex”

фирмы "Brucker". Отнесение полос поглощения проводили с учетом литературных данных [9–11].

ЭПР-спектры полимеров получали на частоте 35 ГГц при варьировании магнитного поля в широких пределах.

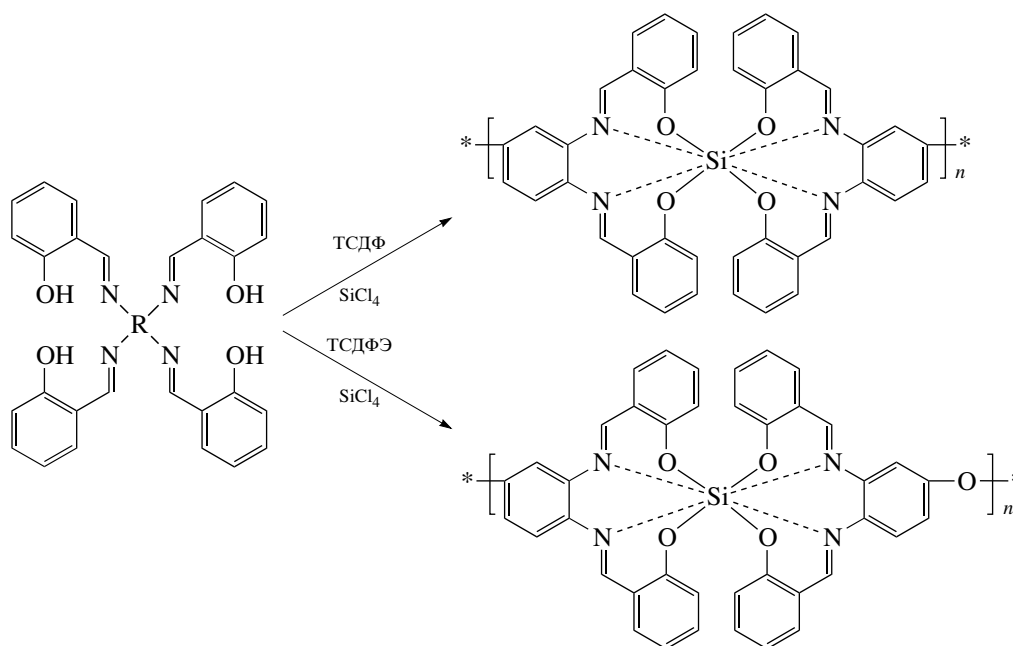
Среднечисленные значения молекулярной массы и степени полимеризации полимеров оценивали методом ЯМР-спектроскопии по содержанию остаточных концевых гидроксильных групп.

Измерение спектральной светочувствительности $S_{0,1}$ и квантового выхода фотогенерации носителей заряда η выполняли в электрофотографическом режиме по методикам [17, 18] в области 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2–1.0)E_0$, где E_0 – предельная напряженность поля для данного материала при $T = 300$ К.

Светочувствительность $S_{0,1}$ определяли по критерию спада потенциала поверхностного слоя V на 10% от начальной величины, т.е. $\Delta V/V = 0.1$. Интегральную светочувствительность $S_{0,1}^H$ измеряли при освещении образца галогеновой лампой КГМ-300 (мощность 300 Вт). Для измерения $S_{0,1}$, $S_{0,1}^H$ и η образцы наносили методом центрифугирования из 25–35%-ного раствора на стеклянные подложки с проводящим слоем $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез политетрасалицилиденазометинов (ПТСДФ и ПТСДФЭ) проводили методом поликонденсации салицилиденовых производных тетрааминов (ТСДФ и ТСДФЭ) с тетрахлоридом кремния при мольном соотношении 1 : 1 по схеме



Основными факторами, определяющими выход продукта и его ММ, в первую очередь являются условия поликонденсации, т.е. стехиометрическое соотношение сомономеров, выбор растворителя и концентрации мономеров, а также температурного режима. В качестве растворителя мы использовали ДМФА, который хорошо растворяет исходные мономеры и образующийся полимер, а также может служить акцептором вы-

деляющегося в процессе реакции хлористого водорода.

Исходя из данных по синтезу координационных низкомолекулярных Si-комплексов [19–22], получаемых взаимодействием моносалицилиденовых производных аминов и галогенидов кремния, на первом этапе в качестве Si-содержащего сомономера мы выбрали SiCl_4 . Поскольку хлорсиланы являются высоко реакционноспособными

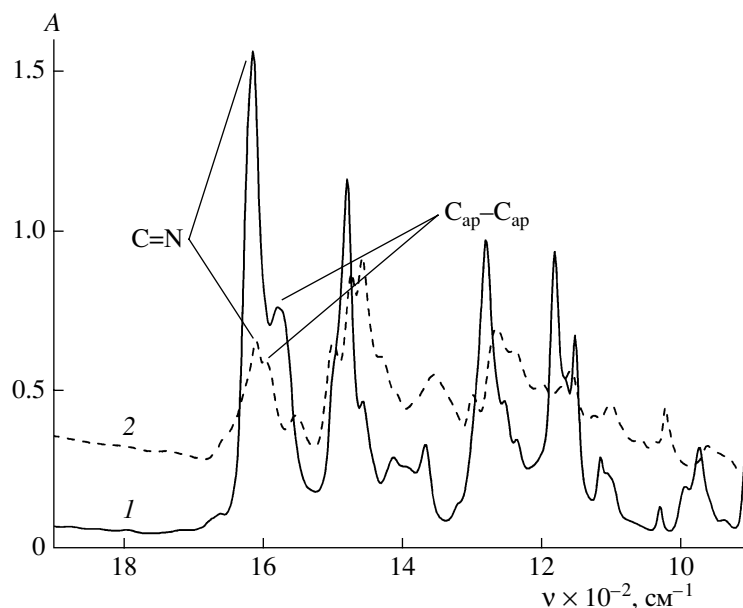


Рис. 1. ИК-спектры ТСДФЭ (1) и ПТСДФЭ (2).

соединениями, реакцию поликонденсации проводили при 20–25°C, чтобы исключить возможные побочные процессы.

Дополнительно протеканию реакции поликонденсации способствует донорно-акцепторное взаимодействие $N \rightarrow Si$, в результате которого образуется устойчивый шестичленный цикл.

Так как растворы полимеров представляют собой интенсивно окрашенные жидкости, определение ММ методом динамического светорассеяния оказалось невозможным. Для оценки среднечисленных значений ММ нами был использован метод спектроскопии ЯМР 1H . Молекулярную массу оценивали по соотношению интегральной интенсивности полос концевых групп ОН (10.5 м.д.) к интегральной интенсивности полос азометиновых (9.2 м.д.) или фенильных групп (7.0–8.4 м.д.). Значения ММ приведены в таблице.

Согласно литературным данным, в случае низкомолекулярных комплексов в ИК-спектрах наблюдаются отчетливые сдвиги максимумов полос поглощения и для молекулы донора, и для молекулы акцептора [23]. При этом частоты колебаний донора смещаются в коротковолновую, а акцептора – в длинноволновую область. Также изменяется интенсивность полос поглощения. В спектрах ЯМР сигналы электронодонора сдвигаются в более слабое поле [24]. В нашем случае

наиболее сильных изменений следовало ожидать в области полос поглощения азометиновой группы, поскольку она непосредственно участвует в образовании координационной связи.

В ИК-спектрах исследованных образцов обращает на себя внимание изменение соотношения интенсивностей полос валентных колебаний азометиновых групп ($C=N$) и ароматических колец ($C_{ar}-C_{ar}$), оно уменьшается в 2 раза при переходе от мономера к полимеру. Также наблюдается небольшое смещение этих полос (рис. 1).

По величине хим. сдвига сигнала протона азометиновой группы в спектрах ЯМР 1H можно сделать вывод о наличии внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия. В спектрах имеет место нехарактерное для протона азометиновой группы положение сигнала в области 9.2 м.д. (для различных азометиновых групп положение этого сигнала обычно находится в интервале 8.3–8.9 м.д.); это подтверждает существование значительного донорно-акцепторного взаимодействия между неподеленными электронными парами атомов азота и свободными d -орбиталями атомов кремния, которое и приводит к сдвигу сигнала азометинового протона в слабое поле (на ~1 м.д.).

Наличие внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия с переносом заряда

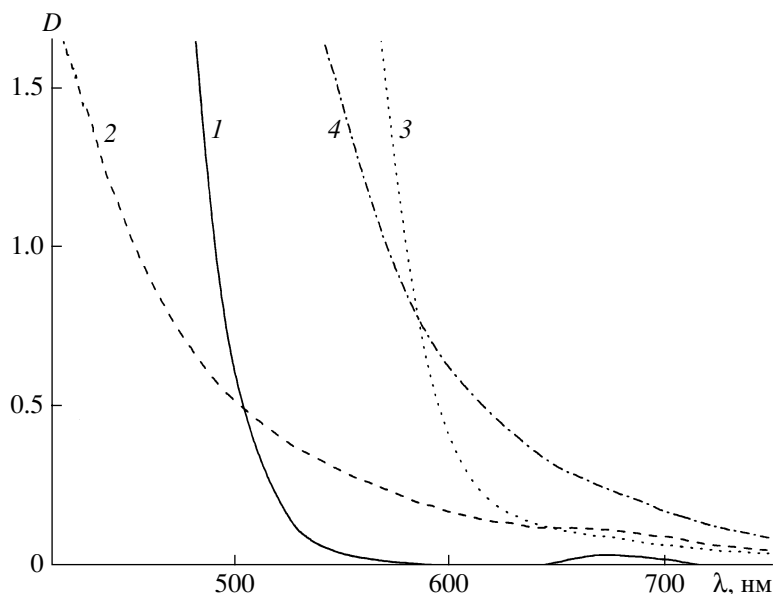


Рис. 2. УФ-спектры ТСДФ (1), ТСДФЭ (2), ПТСДФ (3) и ПТСДФЭ (4).

подтверждают и данные ЭПР-спектроскопии. В ЭПР-спектрах полисалицилиденазометиннов появляется узкая одиночная линия с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, что свидетельствует о существовании в полимерах делокализованных электронов, возникающих благодаря образованию внутримолекулярных комплексов с переносом заряда и формированию “неклассического” полисопряжения.

На образование системы “неклассического” полисопряжения вдоль полимерной цепи указывает и значительный батохромный сдвиг (50–

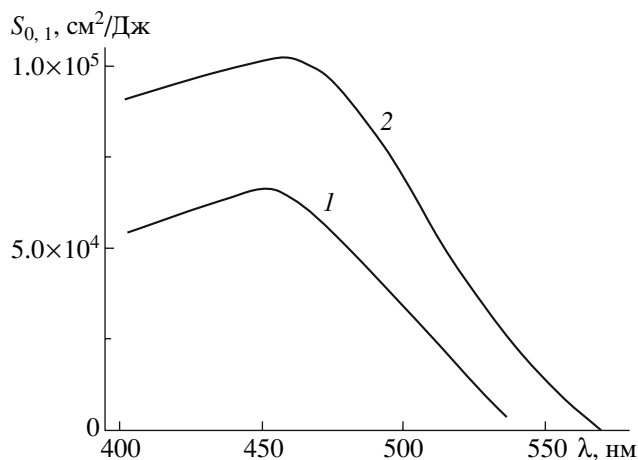


Рис. 3. Спектральная светочувствительность ПТСДФ (1) и ПТСДФЭ (2).

70 нм), сопровождаемый гиперхромным эффектом, наблюдаемый в УФ-спектрах $D(\lambda)$ при переходе от мономеров к полимеру (рис. 2).

Суммируя полученные спектральные данные, можно сделать однозначный вывод о том, что в синтезированных полимерах существует внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие валентных оболочек атомов азота и кремния.

Максимальные значения светочувствительности $S_{0,1}$ ($S_{0,1} \sim \alpha\eta$, где α – коэффициент поглощения, η – квантовый выход фотогенерации носителей заряда (свободных электронов)) характерны для ПТСДФЭ ($S_{0,1}^H \approx 1.5 \times 10^{-2} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$). На рис. 3 приведена спектральная светочувствительность $S_{0,1}$ полимеров. Видно, что полосы $S(\lambda)$ коррелируют с $D(\lambda)$, однако первые смещены в длинноволновую область по сравнению с $D(\lambda)$ и менее четко выражены.

$S_{0,1}^H$ для ПТСДФ составляет $4.8 \times 10^{-3} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что при практически одинаковых спектрах $D(\lambda)$ свидетельствует о различной эффективности фотогенерации носителей заряда для изучаемых полимеров. Для ПТСДФ квантовый выход $\eta \approx 0.06$, а для ПТСДФЭ ≈ 0.15 . Полученные значения квантового выхода фотогенерации заряда η находятся на уровне величин, характерных для метал-

лоорганических комплексов, азотсодержащих ароматических и сопряженных полимеров [25].

Более высокий квантовый выход фотогенерации носителей заряда η и, следовательно, более высокое значение интегральной светочувствительности ПТСДФЭ по сравнению с ПТСДФ, по-видимому, обусловлены наличием в ПТСДФЭ шарнирного атома кислорода, благоприятствующего (как и в случае ЖК-полимеров) формированию более упорядоченных надмолекулярных структур. Безусловно, природа обсуждаемого эффекта не совсем ясна и требует дополнительного изучения.

Оцененные в результате изучения вольтамперных характеристик значения удельной электропроводности для ПТСДФ и ПТСДФЭ изменяются в диапазоне 10^{-9} – 10^{-6} См/см, что соответствует величинам, характерным для “классических” полимерных полупроводников (полипиррол, полианилин, политиофен, полифениленвинил и др. [26]). Допирование синтезированных полимеров йодом, как и для указанных выше “классических” полимеров, приводит к возрастанию электропроводности для синтезированных нами полимеров до 10^{-3} – 10^{-4} См/см.

Экспериментальные данные показывают, что в кремнийсодержащих полисалицилиденазометинах благодаря наличию донорно-акцепторного взаимодействия валентных оболочек атомов кремния и азота происходит образование множественных комплексов с переносом заряда $N \rightarrow Si$, за счет которых в материале формируется система “неклассического” полисопряжения. Синтезированные пленкообразующие кремнийорганические полупроводники, будучи светочувствительными материалами, могут представлять интерес для современной оптоэлектроники.

Авторы выражают глубокую признательность Л.А. Шибяеву, О.А. Андреевой и Э.Е. Томашевскому за проведение спектральных измерений и плодотворное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rappoport Z., Apeloig Y.* The Chemistry of Organic Silicon Compound. New York: Wiley, 1998.
2. *Much F., Haberecht J., Bochme U., Roewer G.* // *Monatshfte Chem.* 1999. V. 130. № 2. P. 117.
3. *Kalikhman I., Krivonos S., Ellern A., Kost D.* // *Organometallics.* 1996. V. 15. № 24. P. 5073.
4. *Agustin D., Rima G., Gornitzka H., Barrau J.* // *J. Organomet. Chem.* 1999. V. 592. № 1. P. 1.
5. *Kost D., Kalikhman I.* // *Adv. Organometallic Chem.* 2004. V. 50. P. 1.
6. *Kost D., Kalikhman I., Raban M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 46. P. 11512.
7. *Kalikhman I., Gostevskii B., Sivaramakrishna A., Kocher N., Stalre D., Kost D.* // *J. Organometallic Chem.* 2003. V. 686. № 2. P. 202.
8. *Archer R.D.* // *Inorganic and Organometallic Polymers.* New York: Wiley, 2001.
9. *Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е.* Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991.
10. *Chen H., Archer R.D.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 5. P. 1609.
11. *Chen H., Archer R.D.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 6. P. 1957.
12. *Осадчев А.Ю., Пушкарев А.Р., Никитина Ю.Ю., Шаманин В.В., Скороходов С.С.* // *Журн. общ. химии.* 2000. Т. 70. № 9. С. 1470.
13. *Шаманин В.В., Осадчев А.Ю., Скороходов С.С.* // *Докл. РАН.* 2001. Т. 380. № 1. С. 71.
14. *Ушаков С.Н., Итенберг И.М.* // *Журн. общ. химии.* 1937. Т. 7. № 20. С. 2495.
15. *Блинова Н.В., Краснопева Е.Л., Николаев Ю.А., Осадчев А.Ю., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Шаманин В.В.* // *Физика и техника полупроводников.* 2003. Т. 37. № 1. С. 53.
16. *Никитин С.Е., Николаев Ю.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И., Шаманин В.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31. № 2. С. 89.
17. *Александрова Е.Л., Черкасов Ю.А.* // *Оптика и спектроскопия.* 1988. Т. 64. № 5. С. 1047.
18. *Акимов И.А., Черкасов Ю.А., Черкашин М.И.* Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980.
19. *El-Sonbati A.Z., Al-Shihri A.S., El-Bindary A.A.* // *J. Inorganic and Organomet. Polym.* 2004. V. 14. № 1. P. 53.
20. *Nagel J., Oertel U.* // *Thin Solid Films.* 1998. V. 327. № 2. P. 495.
21. *Chantarasiri N., Tuntulani T., Tongraung P., Seangprasertkit-Magee R., Wannarong W.* // *Eur. Polym. J.* 2000. V. 36. № 4. P. 695.
22. *Knight P.D., Scott P.* // *Coordination Chem. Rev.* 2003. V. 242. № 1. P. 125.

23. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
24. Эндриус Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.
25. Александрова Е.Л. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 10. С. 1153.
26. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.

Synthesis of New Photosensitive Silicon-Containing Poly(salicylideneazomethynes)

A. G. Ivanov^a, N. M. Geller^a, E. L. Aleksandrova^b, A. V. Gribanov^a, and V. V. Shamanin^a

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^b Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Polytekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg 194021, Russia
e-mail: alexey.ivanov@bk.ru

Abstract—Photosensitive silicon-containing poly(salicylideneazomethynes) have been synthesized. It has been shown that these polymers are characterized by the presence of intramolecular donor–acceptor interactions between valence shells of silicon and nitrogen atoms; as a result, polyconjugation appears according to the nonclassical mechanism. The photo- and electrophysical properties of the polymers have been examined. The introduction of an oxygen spacer into a polymer facilitates an increase in the photosensitivity and quantum yield of free charge carrier photogeneration, and it has almost no effect on the conductive behavior of the polymers.

УДК 541.64:547.995:546.59

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Au, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ, С РЕГУЛИРУЕМЫМИ РАЗМЕРАМИ¹

© 2008 г. Н. О. Якимович*, Л. А. Смирнова*, Т. А. Грачева*,
К. С. Клычков*, Н. М. Битюрин**, А. П. Александров**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Институт прикладной физики Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.

Принята в печать 18.12.2007 г.

Наночастицы Au, стабилизированные хитозаном, получены при комбинированном ультрафиолетовом и термическом воздействии на его растворы, допированные HAuCl_4 . Методами абсорбционной спектрофотометрии и малоугловой рентгенографии показано, что использование хитозана с различной ММ позволяет контролировать как размеры формирующихся частиц Au, так и их агрегативную устойчивость в нанодисперсиях.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является получение композиционных материалов на основе полимеров, содержащих наноразмерные частицы благородных металлов, в частности золота. Повышенный интерес к формированию наноразмерных частиц, внедренных в полимерную матрицу, обусловлен наличием у них необычных химических и физических свойств: каталитических, электрических, оптических, магнитных, что позволяет использовать их в самых различных областях [1]. Наиболее распространенные методы получения подобных композитов – это введение металлосодержащих прекурсоров в раствор полимера или добавление их в процессе полимеризации с последующим восстановлением, а также полимеризация мономерных смесей с предварительно сформированными в них металлическими наночастицами. Восстановление чаще всего осуществляется термическим воздействием на со-

единения металлов или введением химических восстанавливающих агентов, таких как тетрагидроборат натрия, лимонная кислота и другие органические соединения [2].

Известно, что регулирование размеров и дисперсности формируемых наночастиц, а также устойчивость во времени структуры и свойств синтезируемых композитов может осуществляться варьированием природы стабилизатора – полимерной матрицы [3–5]. В последнее время повышенное внимание уделяют синтезу композитов, содержащих наночастицы металлов, например Au, Ag, Pt, Pd, стабилизированных дендримерами [6, 7]. Перспективным с точки зрения возможности практического применения нанокompозитов является их синтез с использованием природного полисахарида хитозана – поли(1,4-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкозы). Повторяющееся звено хитозана глюкозамин выполняет функцию восстановителя, что позволяет синтезировать наноразмерные частицы металлов, в частности, благородных, в отсутствие дополнительно вводимых восстановителей [8–10], а наличие в нем гидроксильных, amino- и эфирных групп, обуславливающих высокие хелатообразующие свойства, обеспечивает стабилизацию формирующихся частиц. Отсутствие токсичности, гипоаллергенность и биосовместимость этого полимера дают возможность использовать композиты на его основе в биотехнологии, а устойчивость к лазерно-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Образование” инновационной образовательной программы Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” (2007-3-1.3-26-06-130) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-02-97031_р_поволжье_а и 06-02-17381-а).

E-mail: smirnova_la@mail.ru (Смирнова Лариса Александровна).

му излучению открывает перспективы для применения в фотонике. Кроме того, реакционно-способные группы в структуре хитозана обеспечивают возможность (при сохранении структуры основной цепи) получать на его основе разнообразные производные при модификации как путем полимераналогичных превращений, так и деполимеризацией с образованием олигомеров.

Цель работы – изучение влияния ММ хитозана на распределение по размерам и агрегативную устойчивость наночастиц золота в нанодисперсиях, полученных при УФ-воздействии на растворы хитозана, допированные HAuCl_4 . Исследования проводили методами малоугловой рентгенографии и абсорбционной спектрофотометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выполняли две серии экспериментов: в первой изучали влияние ММ хитозана на размеры образующихся наноразмерных частиц, во второй – влияние соотношения полимер–допант. В первой серии формирование наночастиц проводили в водных растворах хитозана, его олигомера, допированных золотохлористоводородной кислотой (HAuCl_4) с концентрацией 1 мас. %, а также в растворе, представляющем собой аликвотную смесь растворов хитозана и его олигомера. Использовали хитозан и его олигомер с $M_n = 7.8 \times 10^4$ и 4×10^3 соответственно и одинаковой степенью деацетилирования 80%. Во второй серии готовили растворы высокомолекулярного хитозана с постоянной концентрацией 3 мас. %, допированных HAuCl_4 с концентрацией 0.125–2.0 мас. % по отношению к хитозану.

Наночастицы золота получали при УФ-облучении и последующей термообработке при 80°C растворов, допированных HAuCl_4 ; зарождение и рост наноразмерных частиц золота контролировали по изменению экстинкции образцов в УФ- и видимой областях спектра. Спектры снимали на спектрофотометре УФ- и видимого диапазона UV-1650 (“Shimadzu”).

Размер и полидисперсность наноразмерных частиц оценивали методом малоугловой рентгенографии, который успешно применяют для изучения структуры высокодисперсных систем различной природы, если размеры рассеивающих не-

однородностей лежат в интервале от ~2 до 100 нм [11, 12]. Для получения малоугловых рентгенограмм использовали установку КРМ-1 с коллимацией первичного пучка по схеме Кратки, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), монохроматизированное с помощью Ni-фильтра; интенсивность рассеянного излучения регистрировали в угловом интервале $\theta = 5'–160'$. Метод малоугловой рентгенографии, являясь неразрушающим, позволяет исследовать образцы в виде пленок, тонких пластинок или растворов. Развитая к настоящему времени теория малоуглового рассеяния [11, 12] дает возможность рассчитать структурные характеристики высокодисперсных систем, в частности фактор формы рассеивающих неоднородностей f , характеризующий форму частиц, и функцию распределения по размерам – $p(l)$ [13, 14]. Для частицы произвольной формы f – отношение радиуса инерции частицы к радиусу инерции шара с тем же объемом. Чем больше степень анизотричности частиц (при постоянном объеме), тем больше радиус инерции и тем больше f отклоняется от единицы. Для полидисперсных систем, в которых форма частиц близка к сферической, значение фактора формы находится в интервале 0.5–1.0. Фактор формы и функции распределения рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$f = \frac{\pi A E}{16 Q^2}, \quad (1)$$

где $E = 2\pi \int_0^\infty s i(s) ds$, $Q = \int_0^\infty s^2 i(s) ds$, $A = \lim_{s \rightarrow \infty} s^4 i(s)$, $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – модуль вектора обратного пространства; $i(s)$ – интенсивность рассеянного излучения;

$$p(l) = \int_0^\infty K(s, l) i(s) ds \quad (2)$$

($K(s, l)$ – оператор, содержащий Фурье-преобразование).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетику образования наноразмерных частиц золота контролировали спектрофотометрически по появлению полосы поглощения в видимой области спектра, соответствующей плазменному резонансу формирующихся наночастиц [15] и отсутствующей в исходных растворах хитозана, до-

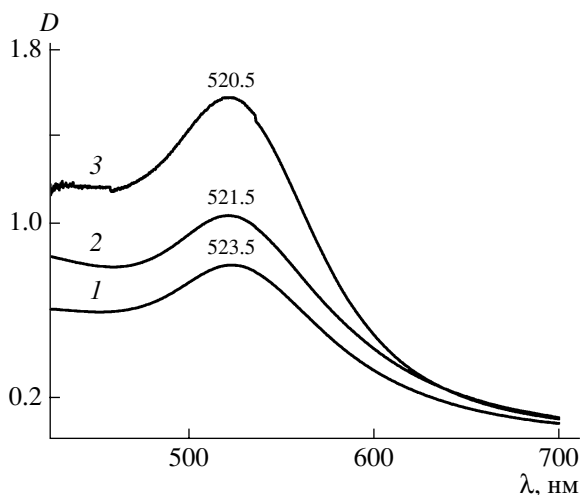


Рис. 1. Спектры поглощения нанодисперсий на основе хитозана (1), смеси растворов хитозана и его олигомера (2) и олигомера хитозана (3). Исходная концентрация HAuCl_4 1 мас. %.

пированных HAuCl_4 . На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов наноконкомпозитов. Видно, что максимум поглощения смещается в более длинноволновую область при переходе от раствора олигомера (520.5 нм) к раствору высокомолекулярного хитозана (523.5 нм). Известно [15, 16], что положение максимума поглощения смещается в сторону больших значений длины волн при увеличении среднего размера частиц, что позволяет сделать вывод о формировании в растворе высокомолекулярного хитозана более крупных по сравнению с раствором олигомера наночастиц.

Было изучено влияние соотношения полимер-допант (HAuCl_4) на размеры образующихся наночастиц золота. Растворы наноконкомпозитов характеризовались появлением полосы поглощения в видимой области спектра. Длина волн максимумов поглощения и соответствующие им средние диаметры сформированных частиц представлены в таблице. Для определения размеров наночастиц был использован калибровочный график (рис. 2), построенный по данным работы [16], в которой представлены результаты комплексного исследования серии растворов, содержащих наноразмерные частицы золота, методами просвечивающей электронной микроскопии (размеры частиц) и абсорбционной спектрофотометрии (соответствующие значения длины волн максимумов поглощения).

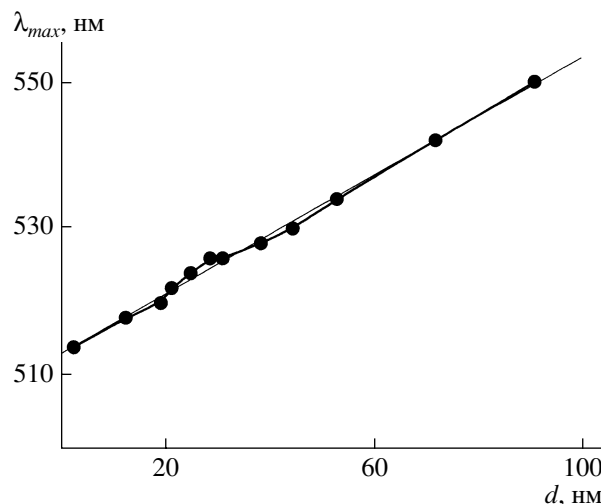


Рис. 2. Зависимость длины волны максимума поглощения нанодисперсий, содержащих Au, от среднего диаметра частиц.

Из данных таблицы следует, что с увеличением исходной концентрации допанта максимум поглощения смещается в более длинноволновую область спектра (от 516.0 до 522.5 нм), а средний размер сформированных частиц возрастает соответственно с 7.2 до 23.5 нм.

Таким образом, варьирование соотношения полимер-допант позволяет получать частицы различной дисперсности.

Полученные нанодисперсии Au в растворах хитозана исследовали также методом малоуглового рентгенографии. Типичные кривые малоуглового рассеяния растворов хитозана (образец 1), его олигомера (образец 3), допированных HAuCl_4 с концентрацией 1 мас. %, а также раствора, представляющего собой аликвотную смесь растворов

Влияние мольного соотношения $\nu_1 : \nu_2$ допант(HAuCl_4)-полимер (осново-моль хитозана) на размер формирующихся наночастиц золота

Длина волны, нм	$[\text{HAuCl}_4]$, мас. %	$[\nu_1 : \nu_2] \times 10^3$	$[\text{Au}]$, мас. %	Средний размер частиц, нм
516.0	0.125	0.59	0.07	7.2
519.5	0.25	1.18	0.14	16.0
520.0	0.5	2.36	0.28	17.2
521.5	1.0	4.72	0.57	21.0
522.0	1.5	7.08	0.87	22.2
522.5	2.0	9.44	1.16	23.5

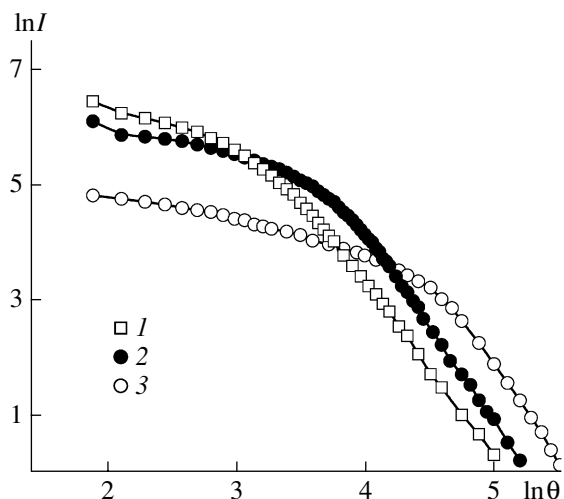


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния образцов 1–3.

хитозана и его олигомера (образец 2) в координатах $\ln I - \ln \theta$, приведены на рис. 3. Значительные изменения формы кривых рассеяния свидетельствуют о том, что ММ стабилизатора является одним из основных факторов, определяющих размерные характеристики формирующихся наночастиц золота. Чем быстрее спадает кривая зависимости $I - \theta$, т.е. чем меньше угловая протяженность кривых малоуглового рассеяния, тем больше размеры рассеивающих неоднородностей. На рис. 4 для тех же образцов представлены нормированные функции распределения частиц по размерам $p(l)$. Полученные данные показывают, что средний размер и распределение частиц по размерам в нанодисперсиях меняются при переходе от образца 1 к образцу 3. Средние размеры частиц золота последовательно увеличиваются в ряду олигохитозан (образец 3) \rightarrow смесь (образец 2) \rightarrow хитозан (образец 1) и составляют 3, 5 и 7 нм соответственно. Также был вычислен фактор формы частиц. Близость его значения к единице свидетельствует о сферической форме образующихся наноразмерных частиц.

Увеличение размеров наночастиц может быть объяснено различием ММ полимерных матриц. Вопрос стабилизации и распределения по размерам частиц, формирующихся в полимерных системах, подробно проанализирован авторами работ [3–5]. Наночастицы металлов, образующиеся в полимерных растворах, авторы рассматривали как комплексы полимер–частица, стабилизация наноразмерных частиц в которых в общем случае

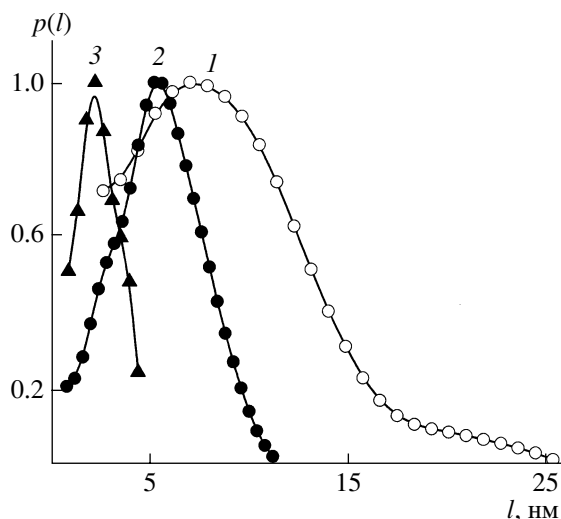


Рис. 4. Нормированные функции распределения частиц по размерам образцов 1–3.

осуществляется посредством кооперативных систем нековалентных связей между макромолекулами и поверхностью частиц металла. Стабилизация наноразмерных частиц хитозаном, который является полиоснованием, будет дополнительно осуществляться за счет взаимодействия частиц с полярными аминогруппами. Так, известно [1] о стабилизации наноразмерных частиц Au (3-аминопропил)триметоксисилановыми производными в аминосилкатных матрицах, полученных по золь-гель-технологии. Хитозан, являясь β -полисахаридом, имеет противоположно пространственно ориентированные аминогруппы двух соседних пиранозных колец, одни из которых будут обращены к наночастицам, а другие – в сторону дисперсионной среды. Это приводит к дополнительной стабилизации частиц за счет образования вокруг них двойного электрического слоя.

Последнее будет определяющим в случае олигомера хитозана, когда вклад нековалентных связей в стабилизацию наночастиц, по-видимому, минимален. Поскольку цепь хитозана является полужесткой (длина сегмента Куна составляет ~ 22 нм [17]), а число звеньев в молекуле олигомера невелико – 25, структурно-механический фактор стабилизации частиц в полной мере не проявляется. Таким образом, изменение длины цепи макромолекулы полиэлектролита при использовании полимеров различной ММ, вплоть до олигомеров, может влиять как на размеры частиц, так и на их полидисперсность.

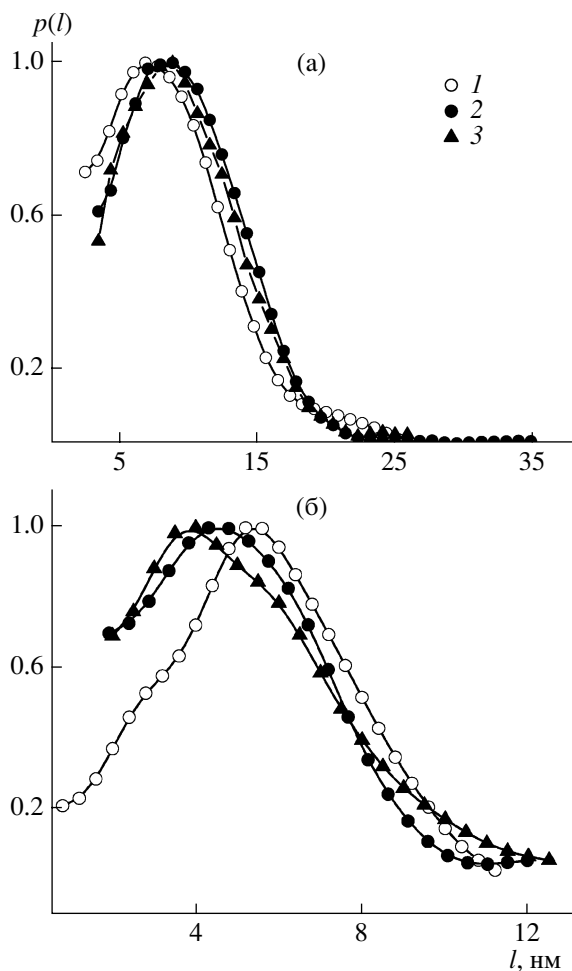


Рис. 5. Изменение во времени функций распределения частиц по размерам в нанодисперсии на основе хитозана (образец 1) (а) и на основе смеси растворов хитозана и его олигомера (образец 2) (б): 1 – 0, 2 – 120, 3 – 160 дней.

Была исследована устойчивость растворов в течение 5 месяцев. На рис. 5 представлено распределение $p(l)$ для образцов 1 и 2 соответственно. Видно, что в растворах высокомолекулярного хитозана наноразмерные частицы являются агрегативно устойчивыми в течение 160 дней. Нанодисперсии, стабилизированные смесью растворов олигомера и высокомолекулярного хитозана, оказались менее устойчивыми: уже после 120 дней в системе наблюдались изменения (рис. 5б, 6). Из рис. 5б следует, что после четырех месяцев хранения в растворе начинается агрегация и укрупнение частиц золота, сопровождающееся частичным выпадением их в осадок. Количество наноразмерных частиц и их средний размер уменьшаются. Оценка значений инварианта Порода [14] показала, что концентрация на-

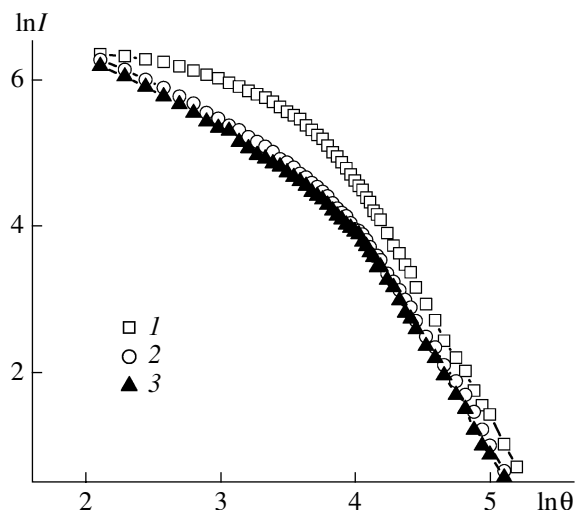


Рис. 6. Изменение кривых малоуглового рассеяния образца 2 со временем: 1 – 0, 2 – 120, 3 – 160 дней.

норазмерных частиц золота в образце, хранившемся 120 дней, уменьшается в 2 раза по сравнению с исходной.

Более высокая агрегативная устойчивость систем, стабилизированных хитозаном с высокой ММ, может быть обусловлена двумя факторами. Во-первых, устойчивость комплекса полимер–частица быстро растет с увеличением размера частиц, которые изначально формируются в нем более крупными и обладают меньшей удельной поверхностью и соответственно меньшим значением поверхностной энергии, чем частицы меньших размеров, образующиеся в растворах олигомера. Во-вторых, с ростом длины цепи макромолекулы повышается роль структурно-механического фактора.

Таким образом, на примере исследованных систем показана возможность регулирования дисперсности и средних размеров металлических наночастиц в водных растворах хитозана как изменением соотношения полимер–допант, так и варьированием ММ полимера. Существенным является то, что система частиц Au в нанодисперсиях сохраняет агрегативную устойчивость в течение по крайней мере полугода, что позволяет прогнозировать возможность практического применения полученных композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniel M.-C., Austruc D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
3. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533.
4. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloid Surf. A. 1999. V. 151. P. 399.
5. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
6. Endo T., Yoshimura T., Esumi K. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. P. 602.
7. Endo T., Fukunaga T., Yoshimura T., Esumi K. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 302. P. 516.
8. Huang H., Yang X. // Biomacromolecules. 2004. V. 5. P. 2340.
9. Huang H., Yang X. // Carbohydr. Res. 2004. V. 339. P. 2627.
10. Huang H., Yuan Q., Yang X. // Colloid Surf. B. 2004. V. 39. P. 31.
11. Гинье А. // Рентгенография кристаллов / Под ред. Н.В. Белова М.: Физматгиз, 1961.
12. Mering J., Tchoubar D. // J. Appl. Cryst. 1968. V. 1. P. 153.
13. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
14. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 485.
15. Link S., El-Sayed M. // Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 8410.
16. Brown K., Walter D., Natan M. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 306.
17. Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.Б., Лысенко Е.Б., Худьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.

Synthesis of Chitosan-Stabilized Au Nanoparticles with Controllable Sizes

N. O. Yakimovich^a, L. A. Smirnova^a, T. A. Gracheva^a, K. S. Klychkov^a,
N. M. Bityurin^b, and A. P. Aleksandrov^b

^a Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia;

^b Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Ul'yanova 46, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

e-mail: smirnova_la@mail.ru

Abstract—Au nanoparticles stabilized by chitosan have been prepared under the combined action of ultraviolet radiation and thermal exposure of its solutions doped with HAuCl₄. With the use of absorption spectrophotometry and small-angle X-ray scattering, it has been shown that the use of chitosan of different molecular masses allows one to control both the sizes of Au particles and their aggregative stability in nanodispersions.

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ И СФЕРОСИЛИКАТОВ

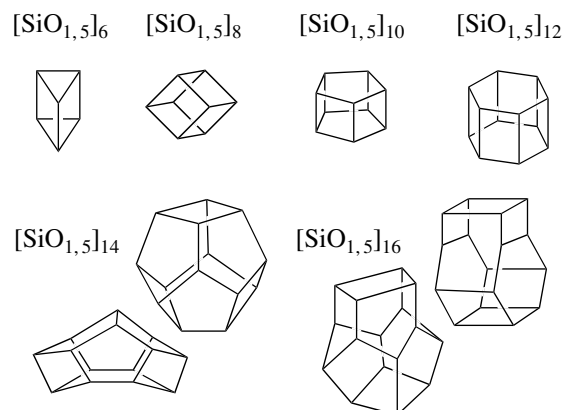
© 2008 г. Т. А. Терещенко

Государственный дорожный научно-исследовательский институт им. М.П. Шульгина
03113 Киев, пр. Победы, 57

Систематизированы данные по методам синтеза реакционноспособных полиэдральных олигомерных силсесквиоксидов и сферосиликатов и рассмотрено их влияние на свойства полимерных систем. Показана перспективность применения этих соединений в электронике, оптике, авиакосмической технике, медицине.

Развитие методов контролируемого синтеза наноструктурированных материалов и расширение базы соответствующих исходных соединений, характеризующихся четко определенным химическим составом, структурой, топологией молекул, является основой интенсивных научных разработок и прикладных исследований в высокотехнологичных отраслях. К указанным исходным соединениям относятся фуллерены, карбоновые нанотрубки, дендримеры и их менее регулярные аналоги – гиперразветвленные полимеры, а также полиэдральные олигомерные силсесквиоксиды (ПОСС). Последние выделяются уникальным химическим составом и способностью к полимеризации с образованием эластомеров, термопластов, термоотверждаемых систем с упорядоченной структурой и улучшенными свойствами [1–18]. На основе ПОСС можно получать органо-неорганические гибридные материалы с ковалентно связанными фазами без существенного изменения известных методик синтеза полимеров. Полиэдральные олигомерные силсесквиоксиды и родственные им полиэдральные олигомерные силикаты (ПОС), называемые также сферосиликатами, являются представителями класса силсесквиоксидов – соединений, характеризующихся соотношением между атомами кислорода и кремния $\text{SiO}_{1,5}$ (“sesqui” = 1,5). В отличие от силсесквиоксидов разветвленной и лестничной структуры ПОСС и ПОС – полициклические олигомеры, молекулы которых

содержат полиэдральное силсесквиоксидное ядро¹ $[\text{SiO}_{1,5}]_n$, где $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$. Возможные конфигурации силсесквиоксидного ядра при различных значениях n приведены ниже.



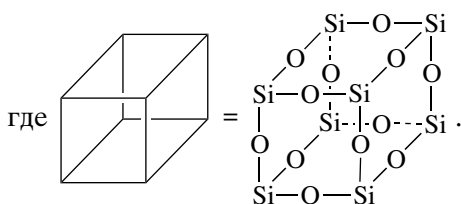
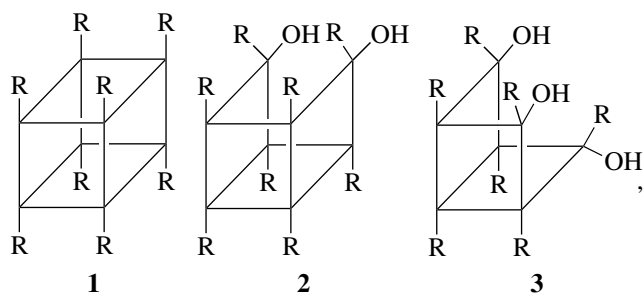
Наиболее доступными и широко используемыми являются октаэдральные соединения ($n = 8$), для которых сферический размер кубического силсесквиоксидного ядра составляет 0.54 нм.

Молекула ПОСС эмпирической формулы $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$ состоит из силсесквиоксидного ядра, несущего n периферических групп R, где R – алкил, алкилен, арил, арилен либо органический радикал, содержащий реакционноспособную группу [7, 19–21]. Характерная особенность ПОСС – существование полностью конденсированных (1) либо частично конденсированных

¹ Структура единичных кристаллов, изученная для ПОСС $\text{H}_n\text{Si}_n\text{O}_{1,5n}$ и ПОС $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_n\text{Si}_n\text{O}_{1,5n}$ методом рентгеновской кристаллографии, идентична [7]. Идентичная интернальная структура показана также для n -органализамещенных ПОСС [8].

E-mail: exprcor@ukr.net (Терещенко Татьяна Анатольевна).

структур (2) и (3), представленных на примере октаэдральных ПОСС:



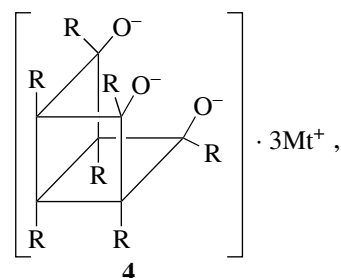
ПОС имеют эмпирическую формулу $[\text{RSiAlk}_2\text{OSiO}_{1,5}]_n$ и отличаются от ПОСС тем, что периферические группы – это органосилоксигруппы, т.е. указанные выше R присоединены к силсесквиоксановому ядру посредством связей Si–O–Si. В соответствии с этим ПОСС и ПОС могут быть представлены как T_n и Q_n [20].

ПОСС/ПОС, содержащие одну либо несколько реакционноспособных групп R, обеспечивают возможность формирования полимеров и сополимеров линейной, привитой либо сшитой структуры. ПОСС/ПОС, не образующие ковалентные связи с полимерами, используют для получения самоорганизующихся наносистем и в качестве нанонаполнителей полимерных матриц [2, 22–27].

СИНТЕЗ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ ЧАСТИЧНО КОНДЕНСИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

Исходными веществами для синтеза указанных соединений являются 1,3,5,7,9,11,14-гептаорганилтрицикло[7.3.3.1^{5,11}]гептасилоксан-эндо-3,7,14-триолы (3), реже – 1,3,5,7,9,11-октаорганилтетрацикло[7.3.3.1^{5,11}]октасилоксан-эндо-3,14-диолы (2), где R (органил) = *цикло*-C₆H₁₁, *цикло*-C₅H₉, *изо*-C₄H₉. Используют также 1,3,5,7,9,11,14-

гептаорганилтрицикло[7.3.3.1^{5,11}]гептасилоксан-эндо-3,7,14-триметалсиланоляты (4) – продукты реакций гидролиза-конденсации триалкоксисиланов:



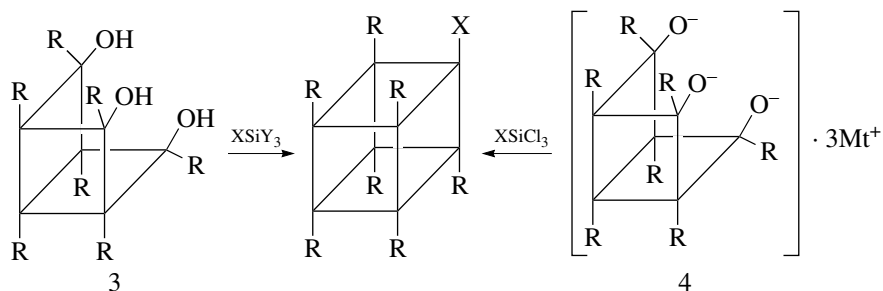
(R = Ph, (CH₂)₃F, *цикло*-C₅H₉, *изо*-C₄H₉; Mt = Na).

Синтез ПОСС 2 и 3 осуществляют гидролитической конденсацией RSiCl_3 (R = *цикло*-C₆H₁₁) в ацетоне при комнатной температуре, выход продукта зависит от продолжительности процесса и достигает ~70%. Продуктом является легко разделяемая смесь, содержащая ~45% соединения 3 и ~15% соединения 2 [28, 29]. ПОСС 4 синтезированы гидролитической конденсацией RSiOAlk_3 ; для R = Ph, Mt = Na выход составляет ~60% [30]; для R = (CH₂)₃F и Mt = Na достигается количественный выход [31].

ПОСС 3 и 4 являются интермедиатами при получении монофункциональных ПОСС конденсированной структуры.

СИНТЕЗ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

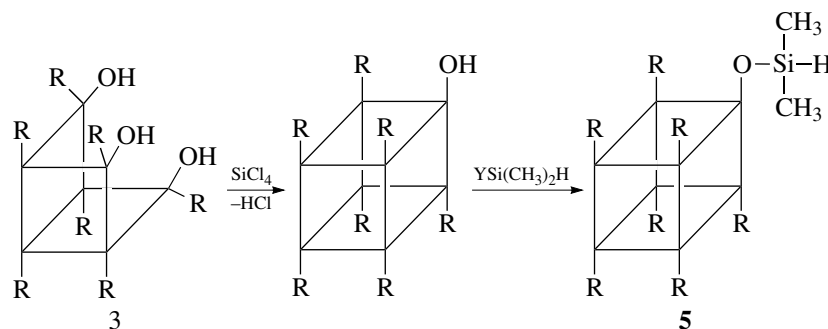
Единственным способом селективного введения одной функциональной группы X являются реакции ПОСС 3 и 4 с силанами XSiY_3 , где Y – гидролизуемая группа [32–34]. Таким образом, введение функциональной группы X сопровождается формированием полностью конденсированного полиэдрального каркаса:



Здесь R, Mt указаны для соединений 3 и 4, X = H, CH=CH₂, либо группа, содержащая галоген, (цикло)алкенил, циано-, алкокси-, фенокси-, акрилоилокси-, метакрилоилокси-группа, либо глицидилокси-группа; Y = OAlk [32–34].

В процессах функционализации ПОСС важную роль играют реакции гидросилилирования ненасыщенных органических мономеров моно-

функциональными силанами, содержащими одну реакционноспособную группу X = H или OSi(CH₃)₂H. Предпочтительно использование 1-(гидродиметилсилокси)-3,5,7,9,11,13,15-гептаорганилпентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксана (5) (X = OSi(CH₃)₂H), схема получения которого приведена ниже [34, 35].

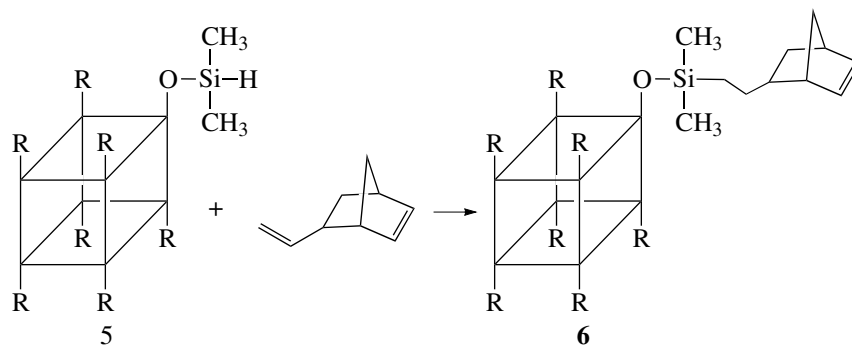


где R = *цикло*-C₆H₁₁, *цикло*-C₅H₉; Y = Hal, NAlk₂.

В выбранных условиях реакции промежуточные продукты не склонны к гидролитической конденсации [34, 35].

Реакции гидросилилирования ненасыщенных органических мономеров ПОСС 5 в присутствии 0.01–5 мас. % катализатора Карстедта

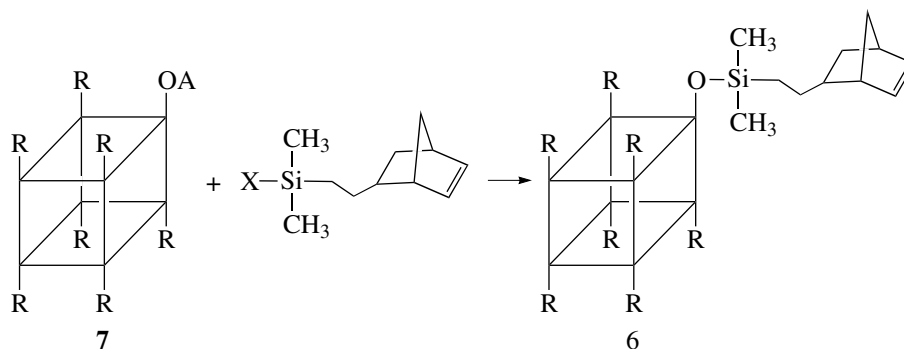
либо катализатора Спейера применяют для получения с количественным выходом 1-[диметил[2-(5-норборнен-2-ил)этил]силилокси]-3,5,7,9,11,13,15-гептаорганилпентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксанов (6) либо иных ПОСС, содержащих циклоолефиновую группу [35, 36].



(R = *цикло*-C₆H₁₁, *цикло*-C₅H₉).

Альтернативный метод получения ПОСС 6, где R = *цикло*-C₅H₉, основан на реакции силили-

рования моносилоксидов 7 с выходом, приближающимся к 90%:

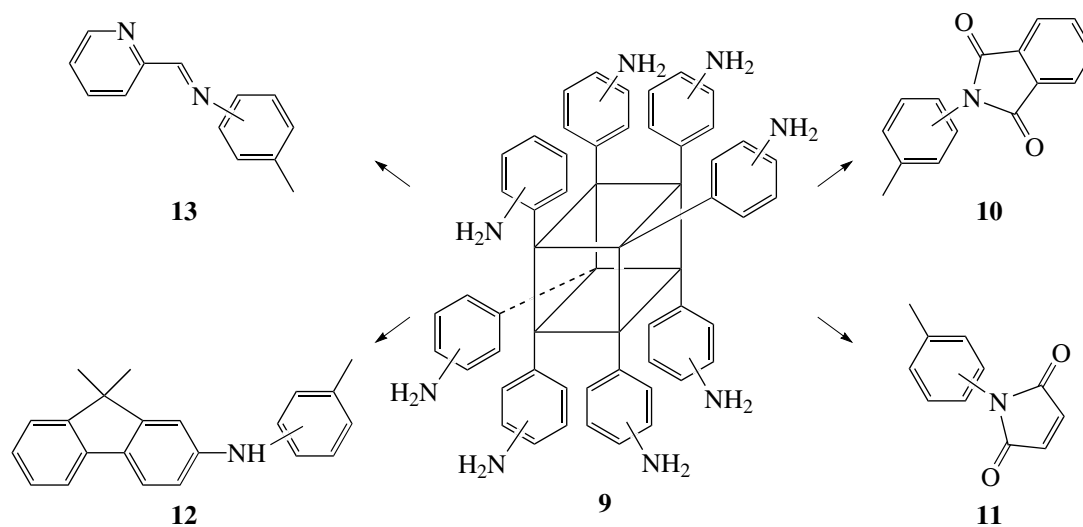


Здесь A = Mt (щелочной либо щелочноземельный металл) или H; X = OH, Cl, Br, I, OR, OOCR, OOR (пероксид), NR₂, NCO [35, 37].

ПОСС, содержащие циклоолефиновые группы, используют в реакциях сополимеризации с этиленом, так как винил- либо аллилсодержащие ПОСС в данных реакциях неэффективны [10].

СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

Синтез приведенных ПОСС формулы [RSiO_{1,5}]_n реакциями гидролиза-конденсации трихлор- и триалкоксисиланов описан для R = H, CH=CH₂, CH₂CH=CH₂, (CH₂)₃SH и других R [36, 38–44].



Методики выделения и очистки продуктов определяют их свойствами и могут включать препаративную хроматографию, вакуумное сублимирование либо простые методы высаживания. В некоторых реакциях выход продукта не превышает 20% [39–41].

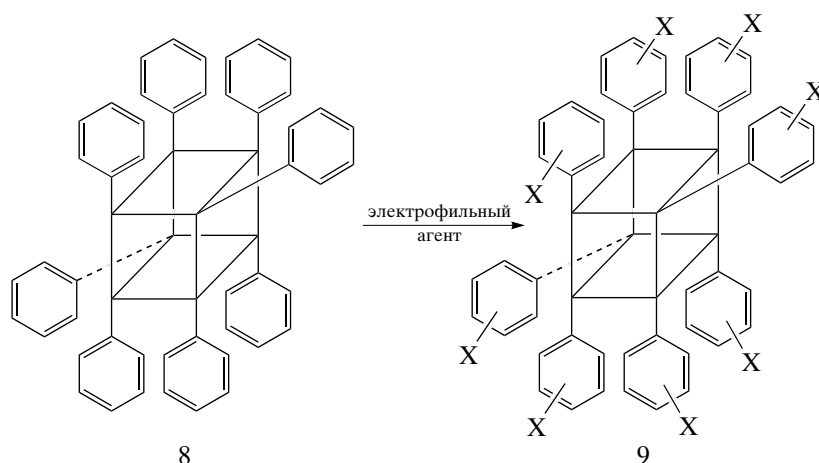
Отдельную группу полифункциональных ПОСС представляют 1,3,5,7,9,11,13,15-октафенилпентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксан (8, далее фенил-Т₈) и его производные [1, 13, 45]. ПОСС 8 получают гидролизом фенилтриалкокси- или фенилтрихлорсилана в присутствии гидроксида бензилтриметиламмония с выходом более 90% [1]. Известны два способа функционализации ПОСС 8.

Первый способ связан с нитрованием фенил-Т₈ дымящей азотной кислотой с последующим мягким восстановлением нитропроизводного фенил-Т₈ с образованием соединения 9 (продукт представляет собой смесь *мета*- (48%) и *пара*- (52%) изомеров) [1, 45].

Продукт 9 является исходным для получения целого ряда полифункциональных производных:

1,3,5,7,9,11,13,15-Октафталимидофенилпентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксан (10) получают реакцией соединения 9 с избытком фталевого ангидрида в расплаве [45] или в N-метилпирролидоне [13, 45]; продукт растворим в большинстве полярных органических растворителей. Малеимидное производное 11 синтезируют из продукта 9 и малеинового ангидрида (1 : 8) в ДМФА и токе N₂, при 60°C, в уксусном ангидриде и N(C₂H₅)₃, выход 79% [45].

При получении флуоренсодержащего ПОСС 12 взаимодействием соединения 9 с 2-бром-9,9-диметилфлуореноном (1.0 : 8.8) в присутствии *трис*- (дибензилиденацетон)дипалладия (100°C, N₂, 5.5 ч) вследствие стерических затруднений полное замещение функциональных групп невозможно; соотношение флуореновая группа : N = 0.66 [13].



Продукт с X = CH₃CO получают при следующих условиях: мольное соотношение соединение 8 : CH₃COCl = 12, CS₂/CH₂Cl₂, 0°C, 5 ч, выход 87% при 100%-ной конверсии, *мета* : *пара* = 86 : 14; X = H(CH₃)₂C(O)C; мольное соотношение соединение 8 : H(CH₃)₂C(O)CCl = 12, CS₂/CH₂Cl₂, 10 ч, выход 68% при 75%-ной конверсии [44] (состав продукта можно эффективно регулировать условиями реакции); X = Br: Br₂/Fe, CCl₄, дефлегмация, выход 67%; X = SO₃Cl: мольное соотношение соединение 8 : ClSO₃H = 12, 0°C, 2 ч, выход 45% при конверсии 62%.

Полифункциональное шиффово основание 13 синтезировано из соединения 9 и 2-пиридиний-карбоксияльдегида (мольное соотношение 1 : 8), Na₂SO₄, ТГФ, N₂, 22 ч [13, 45].

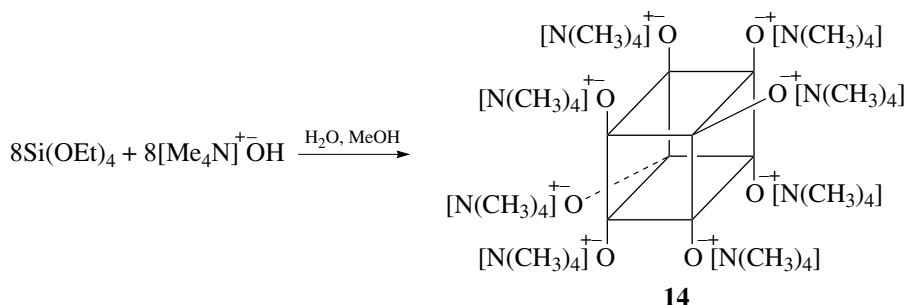
Второй способ функционализации ПОСС 8 связан с реакциями электрофильного замещения фенильных групп. Полифенилсилсесквиоксаны участвуют в реакциях электрофильного замещения (ацилирования по Фриделю–Крафтсу, сульфонирования), их галоген-производные участвуют в реакциях Джилча, несмотря на определенную способность арилсилановых соединений к протодесилированию по связям Si–C. Степень замещения (функционализации) ароматических групп в указанных реакциях при избытке электрофильного агента не превышает единицу.

СИНТЕЗ СФЕРОСИЛИКАТОВ

В основе синтеза ПОС лежат химические реакции полиэдральных анионов. Полианионы эмпирической формулы [Si_nO_{5n/2}]ⁿ⁻ в форме кристаллогидратов получают гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) или иных органосиликатов в присутствии четвертичных аммониевых соединений [46–50]. ТЭОС можно заменить поликремниевой кислотой либо дешевыми и доступными продуктами пиролиза обогащенных кремнием природных материалов [51, 52].

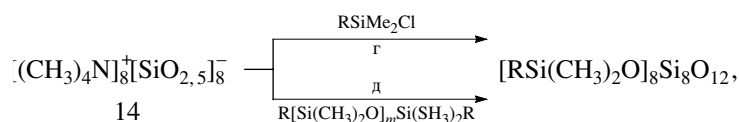
Гидролизом ТЭОС в смеси метанола и деионизированной воды в присутствии гидроокиси тетраметиламмония получают раствор *октацис*-(тетраме-

тиламмоний)пентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]-октацилосана (14); выход конечного продукта, являющегося кристаллогидратом, составляет 52–60%.



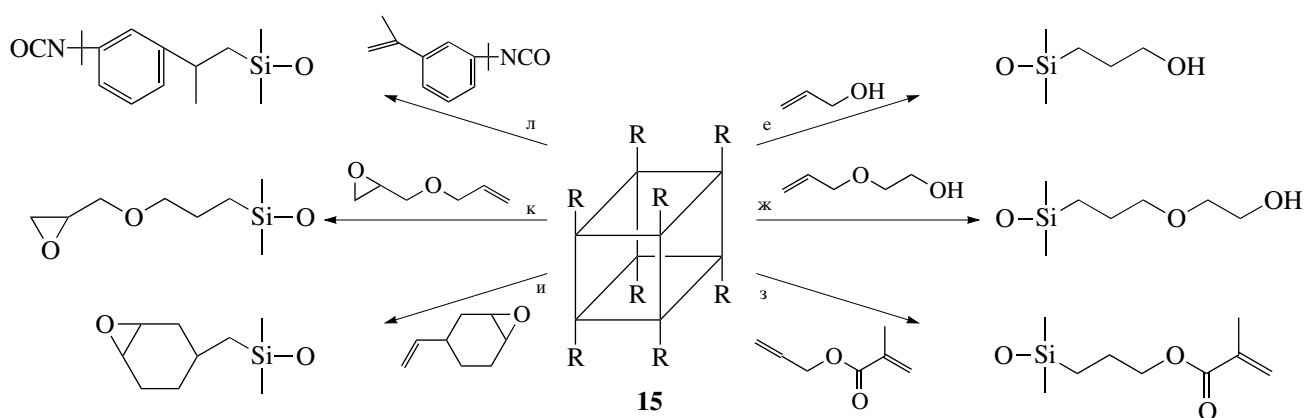
Полученные полианионы могут быть функционализированы взаимодействием с органилосиланами (реакция (г)), а также взаимо-

действием с олиго- либо дисилоксанами (реакция (д)) с выходом продукта соответственно 70 и 20% [51, 52]:



где $m = 1-5$; $\text{R} = (\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, H , $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\text{CH}_2$ и CH_3 .

1,3,5,7,9,11,13,15-*октацис*-(диметилсилилокси)пентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октацилосан (15) используют в качестве гидросилилирующего агента для получения ряда полифункциональных производных ПОС:



($\text{R} = \text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$).

Реакции (е), (ж) проводят при мольном соотношении соединения 15 : спирт = 10 : 1 в присутствии катализатора; при определенных услови-

ях образующиеся вещества являются продуктами реакции С-силилирования [14]. Целевой продукт реакции (е) – 1,3,5,7,9,11,13,15-*ок-*

такис-[(3-гидроксипропил)диметилсилокси]пентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксан – белое твердое вещество, нестабильное в протонных средах; $T_{пл} \sim 84^\circ\text{C}$; растворим в метаноле, ацетоне, ТГФ и т.д.; выход 86%.

Продукт реакции (з) является смесью конформационных изомеров (~60% α -изомера и ~40% β -*транс*-изомера), содержащей ди- и тримеры, образующиеся в результате интра- и интермолекулярного гидросилилирования [15].

Выход продуктов реакций (и) (гидросилилирование аллилглицидилового эфира) и (к) (гидросилилирование 4-винил-1,2-циклогексенэпоксида) составляет 90% [5, 6].

Реакцию (л) проводят в ТГФ при мольном соотношении ПОС 15 : *m*-изоопропенил- α,α' -диметилбензилизоцианат = 10.5 : 1.0 в присутствии катализатора Карстедта; образующееся вещество – это продукт β -присоединения, что является особенностью гидросилилирования применяемого изоцианата; выход 94% [53].

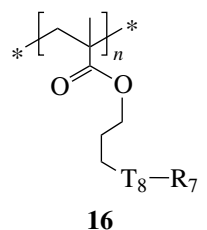
ПОС 15 применяют также для гидросилилирования 1,1'-дивинилферроцена (продукт представляет собой смесь изомеров – $\alpha : \beta = 1 : 9$) и 4'- ω -алкенил-4-цианобифенолов с различной длиной алкенильных звеньев [54, 55].

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ И СФЕРОСИЛИКАТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Молекулы ПОСС/ПОС могут быть диспергированы в полимерной матрице как в виде кристаллических или аморфных агрегатов различных размеров, так и на молекулярном уровне (1–3 нм) [5, 6, 16, 55–57]. Молекулы ПОСС/ПОС обладают размерами, сопоставимыми с размерами фрагментов полимерных цепей, и способны ограничивать их подвижность на молекулярном уровне. Ограничение подвижности полимерных цепей приводит к повышению температур стеклования и деформационных характеристик. Наряду с этим молекулы ПОСС/ПОС имеют приближенную к сферической оболочку и способны эффективно понижать вязкость полимерных систем, т.е. их

действие аналогично действию пластификаторов. ПОСС/ПОС являются эффективными нанонаполнителями, удельная поверхность которых обычно превышает 400 м²/г [58, 59].

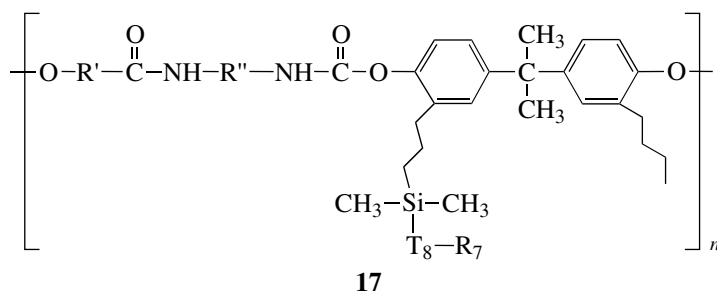
На основе олефинов, акрилатов, стиролов, силоксанов, полиуретанов, полиэфиров с использованием моно- и дифункциональных ПОСС были получены полимеры, содержащие монуодисперсные наноразмерные неорганические фрагменты в боковых звеньях [56, 59–71]. Введение ПОСС в боковые звенья полимерных цепей может подавлять способность молекул ПОСС к агрегации и формированию нанокристаллов [11, 63, 64]. Агрегации ПОСС препятствуют длинные органические фрагменты, связывающие молекулы ПОСС с полимерной цепью, а также размеры ПОСС, затрудняющие процессы формирования кристаллических областей [9]. Например, 3-(3,5,7,9,11,13,15-гептаорганилпентацикло[9.5.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксан-1-ил)пропил-метакрилаты кристаллически, а гомополимеры 16 на их основе, полученные методом свободнорадикальной полимеризации, аморфны:



где R = *цикло*-C₅H₉, *цикло*-C₆H₁₁, *изо*-C₄H₉.

Формированию кристаллических агрегатов ПОСС препятствует также размещение молекул ПОСС на концах линейных цепей, как было показано на примере поли- ϵ -капроамида ($M = (5.8-8.8) \times 10^3$) телехелевой структуры [65].

Иная картина наблюдается при введении ПОСС в сегментированные ПУ (17) [11, 66, 67]. При содержании ПОСС более 10 мас. % молекулы ПОСС агрегируются в доменах жестких блоков с формированием нанокристаллов:



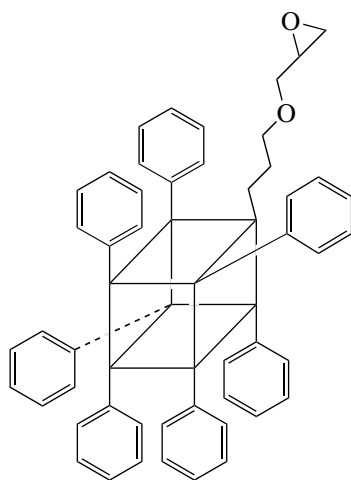
Здесь R = *цикло*-C₆H₁₁; R' = [(CH₂)₄O], R'' = 4,4'-C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄, M_n = 2000.

Аналогичным образом самоорганизация и формирование нанокристаллов при содержании ПОСС 5.8 и 9.4 мас. % наблюдаются в иономерных полиуретанах на основе полиокситетраметилэтиленгликоля, диметилпропионовой кислоты, изофорондиизоцианата и этилендиамина [68].

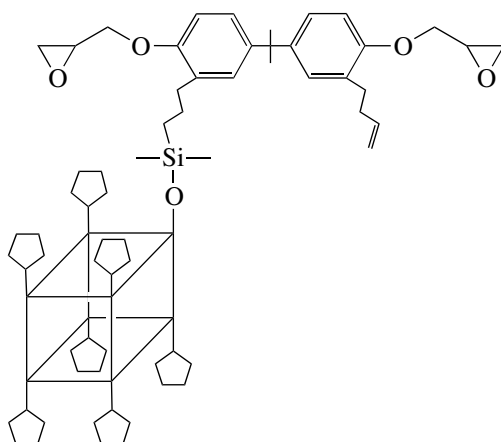
Агрегация и формирование нанокристаллов ПОСС могут происходить не только в линей-

ных полимерах, но и в сшитой полимерной матрице.

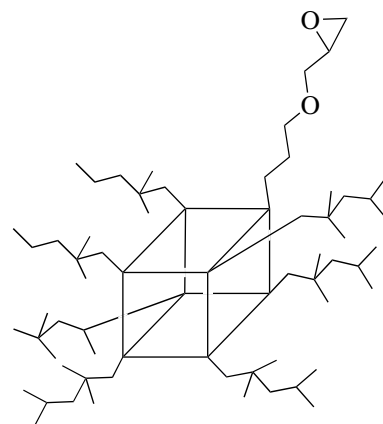
Полимеры сшитой структуры, содержащие кристаллические агрегаты ПОСС, получены на основе диглицидилового эфира бисфенола А, полиоксипропилендиамина (M_n = 1 × 10³), ~25 мас. % 1-(3-глицидил)пропокси-3,5,7,9,11,13,15-фенилпентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксана (18) и 27 мас. % 1-(органилдиметилсилокси)-3,5,7,9,11,13,15-гептациклопентилпентацикло[9.5.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксана (19) [69, 70].



18



19



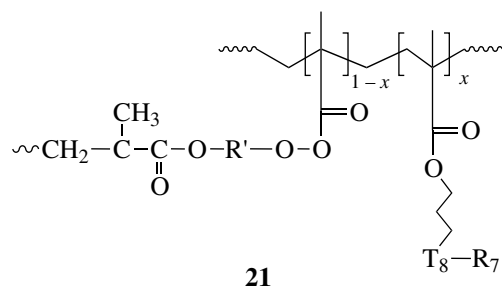
20

В полимерах, содержащих 1-(3-глицидил)пропокси-3,5,7,9,11,13,15-гептаизобутилпентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксан (20), кристалличность не проявляется из-за отсутствия таковой исходного ПОСС, однако в полимерной матрице образуются аморфные агрегаты.

В случае различной реакционной способности функциональных групп ПОСС и органиче-

ского мономера формирующиеся в полимерной матрице агрегаты могут содержать значительное количество непрореагировавших молекул ПОСС [71].

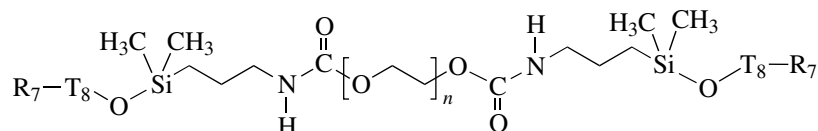
Мономер 3-(3,5,7,9,11,13,15-гептаорганилпентацикло[9.5.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксан-1-ил)пропилметакрилат, использованный при синтезе полимеров типа



(R = *цикло*-C₆H₁₁, *изо*-C₄H₉; x = 0–0.5%; к агрегации в матрице более склонны ПОСС, содержащие R = *цикло*-C₆H₁₁), менее реакционноспособен по сравнению с большинством метакриловых мономеров. Вследствие этого большая часть молекул ПОСС, агрегирующихся в указанном полимере в нанокристаллы, не связана с полимерной матрицей, и введение ПОСС не оказывает значи-

мого влияния на термомеханические характеристики образцов [71].

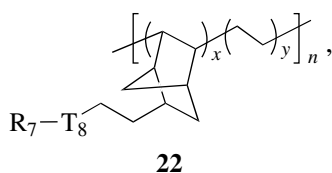
Введение молекул ПОСС влияет на структурную организацию полимерных цепей. Изменение относительного содержания ПОСС-звеньев в поли-ε-капроамиде приводит к модификации структуры полимерных кристаллов с преобладанием α- или γ-форм [67]. При содержании ПОСС 0.6–1.8 мас. % степень кристалличности поли-ε-капроамида уменьшается на 3–6%. Подавление кристаллизации полимерных цепей наблюдается также при введении 1-(изоцианатопропилдиметилсилокси)-3,5,7,9,11,13,15-гептациклогексилпентацикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксана в качестве концевых звеньев в молекулы полиоксиэтиленгликоля [72].



(R = *цикло*-C₆H₁₁).

Исследования методом ДСК показали уменьшение кристалличности ПЭО при увеличении содержания звеньев ПОСС. При значениях M_n ПЭГ 1000 и 2000 эндотермический пик, характеризующий плавление ПЭО, отсутствует [72].

Для сополимеров типа 22 было показано, что наличие ПОСС способствует также значительному понижению температуры плавления кристаллической фазы органической составляющей [10].

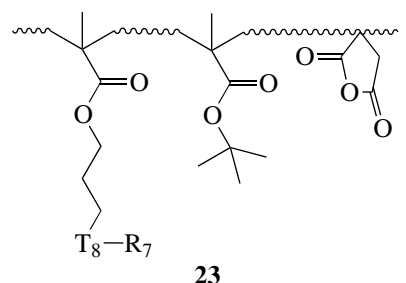


где R = *цикло*-C₅H₉, M_n = (315–516) × 10³, содержание ПОСС 18–37 мас. %.

Введение молекул ПОСС в боковые звенья полимерных цепей сопровождается изменением значений T_c полимеров, что обусловлено формированием сетки, содержащей индивидуальные молекулы ПОСС, действие которых аналогично действию узлов физической сшивки [2, 10].

Наличие звеньев ПОСС приводит к увеличению значений T_c аморфной фазы. В случае ПОСС с объемными периферическими группами может происходить полное подавление сегментальной подвижности органических фрагментов. Полимер 16, содержащий R = *цикло*-C₃H₉, *цикло*-C₆H₁₁, характеризуется отсутствием T_c, тогда как в случае R = *изо*-C₄H₉ T_c = 40°C [9].

Сополимеры 23 на основе ПОСС и *трет*-бутилметакрилата (*трет*-БМА), также в сочетании с иными мономерами, характеризуются повышенными по сравнению с поли-*трет*-бутилметакрилатом значениями T_c [73].



(R = C₂H₅, *цикло*-C₅H₉).

Сополимер 23 на основе ПОСС (30 мас. %), *трет*-БМА (20 мас. %), малеинового ангидрида

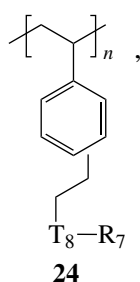
Характеристики сополимеров 25

R	Содержание звеньев ПОСС в сополимере, мас. %	T_c , °C
цикло- C_5H_9	1.4	113
	7.8	127
	79	272
цикло- C_6H_{11}	1.1	112
	7.8	132
	80	202
Полиметилстирол	–	116

(20 мас. %) и итаконового ангидрида (10 мас. %) имеет $T_c = 142^\circ\text{C}$, в то время как для поли-*трет*-БМА $T_c = 100^\circ\text{C}$.

Введение 10.4 мас. % ПОСС ($R = \text{цикло-}C_6H_{11}$) в сегментированные ПУ 17 повышает T_c гибких блоков на 7°C (при отсутствии ПОСС $T_c = -66^\circ\text{C}$). Наряду с этим увеличение содержания ПОСС затрудняет кристаллизацию гибких блоков, что свидетельствует об увеличении совместимости мягких и жестких сегментов и об ухудшении микрофазового разделения [11, 66, 67].

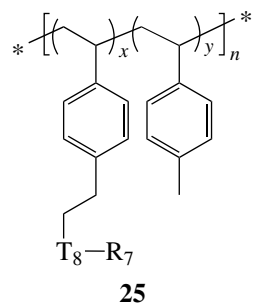
Изменяя содержание ПОСС и периферические группы R, можно в широких пределах варьировать температурные характеристики полимеров. Полимер 24, содержащий $R = \text{цикло-}C_5H_9$ либо $\text{цикло-}C_6H_{11}$, характеризуется значениями $T_c = 343$ и 396°C соответственно [4]:



($n > 100$).

Несмотря на закономерное повышение значений T_c полимерных систем с увеличением содержания ПОСС введение незначительного количества ПОСС аналогично эффекту разбавления может ослаблять физические взаимодействия полимерных цепей и несколько понижать значения T_c , о чем свидетельствует сравнение приве-

денных в таблице характеристик полиметилстирола и полимера 25



где $R = \text{цикло-}C_5H_9$, $\text{цикло-}C_6H_{11}$; $y/x = 0.25-0.99$ [4].

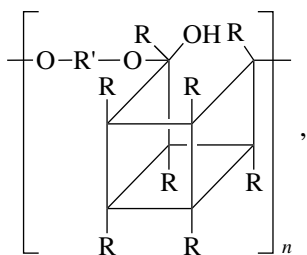
Наряду с температурами стеклования при введении ПОСС повышается и температура начала деструкции полимеров. Температура потери 10% массы ($T_d^{10\%}$) при нагревании в атмосфере азота полимеров 16 составляет 388°C , в то время как для ПММА температура начала деструкции равна 200°C с количественным выходом мономера при $350-450^\circ\text{C}$ [9]. $T_d^{10\%}$ полимеров 24 либо сополимеров 25, в зависимости от содержания ПОСС и типа групп R, может быть повышена на 55°C .

Так, для полимера 24 ($R = \text{цикло-}C_6H_{11}$) $T_d^{10\%}$ составляет $423-445^\circ\text{C}$, в то время как для поли(4-метилстирола) она равна 388°C [4]. Введение молекул ПОСС существенно повышает термоокислительную стабильность полиолефинов, что обусловлено формированием на поверхности расплава полимера слоя наночастиц ПОСС, предотвращающего деструкцию нижележащих слоев полимера. Для сополимеров 22 температура потери 5% массы повышена на $90-100^\circ\text{C}$ по сравнению с ПЭ. Аналогичные сополимеры ПП содержат чувствительный к процессу деструкции третичный атом углерода, вследствие чего при введении ПОСС термоокислительная стабильность по сравнению с чистым ПП повышается не более чем на 52°C [10].

ПОСС влияют на динамические механические свойства полимеров. Уменьшение степени кристалличности органической фазы при введении 0.6–1.8 мас. % ПОСС в поли- ϵ -капроамид приводит к некоторому уменьшению модуля упругости последнего [65]. В случае сополимеров типа 22 значительное понижение степени кристалличности органической фазы при содержании ПОСС

до 19 мас. % компенсируется усиливающим действием наночастиц ПОСС, и модули упругости неориентированных образцов в определенных температурных интервалах соответствуют такому ненаполненного ПЭ [10].

Использование моно- и дифункциональных ПОСС позволяет получать термопластичные органико-неорганические материалы с ковалентно связанными фазами. Например, из сегментированного ПУ 17, содержащего 34 мас. % ПОСС, методом горячего прессования в форме при 200°C изготавливают пленочный материал [11]. Сополимеры 22 легко прессуются при 180°C с образованием прозрачной тонкой прочной пленки [10]. Прозрачные пластики получают методом горячего прессования силсесквиоксан-силоксановых полимеров [17]:



где R = *цикло*-C₆H₁₁; R' = SiMe₂; SiMe(CH₂=CH); SiMe₂(CH₂)₂SiMe₂; SiMe₂O(SiMe₂O)₂SiMe₂; SiMe₂O(SiMe₂O)_{3,4}SiMe₂.

При использовании полифункциональных ПОСС и ПОС в качестве узлов шивки структура и свойства полимерных систем также в значительной мере определяются их количественным составом и природой органических групп R силсесквиоксановых структур [1, 5, 6, 72–81].

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ И СФЕРОСИЛИКАТОВ

Способность ПОСС/ПОС повышать термическую стабильность, гидролитическую стойкость полимерных материалов, абсорбировать излучение в области УФ-спектра (~250 нм) и формировать пассивирующие слои на поверхности различных полимеров делает эти соединения объектом многочисленных разработок в области микроэлектроники, авиакосмической техники, оптики и т.д.

Материалы для диэлектрических покрытий

Развитие микроэлектроники, связанное с уменьшением размеров элементов интегральных схем, требует применения покрытий, обладающих малыми диэлектрическими константами ($k \ll 2.5$), малым коэффициентом термического расширения, достаточной термической и механической стабильностью и позволяющих использовать определенные технологии нанесения [82, 83]. В настоящее время применяют диэлектрические покрытия на основе SiO₂ ($k = 4.2$), фторированных силикатных стекол ($k = 3.6$), допированных оксидов ($k = 2.9$) и полисилсесквиоксанов (для полиметилсилсесквиоксана $k = 2.7$) [84]. Преимущество ПОСС/ПОС для указанной области применения – регулируемый химический состав и наличие закрытых интернальных пор, обеспечивающих желаемые характеристики, в том числе высокую степень чистоты продукта.

При исследовании “безводных” процессов полимеризации [RSiO_{1,5}]₈, где R = H, CH=CH₂, OSi(CH₃)₂H, OSi(CH₃)₂CH=CH₂, были показаны возможности образования нанопористых материалов с контролируемой пористостью [84, 85]. Указанные ПОСС/ПОС позволяют применять технологии осаждения покрытий из паровой фазы либо методом spin-on нанесения. Тонкослойные диэлектрические покрытия со значениями $k \leq 2.6$ [86] получены из смеси ПОСС [RSiO_{1,5}]₈ и [RSiO_{1,5}]₁₂ (R = H, Ph, *цикло*-C₅H₉, *цикло*-C₆H₁₁, OH, норборненил, акрил), [(CH₂=CH)SiO_{1,5}]₁₀ и низкомолекулярных связывающих агентов, содержащих силановые группы, радикальной полимеризацией при осаждении из паровой фазы. Полимеры для диэлектрических покрытий получают соконденсацией ПОСС [(RSiO_{1,5})₅(R(OH)SiO)₃]₈ или [(RSiO_{1,5})₇(R(X)SiO)]₈ (R = H, Ph, *цикло*-C₅H₉, *цикло*-C₆H₁₁; X = OH, OAlk, либо радикалы, содержащие замещенную фторалкильную, эфирную, акрилатную, эпоксидную или иную группу) с прегидролизированными алкоксисиланами. Покрытия формируют методом spin-on нанесения с последующим отжигом [87].

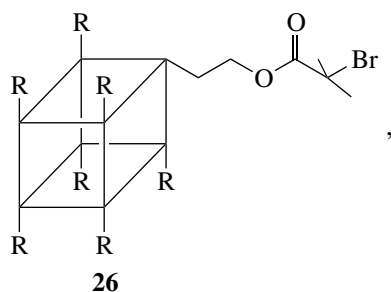
Фоточувствительные полимерные материалы для микросхем, характеризующиеся значениями $k = 2.06–2.97$, получают УФ-отверждением смесей 1,3,5,7,9,11,13,15-окта(пропилметакрил)пента-цикло[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}]октасилоксана и силика-

Звенья ПОСС в указанной структуре распределены в среде линейного полисилоксана, благодаря чему в условиях эксплуатации происходит “самозалечивание” поврежденных участков, обеспечивающее длительную работу материалов.

Высокая устойчивость к травлению определяет использование ПОСС в качестве компонентов резистов для микролитографии. Введение ~30 мас. % 3-(3,5,7,9,11,13,15-гептаэтилпентацкло[9.5.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}])октасилоксан-1-ил)пропилметакрилата в сополимеры 23, используемые в литографии, повышает T_c полимеров, гидрофобность и устойчивость к травлению кислородной плазмой [72].

Использование ПОСС в качестве компонентов трехслойных резистов для микроэлектроники определяет селективную устойчивость слоев к травлению в токе кислородной и фторсодержащей плазмы. С этой целью для формирования среднего слоя методом нанесения spin-on могут быть использованы пленкообразующие составы на основе гидроксипропилметакрилата, содержащие ПОСС [R'R₇Si₈O₁₂], где R' = Si(CH₃)₂(CH₂)₃OC(O)C(CH₃)=CH₂, R = C₂H₅, *изо*-C₄H₉ [91].

Обогащение поверхности полимерной пленки ПОСС-звеньями позволяет достичь высокой устойчивости к травлению при малом содержании ПОСС. Для этой цели авторами работы [31] были использованы фторсодержащие ПОСС. Поверхность пленки, полученной на основе смеси ПММА с 2 мас. % 1-(2-бромизобутироксиэтил)-3,5,7,9,11,13,15-гепта(3,3,3-трифторпропил)пентацкло[9.5.1^{3,9}.1^{5,15}.1^{7,13}])октасилоксана 26, обогащена ПОСС-звеньями:

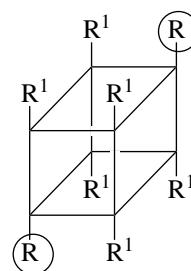


где R = CH₂CH₂CF₃.

Благодаря введению ПОСС в 5 раз уменьшается истончение слоя полимерной пленки при травлении ионами Ar⁺ [31].

Полимерные полупроводники

Полимерные полупроводники обладают такими важными свойствами, как оптическая прозрачность, пленкообразование, гибкость, что обеспечивает высокую технологичность изготовления слоев при низкой стоимости. ПОСС могут быть эффективно использованы в указанной области для повышения разрешающей способности полупроводников и селективного улучшения свойств полимерных материалов [92–95]. Молекулярная архитектура полифункциональных ПОСС делает возможной высокую плотность активных групп с различными типами проводимости [94]:



R = ;

R¹ = (электронная проводимость),

(дырочная проводимость) и

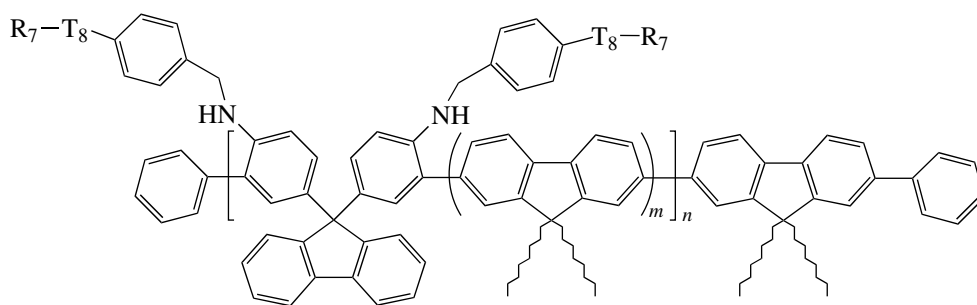
(хромофорные группы).

Указанные производные ПОСС содержат не менее двух полимеризационноспособных групп R; R¹ могут быть одинаковые либо различные из приведенных выше. Значения ММ позволяют наносить полученные ПОСС на электроды методами распыления или окунания в противополож-

ность дорогостоящим технологиям вакуумного сублимирования.

Введение ПОСС обеспечивает ряд необходимых свойств полимеров: устойчивость к термической, окислительной деструкции, люминесцентную эффективность и другие. Например, введение стерически объемных ПОСС в полифлуорены предотвращает межмолекуляр-

ную агрегацию последних и возникновение кето-дефектов вследствие термо- либо электроокислительной деструкции боковых цепей; это позволяет устранить свечение полифлуоренов в нежелательной области спектра. Светодиоды на основе полифлуоренов, содержащие 10 мас. % ПОСС, характеризуются значительно повышенным квантовым выходом [95]:



(R = цикло- C_3H_6).

Полимерные материалы медицинского назначения

Основные направления применения ПОСС/ПОС в указанной области – получение полимерных материалов для изготовления протезов и имплантантов [96–100]. Благодаря способности изменять свободную энергию поверхности ПОСС и органико-неорганические композиты на их основе были представлены как новое поколение материалов биомедицинского назначения [22]. Полимеры для имплантантов могут содержать ПОСС/ПОС, обеспечивающие физическую (ионную) сшивку полимеров. Экстремально малый размер молекул ПОСС/ПОС и большое количество функциональных групп приводит к усилению межцепных ассоциативных взаимодействий, повышающих модули сжатия и устойчивость полимерных гидрогелей. Такие гидрогели могут быть использованы для создания имплантантов, несущих нагрузку, оптических линз, а также для трансэпителиального введения лекарственных препаратов [98].

Введение ПОСС с реакционноспособными группами в коммерческие полимеры позволяет получать прозрачные биосовместимые материалы с высокими коэффициентами рефракции и улучшенными физико-механическими характе-

ристиками для контактных линз и искусственных хрусталиков [99]. Использование ПОСС типа 16 (R = цикло- C_3H_6 , изо- C_4H_9) в качестве наполнителей композиционных материалов на основе акрилатов и метакрилатов для ортодонтии и стоматологии существенно понижает водорастворимость и водопоглощение композитов по сравнению с иными коммерческими наполнителями, позволяет уменьшать объемную полимеризационную усадку материалов до 2% [58, 100].

Как следует из представленного материала, полимерные системы, содержащие наноразмерные молекулы ПОСС/ПОС, существенно отличаются характером взаимодействия нанонаполнителей с полимерной матрицей, а также характером зависимости структуры и свойств систем от состава. Следует ожидать, что приоритетным направлением исследований будет разработка фундаментальных принципов селективного моделирования структуры и свойств содержащих ПОСС/ПОС полимерных систем [89]. Актуальным является также расширение ассортимента и развитие методов синтеза исходных ПОСС/ПОС, в том числе из природных материалов, так как несмотря на коммерциализацию стоимость ПОСС/ПОС и полупродуктов на их основе относительно высока.

Автор выражает благодарность В.В. Шевченко за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang J.-C., He C.-B., Xiao Y., Mya K.Y., Dai J., Siow Y.P. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 16. P. 4491.
2. Fu B.X., Gelfer M.Y., Hsiao B.S. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 5. P. 1499.
3. Wahab M., Kim I., Ha C.S. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 16. P. 4705.
4. Haddad T.S., Lichtenhan J.D. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 22. P. 7302.
5. Choi J., Yee A.F., Laine R.M. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 15. P. 5666.
6. Choi J., Harcup J., Yee A.F., Zhu Q., Laine R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 46. P. 11420.
7. Agaskar P.A., Day V.W., Klemperer W.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. № 18. P. 5554.
8. Clegg W., Sheldrick G.M., Vater N. // *Acta Crystallogr. B*. 1980. V. 36. P. 3162.
9. Lichtenhan J.D., Otonari J.A., Carr M.J. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 24. P. 8435.
10. Zheng L., Farris R.J., Couchlin E.B. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 23. P. 8034.
11. Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P.T., Jeon H.G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 2. P. 599.
12. Dvornic P.R., Hartmann-Thompson C., Keinath S.E., Hill E.J. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 20. P. 7818.
13. Tamaki R., Tanaka J., Asuncion M.Z., Choi J., Laine R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 49. P. 12416.
14. Zhang C., Laine R.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 29. P. 6979.
15. Sellinger A., Laine R.M. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 6. P. 2327.
16. Pyun J., Matyjaszewski K., Wu J., Kim G.-M., Chun S. B., Mather P.T. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 9. P. 2739.
17. Lichtenhan J.D., Vu N.Q., Carter J.A., Gillman J.W., Fehrer F.J. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 8. P. 2141.
18. Baney H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T. // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. № 5. P. 1409.
19. Mori H., Lanzendörfer M.G., Müller A.H.E. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 14. P. 5228.
20. Abe Y., Gunji T. // *Progr. Polym. Sci.* 2004. V. 29. № 3. P. 149.
21. Hong B., Thoms T.P.S., Murfee H.J., Lebrun M.J. // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. № 27. P. 6146.
22. Capaldi F.M., Rutledge G.C., Boyce M.C. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 15. P. 6700.
23. Carroll J.B., Frankamp B.L., Rotello V. M. // *Chem. Commun.* 2002. V. 24. № 17. P. 1892.
24. Jeoung E., Carroll J. B., Rotello V.M. // *Chem. Commun.* 2002. V. 24. № 14. P. 1510.
25. Naka K., Itoh H., Chujo Y. // *Nano Lett.* 2002. V. 2. № 11. P. 1183.
26. Soong S.Y., Cohen R.E., Boyce M.C. // *Polymer*. 2007. V. 48. № 5. P. 1410.
27. Hottle J.R., Kim H.J., Deng J., Farmer-Creely C.E., Viers B.D., Esker A.R. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 13. P. 4900.
28. Brown J.F., Vogt L.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. № 19. P. 4313.
29. Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 5. P. 1741.
30. Morimoto Y., Ito K., Oikawa H., Yamahiro M., Watanabe K., Ootake N. USA Pat. Appl. Publ. No 2005/0215807. 2005.
31. Koh K., Sugiyama S., Moriga T., Ohno K., Tsujii Y., Fucuda T., Yamahiro M., Iijima T., Oikawa H., Watanabe K., Miyashita T. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 4. P. 1264.
32. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., An Y.-Z., Liu Q., Haddad T.S. USA Pat. Appl. Publ. No 2003/0055193. 2003.
33. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., An Y.-Z., Liu Q., Haddad T.S. Pat. 6927270 USA. 2005.
34. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Feher F.J., Soulivong D. Pat. 5939576 USA. 1989.
35. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Feher F.J., Soulivong D. Pat. 5942638 USA. 1999.
36. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., An Y.-Z., Reinert W., Feher F.J. Pat. 6911518 USA. 2005.
37. Feher F.J., Budzichowski T.A., Rahimian K., Ziller J.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. № 10. P. 3859.
38. Lichtenhan J.D., Feher F.J., Soulivong D. Pat. 6100417 USA. 2000.
39. Frye C.L., Collins W.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 5586.

40. Agaskar P.A. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 13. P. 2707.
41. Bassindale A.R., Gentle T.E. // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. № 12. P. 1319.
42. Воронков М.Г., Мартынова Т.Н., Мирсков Р.Г., Белый В.И. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 7. С. 1522.
43. Мартынова Т.Н., Корчков В.П. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 52. № 7. С. 1585.
44. Duchateau R., Cremer U., Harmsen R.J., Mohamud S.I., Abbenhius H.C.L. // Organometallics. 1999. V. 18. № 26. P. 5447.
45. Laine R.M., Tamaki R., Choi J. Pat. 6927301 USA. 2005.
46. Hoebbel D., Pitsch I., Reiher T., Hiller W., Jancke H., Muller D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. B. 576. S. 160.
47. Hasegawa I., Sakka S., Sugahara Y., Kuroda K., Kato C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. № 4. P. 208.
48. Hoebbel D., Garzo G., Engelhardt G., Vargha A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. B. 494. S. 31.
49. Hasegawa I., Kuroda K., Kato C. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. V. 59. № 7. P. 2279.
50. Hoebbel D., Wieker W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. B. 384. S. 43.
51. Hasegawa I., Laine R.M., Asuncion M.Z., Takamura N. USA Pat. Appl. Publ. No 2005/0142054. 2005.
52. Weidner R., Zeller N., Deubzer B., Frey V. Pat. 5047492 USA. 1991.
53. Neumann D., Fisher M., Tran L., Matison J.G. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 47. P. 13998.
54. Morán M., Casado C.M., Cuadrado I., Losada J. // Organometallics. 1993. V. 12. № 11. P. 4327.
55. Mehl G.H., Goodby J.W. // Angew. Chem. 1996. V. 35. № 22. P. 2641.
56. Dittmar U., Hendan B.J., Florke U., Maarsmann H.S. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 489. № 1–2. P. 185.
57. Li G.Z., Wang L.C., Toghiani H., Daulton T.L., Pittman C.U. // Polymer. 2002. V. 43. № 15. P. 4167.
58. Jia W. Pat. 6653365 USA. 2003.
59. Sethumadhavan M., Kennedy S.D., Barton C.L. Pat. 2004/114732 WO. 2004.
60. Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. // Progr. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 3. P. 352.
61. Liu Y.R., Huang Y.D., Liu L. // Comp. Sci. Technol. 2007 (in press).
62. Chen K.-B., Chang Y.-P., Yang S.-H., Hsu C.-S. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 11. P. 2731.
63. Kim G.M., Qin H., Fang X., Sun F.C., Mather P.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. № 24. P. 3299.
64. Li G.Z., Wang L., Toghiani H., Daulton T.L., Koyama K., Pittman C.U. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8686.
65. Baldi F., Bignotti F., Ricco L., Monticelli O., Riccò T. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. № 4. P. 3409.
66. Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P.T., Jeon H.G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J. // Polym. Int. 2000. V. 49. № 5. P. 437.
67. Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P.T., Jeon H.G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J. // High Perform. Polym. 2000. V. 12. № 4. P. 565.
68. Turri S., Levi M. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 13. P. 5569.
69. Matejka L., Strachota A., Plestil J., Whelan P., Steinhart M., Slouf M. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 25. P. 9449.
70. Strachota A., Kroutilova I., Kovarova J., Matejka L. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 25. P. 9457.
71. Bizet S., Galy J., Gerard J.-F. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 7. P. 2574.
72. Kim B.-S., Mather P.T. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8378.
73. Tegou E., Bellas V., Gogolides E., Agritis P. // Microelectronic Eng. 2004. V. 73–74. № 6. P. 238.
74. Xu H., Yang B., Wang J., Guang S., Li C. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 25. P. 10455.
75. Lee Y.-J., Huang J.-M., Kuo S.-W., Lu J.-S., Chang F.-C. // Polymer. 2005. V. 46. № 1. P. 173.
76. Pellice S.A., Fasce D.P., Williams R.J.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. № 13. P. 1451.
77. Xu H.Y., Kuo S.W., Lee J.S., Chang F.C. // J. Polym. Res. 2002. V. 9. № 4. P. 239.
78. Mu J., Zheng S. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 307. № 2. P. 377.
79. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегир С.В., Покровский В.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2111.

80. *Tereshchenko T.A., Shevchuk A.V., Shevchenko V.V.* // Eur. Polym. Congr. 2005. Moscow, 2005. P. 128 (P1.4–46). Ref. 5815.
81. *Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В.* // Тез. докл. IX Междунар. конф. по физике и физикохимии олигомеров. Одесса, 2005. С. 216.
82. *Connor E.F., Sundberg L.K., Kim H.-C., Cornelissen J.J., Magbitan T., Rice P.M., Lee V.J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 32. P. 3703.
83. *Pai R.A., Humayun R., Schulberg M.T., Sengupta A., Sun J.-A., Watkins J.J.* // Science. 2004. V. 303. № 56–57. P. 507.
84. *Zhang C., Babonneau F., Bonhomme C., Laine R.M., Soles C.L., Hristov H.A., Yee A.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 33. P. 8380.
85. *Jeng S.-P.* Pat. 5548159 USA. 1996.
86. *Hogle R.A., Helly P.J., Ma C., Miller L.J.* Pat. 6936537 USA. 2005.
87. *Kuhnle A., Jost C., Rauleder H., Rentrop C., Van Dam R., Timmer K., Fisher H.* Pat. 2005/004220 WO. 2005.
88. *Brunemeier P.E., Sengupta A., Gaynor J.F., Havemann R.H.* Pat. 6873026 USA. 2005.
89. *Phillips S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J.* // Curr. Opinion Solid State Mater. Sci. 2004. V. 8. № 1. P. 21.
90. *Gonzalez R.I., Phillips S.H., Hoflund G.B.* // J. Spacecraft Rockets. 2000. V. 37. № 4. P. 463.
91. *Meador J.D., Nagatkina M., Holmes D.* Pat. 2004/076465 WO. 2004.
92. *Zhang X., Chen Z., Yang Ch., Li Z., Zhang K., Yao H., Qin J., Chen J., Cao Y.* // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 422. № 4–6. P. 386.
93. *Chen K.-B., Chang Y.-P., Yang S.-H., Hsu C.-S.* // Thin Solid Films. 2006. V. 514. № 1–2. P. 103.
94. *Sellinger A., Laine R.M.* Pat. 6517958 USA. 2003.
95. *Chou C.-H., Hsu S.-L., Dinakaran K., Chiu M.-Y., Wei K.-H.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 745.
96. *Mather P.J., Ge Q., Liu C.* Pat. 2004/033515 WO. 2004.
97. *Kannan R.Y., Salacinski H.J., Groot J.D., Clathworthy I., Bozec L., Horton M., Butler P.E., Seifalian A.M.* // Biomacromolecules. 2006. V. 7. № 1. P. 215.
98. *Ruberti J., Braithwaite G.* Pat. 2005/017000 WO. 2005.
99. *Lai Y.-C., Bonafini J.A.* Pat. 2004/024042 WO. 2004.
100. *Gao F., Tong Y., Schricker S.R., Culbertson B.M.* // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. № 6. P. 355.

Synthesis and Application of Polyhedral Oligosilsesquioxanes and Spherosilicates

T. A. Tereshchenko

*Shul'gin State Institute for Road Research,
pr. Pobedy 57, Kiev, 03113, Ukraine
e-mail: exprcor@ukr.net*

Abstract—Data on methods for the synthesis of reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes and spherosilicates are summarized and their influence on the properties of polymer systems is considered. It has been shown that these compounds hold promise for electronics, optics, aerospace technology, and medicine.

УДК 541.64:547.458.82:532.72

ВЗАИМОДИФФУЗИЯ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ТРУДНОЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2008 г. Ю. М. Михайлов, Л. В. Ганина, Н. В. Шапаева, Е. Н. Макарова

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 27.12.2007 г.

Принята в печать 28.04.2008 г.

Исследованы фазовое равновесие и взаимодиффузия в системах на основе НЦ с различным содержанием азота и нескольких органических растворителей – этилкарбитола, диметилкарбоната и диэтилкарбоната. НЦ с содержанием азота 12.2 мас. % образует гомогенные системы во всем диапазоне составов со всеми изученными растворителями. Системы на основе высокоазотного НЦ с содержанием азота 13.2 мас. % ограничено совмещаются с растворителями. Для них получены диаграммы фазового состояния, которые свидетельствуют о расширении области гомогенных растворов с понижением температуры. НКТС для системы НЦ с содержанием азота 13.2 мас. %–этилкарбитол составляет -10°C . Наличие воды в этилкарбитоле приводит к расширению области неустойчивых растворов и понижению НКТС.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодиффузия и термодинамическая совместимость НЦ с растворителями зависят от степени этерификации, молекулярно-массовых характеристик, степени кристалличности и других параметров НЦ [1–6]. Исследования термодинамической совместимости НЦ с пластификаторами выполнены в работах [7–9], в которых представлены фазовые диаграммы для нескольких систем. Отличительной особенностью систем на основе НЦ является увеличение растворимости с понижением температуры. К аналогичному выводу приводит анализ многочисленных сведений о растворимости высокоазотных НЦ в смеси спирта и эфира [7]. Снижение температуры до $-30\dots-40^{\circ}\text{C}$ в данном случае обуславливает резкий рост растворимости НЦ.

Диаграммы фазового состояния были получены для систем НЦ (13.2 мас. % азота) с тринитратом глицерина в работах [5, 10], динитратом диэтиленгликоля и динитратом триэтиленгликоля в работе [4]. Для указанных систем также характерны диаграммы с НКТС. Вместе с тем можно констатировать, что термодинамическая совместимость и массоперенос НЦ с растворителями,

особенно в области отрицательных температур, изучены недостаточно [11]. В частности, отсутствуют прямые экспериментальные наблюдения НКТС. Кроме того, в связи с разработкой новых технологий переработки НЦ в изделия, использующих растворители с пониженной летучестью, представляет интерес рассмотреть влияние воды на их термодинамическую совместимость с полимером. Один из таких растворителей – этилкарбитол.

В этой связи в настоящей работе наряду с исследованиями взаимодиффузии найдены области взаиморастворения для нескольких ранее не изученных систем НЦ–растворители. При этом впервые была экспериментально определена НКТС и рассмотрено влияние воды на термодинамическую совместимость НЦ с этилкарбитолом (ЭК), наиболее важным в практическом отношении растворителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пленки НЦ с различным содержанием азота N 12.2 и 13.2 мас. % (НЦ-1 и НЦ-2). Диффузионные исследования проводили на пленках НЦ, содержащих 20 мас. % труднолетучего растворителя, которые получали отливкой из 2%-ных растворов НЦ в этилацетате

E-mail: ganina@icp.ac.ru (Ганина Людмила Владимировна).

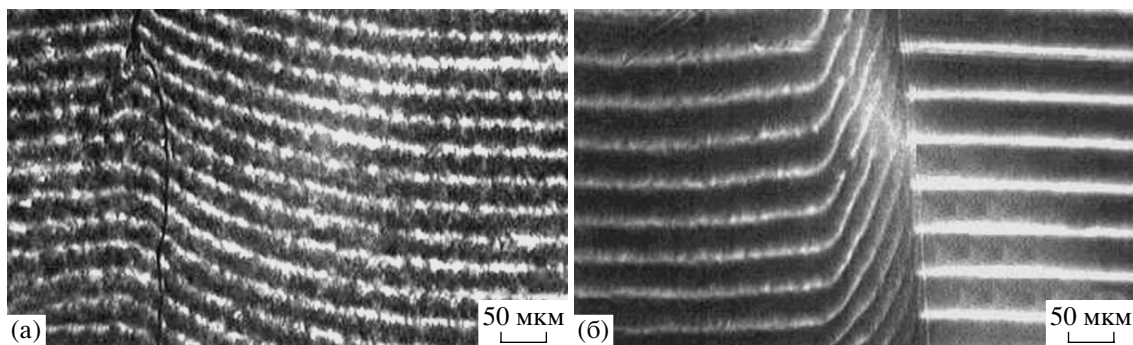


Рис. 1. Интерферограммы зоны взаимодиффузии в системе НЦ-2–ЭК. $T = -15$ (а) и $+100^\circ\text{C}$ (б).

на тефлоновых полированных подложках. Для удаления остаточного растворителя пленки сушили при 90°C . Остаточное содержание этилацетата в пленках не превышало ~ 0.2 мас. %.

В качестве растворителей использовали ЭК с $T_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$, диэтилкарбонат (ДЭК) с $T_{\text{пл}} = -43^\circ\text{C}$ и диметилкарбонат (ДМК) квалификации х.ч. с $T_{\text{пл}} = 2^\circ\text{C}$, в которых основного вещества не менее 99.8 мас. %.

Содержание воды в растворителях и полимерах, определенное по методу Фишера [12], составляло не более 0.2 мас. %.

Процесс взаиморастворения изучали с помощью микроинтерференционного метода в интервале $-20\dots+110^\circ\text{C}$. Методика обработки результатов не отличалась от описанной [8]. На основании полученных данных рассчитывали коэффициенты взаимодиффузии и, определив составы растворов на межфазной границе в ограниченно совместимых системах, строили диаграммы фазового состояния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования зон взаиморастворения свидетельствуют о полной термодинамической совместимости изученных растворителей (ЭК, ДЭК, ДМК) с НЦ-1 во всем исследованном диапазоне температур. В то же время для высокоазотного НЦ-2 характерно наличие межфазовой границы в пределах диффузионной зоны и отсутствие ее при температурах ниже НКТС (рис. 1).

Данные о концентрационных пределах совместимости на межфазной границе высокоазотного НЦ-2 с ЭК, ДЭК, ДМК были использованы для построения диаграмм фазового состояния. Со-

держание воды во всех растворителях 0.2 мас. %, за исключением случаев с повышенной концентрацией воды в ЭК, составляющей 0.8 и 8.0 мас. %. Из полученных диаграмм следует, что область двухфазных растворов сокращается с уменьшением температуры. На рис. 2 показано, что эти системы характеризуются НКТС, т.е. снижение температуры приводит к росту термодинамического сродства компонентов. Обычно НКТС характерны для систем, в которых молекулы компонентов образуют сильные водородные связи, способствующие их смешению [7]. При нагревании связи разрушаются тепловым движением,

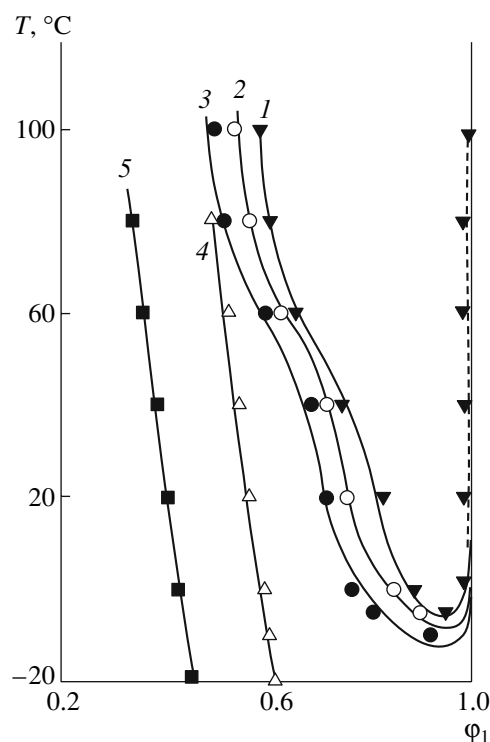


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния для систем НЦ-1 с ЭК (1–3), ДЭК (4) и ДМК (5). Содержание воды в ЭК 0.2 (1), 0.8 (2) и 8 мас. % (3).

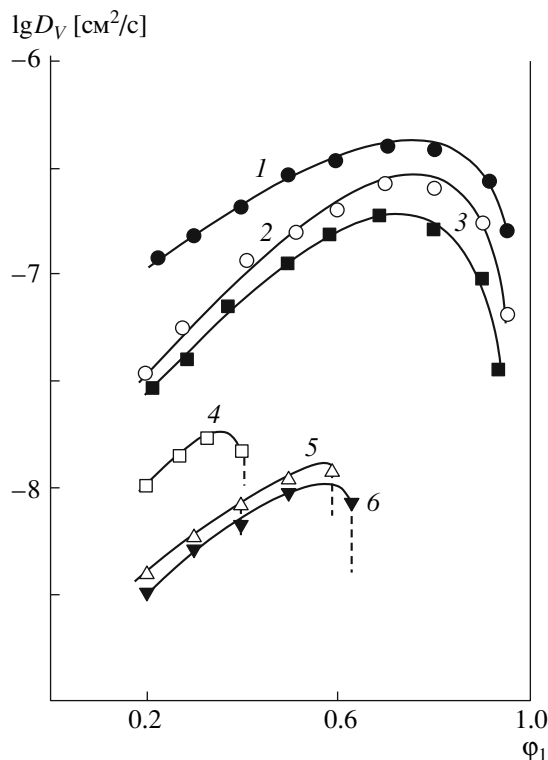


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системах НЦ-1 (1–3) и НЦ-2 (4–6) с ДМК (1, 4), ДЭК (2, 5), ЭК (3, 6) при 80°C и содержании воды 0.2 мас. %.

вследствие чего взаимная растворимость компонентов ухудшается. К аналогичному эффекту приводит, по-видимому, и наличие третьего компонента в системе – воды.

Для системы НЦ-2–ЭК показано, что с ростом содержания воды в ЭК термодинамическая совместимость компонентов падает и НКТС понижается. Так, при содержании воды в ЭК, равном 0.2 мас. %, т.е. в сухом растворителе, НКТС составляет -5°C (рис. 2, кривая 1). С увеличением содержания воды в растворителе НКТС смещается в область более низких температур, и, например, при содержании воды в ЭК до 8 мас. % НКТС составляет -13°C (рис. 2, кривая 3). Эти результаты имеют очевидное практическое значение, поскольку ЭК используется в новой технологии при переработке НЦ в изделия. При такой технологии ЭК зачастую содержит до нескольких процентов воды.

Для систем на основе НЦ-2 и ЭК левая ветвь бинала имеет S-образный характер с перегибом при $\sim 50^{\circ}\text{C}$ и фазово-границной концентрации

~ 60 мас. %. Заметное уменьшение пределов совместимости ЭК с НЦ-2 в данной области может быть связано с разрушением водородных связей между молекулами НЦ-2. Диаграммы фазового состояния подобного типа характерны для случаев, когда термодинамическая совместимость компонентов раствора уменьшается с повышением температуры [4, 5]. Правая ветвь диаграммы проходит практически параллельно ординате, что свидетельствует о полном отсутствии растворимости НЦ-2 в ЭК. Для двух других карбонатов НКТС достигнута не была при понижении температуры вплоть до -20°C , но наблюдалась тенденция роста растворимости ДЭК, ДМК в НЦ при уменьшении температуры.

Была также изучена взаимодиффузия в указанных системах. На рис. 3 в качестве примера приведены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии D_V в системах НЦ-1 и НЦ-2 с перечисленными растворителями. При неограниченном совмещении компонентов наблюдали непрерывное изменение D_V . Наиболее заметные изменения происходят в концентрированных растворах и области средних концентраций. На зависимостях D_V от массовой доли растворителя ϕ_1 наблюдается размытый максимум, положение которого смещено в область разбавленных растворов. Отметим, что подобное поведение указанных зависимостей характерно и для других систем полимер–низкомолекулярный компонент [13]. Закономерное падение значений D_V растворителей в ряду ДМК > ДЭК > ЭК как для НЦ-1, так и для НЦ-2 связано с особенностями строения молекул и ММ. Значения D_V растворителей в этом ряду на порядок выше для систем на основе НЦ-1 по сравнению с НЦ-2 (рис. 3). Более низкие значения D_V изученных растворителей в НЦ-2, как и при фазовом распаде компонентов, можно объяснить наличием сильного межмолекулярного взаимодействия в молекулах высокоазотного НЦ.

В случае ограниченной совместимости растворителей с НЦ-2 зависимость D_V от ϕ_1 в значительной мере определяется влиянием вклада термодинамической поправки, роль которой вблизи границы двухфазной области становится доминирующей [8, 14]. Вследствие этого по мере приближения к критическим точкам термодинамическая поправка начинает существенно влиять на D_V и относительный коэффициент диффузии

D_1 . Это связано с тем, что $\partial\mu_1/\partial\phi_1 \rightarrow 0$, а $D_V(D_1)$ интенсивно уменьшается. На границе критической области

$$D_{V, \text{кр}} = D_{1, \text{кр}} = 0 [8].$$

Таким образом, полученные результаты позволяют расширить существующие представления о термодинамической устойчивости систем на основе НЦ с различным содержанием азота и рядом труднолетучих растворителей в широком диапазоне температур, включая отрицательную область.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А., Шильникова Н.И., Сопин В.Ф., Марченко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 246.
2. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Шапаева Н.В., Смирнов В.С., Кузаев А.И., Батулин С.М., Калмыков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 658.
3. Balojan B., Lotmentsev Yu.M. // Proc. 27 Int. Conf. "Energetic Materials, Technology, Manuturing and Processing". Karlsruhe, Germany, 1996. P. 124.
4. Шао Цзынь. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ, 1998.
5. Михайлов Ю.М. Физикохимия флегматизированных порохов. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2001.
6. Чалых А.Е., Попова Е.Д., Попов А.Н., Хейкер Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2609.
7. Фиошина М.А., Русин Д.Л. Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив. М.: РХТУ, 2001.
8. Чалых А.Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
9. Головин В.А., Лотменцев Ю.М., Шнеерсон Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2351.
10. Lotmentsev Yu.M., Phan Duc Nhan, Pleshakov D.V., Kondakova N.N., Ilicheva N.N., Ermakov E.S. // Proc. 36 Int. Conf. of ICT and 32 Int. Pyrotechnics Seminar "Energetic Materials—Performance and Safety". Karlsruhe, Germany, 2005.
11. Тагер А.А., Шильникова Н.И., Сопин В.Ф., Марченко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 699.
12. Гордон А.Дж., Форд Р.А. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
13. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1967.
14. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.

Interdiffusion and Phase Equilibrium in Systems Based on Cellulose Nitrates and Low-Volatile Solvents

Yu. M. Mikhailov, L. V. Ganina, N. V. Shapaeva, and E. N. Makarova

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

e-mail: ganina@icp.ac.ru

Abstract—Phase equilibrium and interdiffusion in systems based on cellulose nitrates with different contents of nitrogen and several organic solvents, such as ethyl carbitol, dimethyl carbonate, and diethyl carbonate, have been studied. Cellulose nitrate containing 12.2 wt % nitrogen forms homogeneous systems with all studied solvents over the entire composition range. Systems based on cellulose nitrate with a high content of nitrogen (13.2 wt %) possess limited compatibility with the solvents. Phase diagrams constructed for these systems testify to the fact that the region of homogeneous solutions widens with a decrease in temperature. For the system composed of cellulose nitrate containing 13.2 wt % nitrogen and ethyl carbitol, the lower critical mixing temperature is -10°C . The presence of water in ethyl carbitol causes widening of the region of unstable solutions and leads to a reduction in the lower critical mixing temperature.

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 10, с. 1749–1757

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.551

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОГРАНИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В РАМКАХ МОДЕЛИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

© 2008 г. А. В. Орлов, С. Г. Киселева, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 14.05.2007 г.

Принята в печать 05.03.2008 г.

Рассмотрены особенности окислительной полимеризации анилина в гетерофазных условиях на поверхности твердых и жидких субстратов. Показано, что кинетика и строение продуктов гетерофазного синтеза существенно отличаются по своим характеристикам от тех же характеристик процесса, идущего в объеме реакционного раствора. Установлено, что образование полианилинового слоя на межфазной поверхности может быть вызвано протеканием двух независимых реакций – пограничной и адсорбционной полимеризации, и лишь первая ответственна за образование полимерного покрытия, обладающего упорядоченной структурой. Предложен механизм пограничной полимеризации в рамках модели двойного электрического слоя, который в большей степени соответствует экспериментальным данным.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе полимеров с системой сопряженных двойных связей вызывают большой интерес [1–8]. Особое внимание привлекают композиты на основе полианилина, синтез которых осуществляется *in situ* в ходе окислительной полимеризации анилина [9–14].

Впервые особенности полимеризации анилина на межфазной поверхности изучены в работах MacDiarmid [15, 16], Gregory [17], Wei [18, 19]. Реакция окислительной полимеризации анилина на поверхности различных субстратов имеет ряд особенностей по сравнению с процессом, протекающим в объеме реакционного раствора. Ранее в наших работах [12, 13] было показано, что рост полианилиновой пленки на межфазной поверхности кинетически и химически отличается от про-

цессов, одновременно идущих в реакционном растворе.

В данной работе рассматриваются кинетические особенности полимеризации анилина на поверхности твердых и жидких субстратов, приводится модель роста полианилиновой пленки в двойном электрическом слое, обсуждается зависимость структуры и свойств полианилина от природы поверхности субстрата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин (х.ч.) дважды перегоняли при остаточном давлении 1.33 кПа и температуре 323 К. Персульфат аммония (х.ч.) очищали перекристаллизацией по методике [20]. Соляную кислоту (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки. Гексан (х.ч.) очищали фракционной перегонкой при атмосферном давлении. Субстраты (поливинилтриметилсилан, оксид алюминия, оксид кремния) перед использованием промывали метанолом,

E-mail: avorlov@ips.ac.ru (Орлов Андрей Васильевич).

1 М соляной кислотой, дистиллированной водой и сушили под вакуумом до постоянной массы. Водные растворы готовили с использованием бидистиллированной воды.

Исследования кинетических особенностей полимеризации анилина в объеме реакционного раствора и на межфазной поверхности проводили по методикам [12, 21].

Морфологию пленок изучали методом растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSVU3 фирмы "Jeol" (Япония). Предварительно напыляли электропроводящий слой углерода $d = 100 \text{ \AA}$ методом термовакуумного распыления графита.

ИК-Фурье спектры регистрировали на спектрометре IFS-113v фирмы "Bruker". Спектры МНПВО снимали с использованием приставки ATR с призмой 45° из KRS-5.

Газопроницаемость композиционных пленок исследовали дифференциальным методом проницаемости с газохроматографическим окончанием при парциальных давлениях газов 1 атм и комнатной температуре [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных по исследованию окислительной полимеризации анилина в присутствии дополнительно внесенных в реакционную среду твердых субстратов [12] позволяет сделать следующие выводы: в присутствии большинства субстратов значительно увеличивается скорость окислительной полимеризации; в ходе синтеза на поверхности субстратов как пленочных, так и тонкодисперсных, образуется полианилиновое покрытие; структура полимера (конформация цепей, морфология) в значительной мере определяется структурой и химической природой поверхности субстрата; свойства полианилиновых покрытий, полученных *in situ*, существенно отличаются от свойств пленок полианилина, формируемых другими способами.

Для объяснения этих и ряда других фактов ранее была привлечена модель адсорбционной полимеризации анилина [22, 23]. Суть ее заключается в том, что образующийся в объеме реакционного раствора полианилин или олигомерные интермедиаты на ранних стадиях адсорбируются

поверхностью субстрата. Процесс осаждения сравнивается с "дождем" [23]. Различные скорости реакции и структуру покрытий, полученных на полярных и неполярных субстратах, объясняли разным сродством полимера и(или) мономера к подложке.

Однако трудно представить, чтобы полярные мономер или полимер (оба являются солями) имели лучшее сродство к неполярной поверхности (ПС, поливинилтриметилсилан), чем к полярной (стекло), что неоднократно наблюдалось. Кроме того, конформация макромолекул изменяется по мере роста цепи, и если он происходит в объеме реакционного раствора, то каким образом на это может повлиять природа поверхности субстрата?

Детальный анализ кинетики окислительной полимеризации анилина [12] показал, что рост полианилиновой пленки на поверхности неполярного поливинилтриметилсилана как кинетически, так и химически практически не зависит от одновременно идущей с ним реакции в объеме раствора.

На рис. 1 представлены кинетические кривые, характеризующие выход полианилина, образующегося в объеме (кривая 1) и на поверхности пленки поливинилтриметилсилана (кривая 2). Если кривая 1 имеет типичную S-образную форму, то на кривой 2 выделяются три участка (A, B, C), причем полимеризация на участке A протекает в отсутствие полимера в объеме реакционного раствора. Относительная скорость полимеризации на этом участке выше, чем в объеме раствора. Следующий участок B на кривой 2 совпадает с появлением полимера в реакционном объеме. Скорость полимеризации на указанном участке ниже, и именно он является следствием адсорбционной полимеризации. Участок C на обеих кривых соответствует началу процесса гидролитической деградации полимера [12].

Такие различия кинетических кривых особенно заметны при низкой концентрации мономера (0.02 моль/л), тогда как при концентрации 0.2 моль/л, чаще всего используемой в цитируемых выше работах, кривые 1 и 2 практически неразличимы. Высокая скорость реакции нивелирует разницу кинетических кривых образования полианилина в объеме раствора и на поверхности

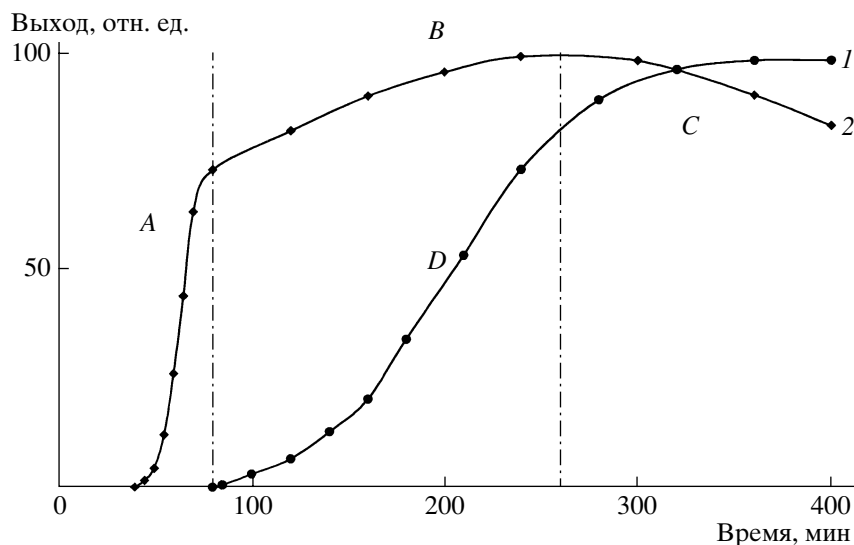


Рис. 1. Зависимость выхода полианилина от времени при полимеризации в объеме реакционного раствора (1) и на поверхности пленки поливинилтриметилсилана (2) [12]. [Анилин] = [персульфат аммония] = 0.02 моль/л, [HCl] = 0.1 моль/л, $T = 0^{\circ}\text{C}$. Пояснения в тексте.

субстрата, особенно если межфазная поверхность мала.

Когда полимеризация в объеме протекает еще с высокой скоростью, рост полианилинового покрытия на поливинилтриметилсилане уже завершается (участок C). Это позволяет предположить, что полианилиновое покрытие на поверхности поливинилтриметилсилана не является результатом адсорбции олигомерных или полимерных продуктов из раствора, а есть следствие прямой реакции полимеризации на межфазной поверхности. Реакция полимеризации непосредственно на межфазной поверхности была названа пограничной полимеризацией анилина [12, 14].

Полученное в результате пограничной полимеризации полианилиновое покрытие на поливинилтриметилсилане представляет собой плотную, однородную, адгезионно прочную тонкую пленку (до 1.0–1.5 мкм), повторяющую своей структурой поверхность подложки (рис. 2а), которая отличается от рыхлых структур полианилина из объема раствора (рис. 2б). Можно только заметить незначительные включения налипшего из раствора полимера.

По данным ИК-Фурье спектроскопии полианилин, образующийся на поверхности поливинилтриметилсилана, характеризуется значительно

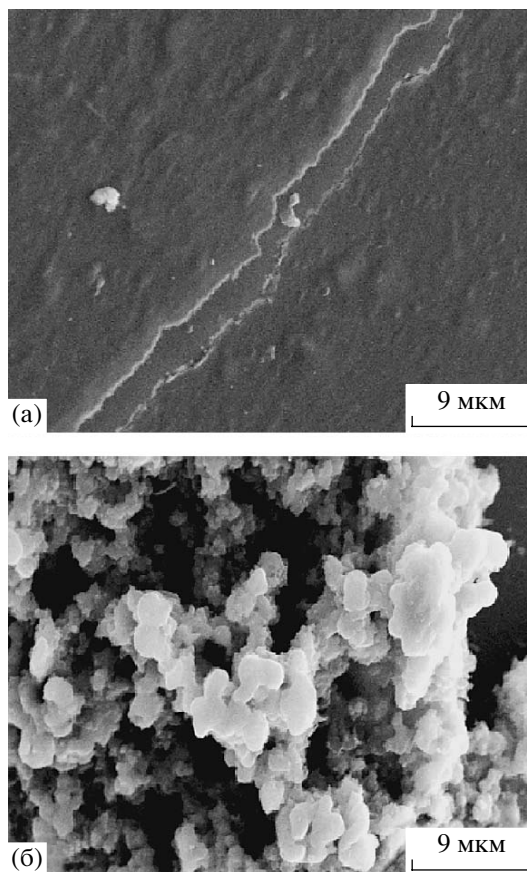


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности полианилинового покрытия на пленке поливинилтриметилсилана (а) и полимера, образующегося в объеме раствора (б).

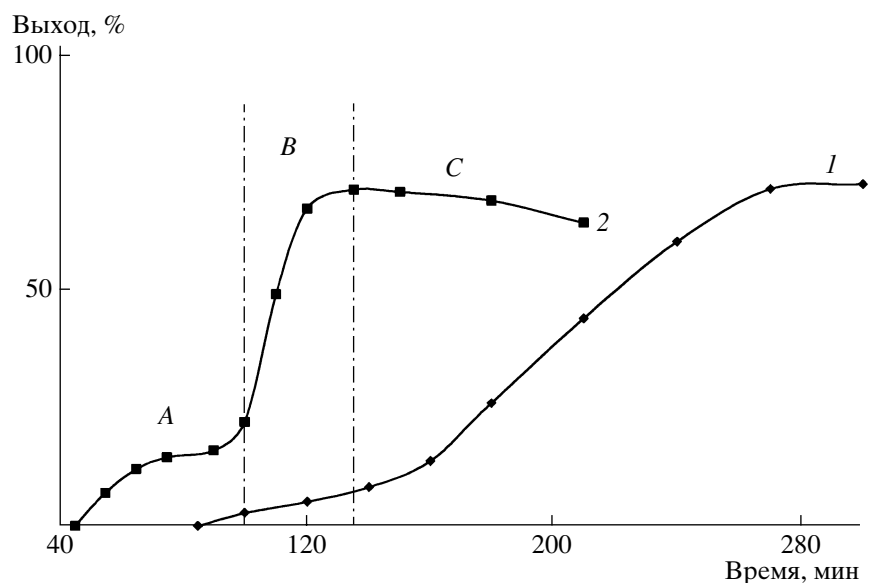


Рис. 3. Зависимость выхода полианилина от времени при проведении реакции в однофазной (1) и в двухфазной системе (2). Объемное соотношение вода : гексан равно пяти. [Анилин] = [персульфат аммония] = 0.02 моль/л, [HCl] = 0.1 моль/л, $T = 0^{\circ}\text{C}$. Пояснения в тексте.

меньшим содержанием дефектных групп по сравнению с образцами, полученными в объеме реакционного раствора. Полимер имеет поляронную структуру, характерную для допированного состояния. Интересно отметить, что по данным работы [24] такое состояние полианилина наблюдается в 3–4 М растворах кислот, тогда как в данном случае концентрация HCl не превышала 0.1 моль/л.

Неожиданной оказалась и высокая смачиваемость полианилинового покрытия большинством растворителей, в том числе и водой, как в допированном состоянии, так и в отсутствие допанта. Пленки же полианилина, полученные отливанием из раствора, гидрофильны в допированном состоянии и гидрофобны, когда они допанта не содержат.

Газоразделительные свойства композиционной пленки на основе полианилина и подложки поливинилтриметилсилана [14] принципиально отличны от свойств пленок полианилина, полученных из растворов в N-метилпирролидоне [25–27]. Наибольшая селективность к большинству газовых пар была достигнута для композиционных пленок после удаления допанта (дедопирования). Передопирование, приводящее к уникальным показателям селективности разделения O_2/N_2 для пленок полианилина, отлитых из рас-

творя, в данном случае, наоборот, снижало ее почти до значений, характерных для исходных образцов. Следует отметить, что пленка, полученная полимеризацией на стекле, почти всегда отслаивалась в циклах допирование–дедопирования, тогда как пленка на поливинилтриметилсилане прочно держалась в тех же условиях.

Таким образом, из приведенных выше экспериментальных данных очевидно, что полимеризация анилина на межфазной поверхности субстрат–раствор протекает с большей скоростью по сравнению с полимеризацией в объеме реакционного раствора, а образующийся на поверхности полимер имеет более упорядоченную структуру.

Представлялось интересным выяснить, будут ли выполняться закономерности, наблюдаемые для полимеризации анилина на границе раздела фаз твердый субстрат/жидкость, в случае полимеризации на границе двух несмешивающихся жидкостей. Для этой цели были проведены исследования окислительной полимеризации анилина в двухфазной системе вода–гексан.

На кинетической кривой полимеризации рис. 3 (кривая 1), как и в предыдущем случае, прослеживаются три участка (A, B, C). Здесь находит отражение уже суммарный процесс – и в объеме раствора и на межфазной поверхности. Выход поли-

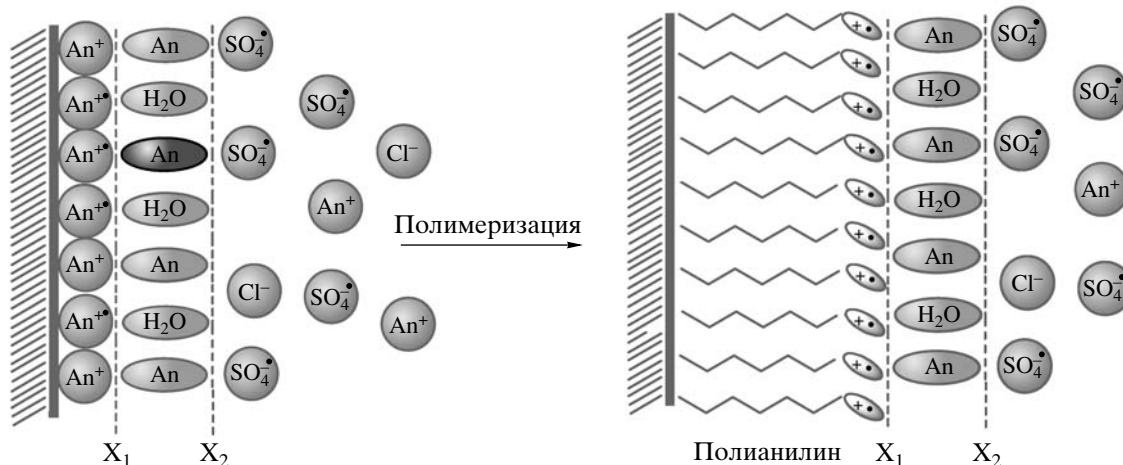


Рис. 4. Схематическое представление двойного электрического слоя на поверхности субстрата.

анилина от времени на участке *A* довольно быстро запределивается, составляя не более 15–20% от теоретического. Затем скорость реакции опять нарастает (участок *B*) и конечный выход полимера достигает 70% от теоретического. Замедление процесса на участке *A* по времени совпадает с появлением полианилина в объеме раствора (ср. рис. 1 и 3).

Как и в случае с поливинилтриметилсиланом в двухфазной системе вода–гексан участок *A* кинетической кривой соответствует пограничной полимеризации анилина, а участок *B* – полимеризации в объеме реакционного раствора и адсорбционной полимеризации.

Объяснение, почему реакция пограничной полимеризации тормозится с началом образования полианилина в объеме раствора, может быть следующим.

При наличии в реакционной системе межфазной поверхности на ней происходит координация мономера или активных частиц (катион-радикалов). Их концентрация и химическая активность выше, чем в объеме раствора. Как следствие, скорость окисления возрастает, уменьшается индукционный период. На поверхности идет цепной рост полианилина.

Однако со временем начинается реакция окисления мономера и в объеме раствора. Его концентрация постепенно уменьшается. С появлением в системе полианилина она резко падает за счет автокатализа, вследствие чего доступ мономера к межфазной поверхности ограничивается,

и реакция пограничной полимеризации прекращается. Таким образом, именно концентрация мономера, а не олигомеров, определяет скорость пограничной полимеризации.

Для объяснения механизма пограничной полимеризации анилина предлагается модель полимеризации в двойном электрическом слое. На поверхности субстрата (поливинилтриметилсилан, гексан) происходит специфическая ионная адсорбция катионов и катион-радикалов, так как из растворов электролита предпочтительно адсорбируются большие органические ионы. В результате формируется положительно заряженный поверхностный слой. Противоионы (Cl^- , SO_4^{2-} , SO_4^-) за счет кулоновских сил формируют отрицательно заряженный слой. На границе раздела фаз образуется двойной электрический слой, состоящий из пространственно разделенных зарядов противоположного знака (рис. 4). При этом адсорбированные на поверхности катионы или катион-радикалы анилина закреплены неподвижно, тогда как противоположные им по заряду ионы формируют подвижную, диффузную часть двойного электрического слоя.

Границей диффузной части является внешняя плоскость Гельмгольца X_2 , до которой могут дойти электрические центры ионов, участвующих в тепловом движении. Между плоскостью X_2 и электрическим центром специфически адсорбированных катионов – внутренней плоскостью Гельмгольца (X_1), располагается плотный слой с диэлектрической проницаемостью меньшей, чем

в объеме раствора (дипольный слой двойного электрического слоя), образованный ориентированными диполями растворителя и незаряженного мономера. Между этими слоями и раствором может происходить обмен ионов и нейтральных молекул.

Взаимодействие катион-радикалов между собой с их постоянной подпиткой из внешних слоев, где идет окисление катионов и нейтральных молекул окисными анионами, ведет к росту макромолекул полианилина на межфазной поверхности. Снижение диэлектрической проницаемости среды в двойном электрическом слое и разрушение сольватных оболочек ионов уменьшают энергию активации реакции.

Растущие макромолекулы жестко закреплены и ориентированы на поверхности субстрата в двойном электрическом слое, что способствует образованию полимерных структур с вынужденной стержнеобразной конформацией в противоположность статистическому клубку, формирующемуся в объеме реакционного раствора.

Трудно сказать, идет ли образование “полимерных щеток” или слоистых структур по примеру интеркалляционной полимеризации, но в любом случае это приводит к значительному росту электропроводности, изменению морфологии и ряда других параметров (угол смачивания, селективность газоразделения и т.д.). Важно отметить, что критерием отнесения реакции к пограничной или адсорбционной полимеризации служит не ММ адсорбируемых частиц (низкомолекулярные или полимерные), а место первоначального акта цепного роста – в растворе или на поверхности. К адсорбционной полимеризации следует также отнести адсорбцию низкомолекулярных фрагментов, образующихся в растворе, и их дальнейшее взаимодействие на поверхности.

Движущей силой адсорбционной полимеризации является осаждение низкомолекулярных интермедиатов из раствора за счет стремления образующегося коллоидного раствора к снижению избытка поверхностной энергии с последующей адсорбцией и агрегацией полимерных заготовок на межфазной поверхности. Она проявляется в начале реакции, когда концентрация тримеров, тетрамеров и других низкомолекулярных интермедиатов достигает пика, а в реакционном рас-

творе создается термодинамически неустойчивая коллоидная система.

Причиной пограничной полимеризации можно считать “пограничный катализ” межфазной поверхностью, если под ним понимать координацию и ориентирование активных мономерных ионов на поверхности, уменьшение энергии активации реакции и регулирование конформации макромолекул за счет специфической структуры двойного электрического слоя. Условием ее протекания является наличие мономера или продуктов его первичного окисления в реакционной среде, и реакция завершается по мере их исчерпания.

Знание структуры двойного электрического слоя на поверхности различных субстратов очень важно, поскольку он определяет концентрацию и распределение компонентов реакционного раствора на границе субстрат–раствор, а это влияет на скорость реакции полимеризации и строение полианилина.

При изменении химической структуры поверхности субстрата (поливинилтриметилсилан, SiO_2 , Al_2O_3) меняется и структура двойного электрического слоя. Наблюдается либо его инверсия, и тогда активные частицы мономера оказываются во внешнем подвижном диффузном слое, либо не происходит их заметного концентрирования на поверхности субстрата в двойном электрическом слое. В первом случае реакция пограничной полимеризации не приводит к полимерам с упорядоченной стержнеобразной конформацией цепей, а само полианилиновое покрытие имеет плохую адгезию к подложке, а во втором наблюдается адсорбционная полимеризация.

Например, гидроксид кремния обладает ярко выраженными кислотными свойствами и поэтому в широкой области рН (выше изоэлектрической точки, равной 2.0) его поверхность заряжена отрицательно [28]. Молекулы мономера An^+ находятся во внешнем диффузном слое. Оксид алюминия амфотерен и в кислой среде заряжается положительно. В этом случае катионы и катион-радикалы мономера будут либо конкурировать с ионами гидроксония, либо находиться во внешней сфере двойного электрического слоя. И в том, и в другом случае растущая макромолекула не закреплена на поверхности субстрата. Это возможное объяснение тому факту, что адгезия полярного полианилина к стеклу хуже, чем к неполярно-

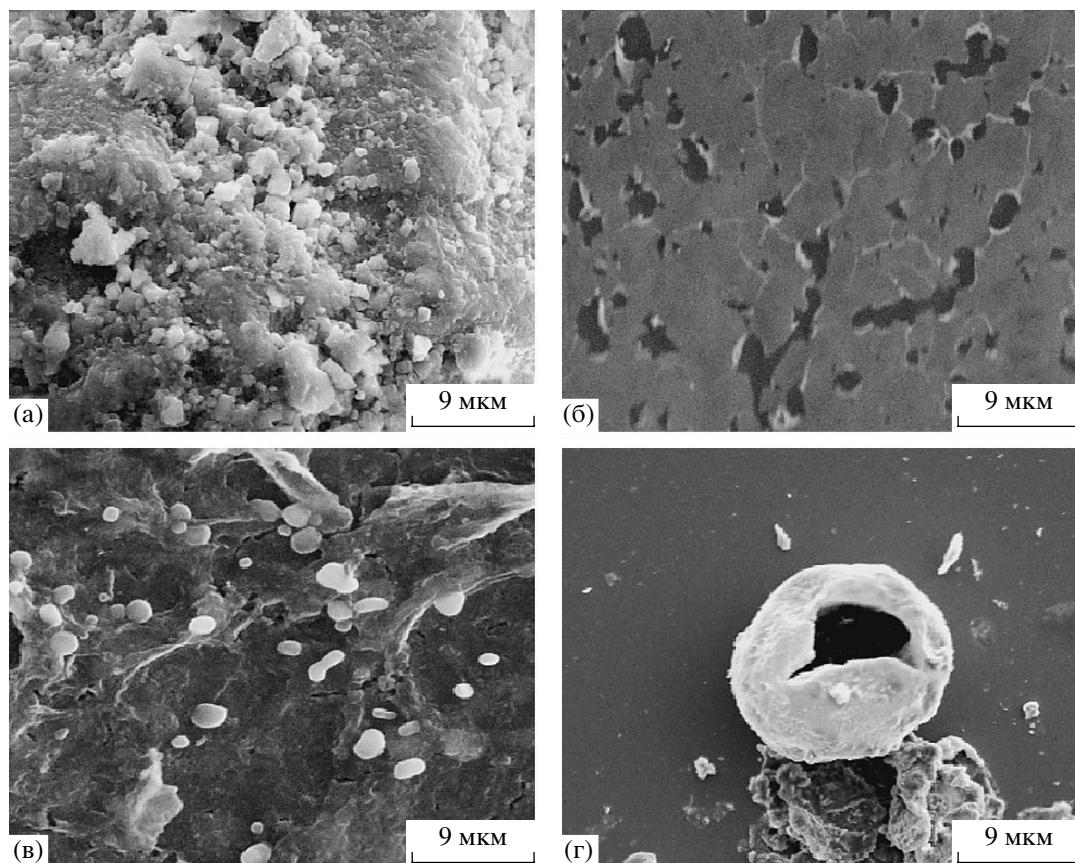


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение поверхности полианилинового покрытия на Al_2O_3 (а), пленки (б) и микрокапсул полианилина (в), образующихся в гетерофазных условиях при концентрации мономера 0.02 моль/л, и полианилиновой капсулы (г), сформированной при концентрации мономера 0.2 моль/л.

му субстрату – поливинилтриметилсилану. Обработка поверхности стекла алкилхлорсиланами приводит к изменению структуры двойного электрического слоя, соответствующему повышению скорости реакции на межфазной поверхности и увеличению адгезии полианилинового покрытия [16].

Структура двойного электрического слоя межфазной поверхности влияет на морфологию полианилинового покрытия. Так, на поверхности поливинилтриметилсилана покрытие существует в виде однородной пленки равной толщины (рис. 2а), а на Al_2O_3 (рис. 5а) в виде неоднородных наростов глобулярной структуры.

Концепция пограничной полимеризации в рамках модели двойного электрического слоя оказалась особенно плодотворна применительно к гетерофазному процессу, протекающему в среде двух несмешивающихся жидкостей. В данном

случае объяснить повышение скорости реакции и образование пленок полианилина регулярной структуры матричным эффектом уже невозможно. Межфазная поверхность, кроме того, что каталитически инертна, является эквипотенциальной, т.е. энергетически выровненной. Это в свою очередь должно приводить к максимальному ослаблению матричного эффекта, тогда как образование двойного электрического слоя в такой гетерофазной системе вполне реально. Наличие дальнего порядка в двойном электрическом слое обеспечивает ориентацию растущих полианилиновых цепей независимо от агрегатного состояния межфазной поверхности.

В зависимости от концентрации исходных реагентов при полимеризации в этих гетерофазных условиях происходит либо капсулирование жидкости, либо формирование тонких пленок полианилина. При низкой концентрации анилина (0.02 моль/л) на межфазной поверхности образу-

ются тонкая пленка толщиной 0.1 мкм (рис. 5б) и микрокапсулы диаметром 0.5–1.5 мкм (рис. 5в). При повышении концентрации до 0.2 моль/л полианилиновое покрытие удерживает растворитель внутри капсул уже размером до 20–30 мкм (рис. 5г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование полианилинового слоя на межфазной поверхности в ходе реакции окислительной полимеризации вызвано протеканием двух различных процессов – пограничной и адсорбционной полимеризации.

Условием пограничной полимеризации является образование двойного электрического слоя, структура которого определяется природой субстрата (жидкого или твердого) и составом реакционного раствора. В свою очередь, строение двойного электрического слоя оказывает влияние на кинетические особенности пограничной полимеризации, структуру и свойства полианилинового покрытия.

Высокая степень координации и ориентации мономера в плотном слое двойного электрического слоя приводит к получению полимера стереорегулярной структуры в отличие от статистических клубков, образующихся в объеме раствора [21], что опосредованно влияет на морфологию, электропроводность, газопроницаемость и другие характеристики полианилина.

Адсорбционная полимеризация, являющаяся следствием образования термодинамически неустойчивой коллоидной системы, обусловлена присутствием в реакционном растворе низкомолекулярных олигомеров анилина. Она, если и может определять морфологию полимерного покрытия, то никак не конформацию полианилиновых цепей.

Механизм пограничной полимеризации анилина в рамках модели двойного электрического слоя наиболее адекватно описывает процесс формирования полианилинового слоя на поверхности субстратов различной природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malinauskas A. // Polymer. 2001. V. 42. № 9. P. 3957.
2. Dyun S.W., Im S.S. // Polymer. 1998. V. 39. № 2. P. 485.
3. Cai Z., Martin Ch.R. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 11. P. 4138.
4. Brumlik Ch.J., Martin Ch.R. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 8. P. 3174.
5. Delvaux M., Duchet J., Stavaux P.-Y., Legras R., Demoustier-Champagne S. // Synth. Met. 2000. V. 113. № 3. P. 275.
6. Wu Q., Xue Z., Oi Z. // Polymer. 2000. V. 41. № 6. P. 2029.
7. Kryszewski M. // Synth. Met. 2000. V. 109. № 1–3. P. 47.
8. Chan H.S.O., Gan L.M., Zhang L.H., Chew C.H. // Mater. Chem. Phys. 1995. V. 40. № 2. P. 94.
9. Avlyanov J.K., Yosefowicz J.Y., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1995. V. 73. № 3. P. 205.
10. Martin Ch.R. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 8. P. 1739.
11. Sapurina I., Osadchev A.Yu., Volchek B.Z., Trchova M., Riede A., Stejskal J. // Synth. Met. 2002. № 1. P. 29.
12. Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089.
13. Орлов А.В., Юрченко О.Ю., Киселева С.Г., Разуваева В.С., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 890.
14. Orlov A.V., Kiseleva S.G., Karpacheva G.P., Teplyakov V.V., Syrsova D.A., Starannikova L.E., Lebedeva T.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 5. P. 1379.
15. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1989. V. 88. P. 317.
16. Wang P.-C., Huang Z., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1999. V. 101. № 1–3. P. 852.
17. Tzou K., Gregory R.V. // Synth. Met. 1992. V. 47. № 3. P. 267.
18. Wei Y., Tang X., Sun Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 7. P. 2385.
19. Wei Y., Sun Y., Tang X. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 12. P. 4878.
20. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
21. Киселева С.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2003.
22. Manohar S.K., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Synth. Met. 1991. V. 41–43. P. 711.
23. Huang Z., Wang P.-C., Feng J., MacDiarmid A.G., Xia Y., Whitesides G.M. // Synth. Met. 1997. V. 85. № 1–3. P. 1375.

24. Chiang J.-C., MacDiarmid A.G. // *Synth. Met.* 1986. V. 13. № 1. P. 193.
25. Anderson M.R., Mattes B.R., Reiss H., Kaner R.B. // *Science*. 1991. V. 252. P. 1412.
26. Mattes B.R., Anderson M.R., Konkin J.A., Reiss H., Kaner R.B. // *Synth. Met.* 1993. V. 55–57. № 1–3. P. 3655.
27. Kuwabata S., Martin C.R. // *J. Membr. Sci.* 1994. V. 91. № 1. P. 1
28. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М.: Химия, 1982.

Borderline Polymerization of Aniline: Interpretation in the Context of the Electrical Double Layer Model

A. V. Orlov, S. G. Kiseleva, and G. P. Karpacheva

*Torchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: avorlov@mail.ru*

Abstract—The oxidative polymerization of aniline has been studied under heterophase conditions on the surface of solid and liquid substrates. It has been shown that the kinetic features and the structure of the products of heterophase synthesis differ appreciably from the corresponding characteristics of the process occurring in the bulk of the reaction solution. Formation of the polyaniline layer at the interface may be attributed to two independent reactions, namely, borderline and adsorption polymerizations. Only the first process is responsible for formation the ordered polymer coating. In the context of the electrical double layer model, the mechanism of the borderline polymerization best corresponds to the experimental data.

УДК 541(64+128):539.2

ВЛИЯНИЕ СОПОЛИМЕРОВ РАЗВЕТВЛЕННОГО СТРОЕНИЯ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ММА, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2008 г. С. В. Курмаз, И. С. Кочнева, Е. О. Перепелицина, М. Л. Бубнова, В. В. Ожиганов

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 20.09.2007 г.

Принята в печать 27.02.2008 г.

Показано, что радикальная полимеризация ММА в присутствии разветвленных ПММА различного состава и строения носит трехмерный характер. Разветвленные ПММА, содержащие реакционно-способные связи С=С, выступают в роли слабых сшивающих агентов; образующиеся в их присутствии полимеры представляют собой редко сшитые макромолекулярные структуры. Кинетика полимеризации ММА в присутствии разветвленных ПММА, а также структура и свойства образующихся полимеров определяются содержанием в исходной мономер-полимерной смеси разветвленных ПММА, их строением и физико-химическими характеристиками.

ВВЕДЕНИЕ

Современные полимерные материалы часто содержат полимеры разветвленного строения в качестве модифицирующих или функциональных добавок [1]. Наиболее востребованы разветвленные полимеры на основе мультифункциональных метакрилатов и стиролов, которые содержат реакционноспособные связи С=С и могут отверждаться с образованием сетчатых макромолекулярных структур. Полимеры с разветвленной структурой зарекомендовали себя как эффективные модификаторы понижения вязкости исходных композиций, предназначенных для фотоотверждения с целью получения тонкослойных покрытий. Обнаружено, что в их присутствии уменьшается ингибирующее действие кислорода воздуха на процессы фотоотверждения; эти полимеры понижают уровень внутренних напряжений в полимерных покрытиях.

Разветвленные полимеры могут быть весьма перспективными для решения проблемы замедления фотохимических превращений фотохром-

ных соединений в стеклообразных полимерных средах [2]. Введение в жесткую полимерную матрицу разветвленных полимеров, способных сорбировать “гостевые” молекулы, в частности молекулы фотохромных веществ, с образованием соответствующих наноконтейнеров [3], равномерно распределенных в объеме полимерной матрицы, позволяет создать в ней наноразмерные очаги с повышенной молекулярной подвижностью, в которых иммобилизованы молекулы фотохрома. Для этих целей могут быть использованы разветвленные ПММА (ПММА*), синтезированные трехмерной радикальной сополимеризацией ММА с диметакрилатами различного строения в присутствии агента передачи цепи [4]. Об уровне молекулярной подвижности макромолекул ПММА* судили по температуре стеклования, которая зависит от содержания в полимере звеньев разветвляющего агента, передатчика цепи, а также их строения и химической природы [5]. По сравнению с линейным ПММА величина T_c в зависимости от строения ПММА* может понижаться более чем на 40°C.

Другое важное условие применения ПММА* для локальной модификации стеклообразного полимера – отсутствие его отрицательного влияния на структурно-физические и оптические свойства исходного полимера. Однако вопрос о

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-33018) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 8).

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru (Курмаз Светлана Викторовна).

Таблица 1. Физико-химические характеристики ПММА*, использованных в качестве добавок при полимеризации ММА

Сополимер	Состав	$M_n \times 10^{-3}$	[C=C], моль/кг	T_c^*	$[\eta]$, дл/г	A^{**}
ММА–ДМЭГ–ДТ	100 : 2 : 2	3.7	1.80	98	0.071	0.0077
	100 : 15 : 15	4.5	0.69	66	0.094	0.0070
	100 : 21 : 21	7.2	0.52	67	0.115	0.0063
ММА–ДМТЭГ–ДТ	100 : 12 : 12	1.4	1.50	60	0.041	0.0040

* Измерена методом ДСК [5].

** Тангенс угла наклона зависимости $\eta_{уд}/c = f(c)$.

влиянии ПММА* на процесс полимеризации ММА, структуру и свойства образующихся полимеров оставался неизученным.

Цель настоящей работы – исследование влияния ПММА* различного состава и строения на кинетику полимеризации ММА в массе, а также структуру и свойства (физико-механические, термомеханические, диффузионно-сорбционные) образующихся полимеров. ПММА* синтезированы путем радикальной сополимеризации ММА с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ) и диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в толуоле в присутствии агента передачи цепи – 1-декантиола (ДТ) [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ММА (“Lancaster”) без дополнительной очистки и разветвленные сополимеры ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, 100 : 15 : 15, 100 : 21 : 21 и ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 мол. %, синтезированные по методу [6]. Основные физико-химические характеристики ПММА* определены в работах [4, 5] и представлены в табл. 1.

Методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 исследовали кинетику полимеризации ММА при $T = 60^\circ\text{C}$ в присутствии добавок ПММА* различного состава и строения, содержание которых варьировали от 0 до 40 мас. %. Инициатором служил ДАК. Методика подготовки образцов для исследования кинетики полимеризации состояла в приготовлении реакционной смеси, дозировке ее в стеклянные ампулы с последующим многократным вакуумированием и запаиванием. Конверсию связей C=C

и приведенную скорость полимеризации $w/[M]$ рассчитывали на ММА, удельная теплота полимеризации которого равна 58.82 кДж/моль.

Выполняли золь-гель-анализ полимеров ММА с различными добавками сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 и определяли содержание в них гель- и золь-фракций. Образцы полимеров экстрагировали кипящим бензолом в течение 10 ч при 80°C в аппарате Сокслета, затем сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Структуру полимеров, синтезированных в присутствии различных добавок ПММА*, исследовали методом диффузионно-сорбционного зондирования (в парах воды и бензола, отличающихся размерами молекул и степенью термодинамического сродства при атмосферном давлении и $T = 20^\circ\text{C}$). Механические свойства полимеров изучали в режиме одноосного сжатия при малых скоростях деформирования $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ с помощью высокоточного динамометра рычажного типа, предназначенного для мини-образцов (~0.1 г).

Термомеханические кривые ПММА и полимеров с добавками ПММА* получали с помощью установки УИП-62-М при скорости нагревания 2.5 град/мин и постоянной нагрузке σ , в том числе в дилатометрическом режиме ($\sigma \approx 0$). Кривые термического расширения полимеров, полученные в дилатометрическом режиме, использовали для корректировки величин кажущейся деформации ϵ' по формуле $(\epsilon)_\sigma = (\epsilon')_\sigma - (\epsilon)_\sigma = 0$. За величину T_c принимали температуру, соответствующую максимуму на дифференциальных кривых $d\epsilon/dT$. Интегральные кривые $\epsilon = f(T)$ дифференцировали и из полученных кривых $d\epsilon/dT$ для каждой на-

грузки определяли нижнюю T'_{c1} и верхнюю T'_{c2} границы α -перехода. Температуру, соответствующую максимуму кривых, принимали за величину T'_c , что отвечает точке перегиба на интегральных кривых. В том случае, если величины T'_{c1} , T'_{c2} и T'_c зависели от нагрузки, проводили экстраполяцию к нулевой нагрузке и определяли нижнюю (T_{c1}) и верхнюю (T_{c2}) границы α -перехода и температуру стеклования T_c . Если такой зависимости не наблюдалось, то за величины T_{c1} , T_{c2} и T_c принимали средние значения T'_{c1} , T'_{c2} и T'_c .

Для сорбционных, физико-механических и термомеханических измерений использовали цилиндрические образцы полимеров высотой ~ 5 и диаметром ~ 3 мм.

Для снятия остаточных напряжений ПММА отжигали при $T \sim 120^\circ\text{C}$. Поскольку свойства сетчатых полимеров зависят от конверсии связей $\text{C}=\text{C}$, исследовали образцы с близким уровнем остаточной ненасыщенности. Полимеры, полученные в присутствии ПММА*, подвергали процедуре отжига-дополимеризации в режиме ступенчатого подъема температуры от 70 до 120°C в вакууме с целью выравнивания в них конверсии связей $\text{C}=\text{C}$, которую определяли с помощью ИК-спектроскопии. Внутренним стандартом служила полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ с частотой 1725 см^{-1} . В качестве аналитической использовали полосу поглощения деформационных колебаний атома Н в группе $\text{C}=\text{CH}_2$ с частотой 812 см^{-1} . Конверсию связей $\text{C}=\text{C}$ (C , %) рассчитывали по формуле

$$C = (1 - [D_{812}/D_{1725}]_п / [D_{812}/D_{1725}]_м) \times 100,$$

где D_{812} – оптическая плотность полосы поглощения деформационных колебаний атомов Н в группе $\text{C}=\text{CH}_2$ в полимере и в мономере (ММА); D_{1725} – оптическая плотность полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в полимере и в мономере (ММА). После отжига-дополимеризации конверсия связей $\text{C}=\text{C}$ в исследованных полимерах составляла ~ 90 – 95% .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Физико-химические характеристики ПММА**

Использованные в работе разветвленные сополимеры отличаются своей архитектурой, степенью разветвления и имеют различную топологию. Так, сополимер ММА–ДМЭГ–ДТ состава $100 : 2 : 2$, по-видимому, является слабо разветвленным, характеризуется длинными межузловыми цепями, содержит мало концевых цепей и по свойствам близок к линейному ПММА. Сополимер ММА–ДМЭГ–ДТ состава $100 : 21 : 21$ является более разветвленным; в отличие от сополимера состава $100 : 2 : 2$ он содержит большое количество концевых цепей и имеет короткие межузловые цепи.

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики ПММА*. В ряду ПММА* на основе ДМЭГ сополимер с максимальным содержанием разветвителя имеет наибольшее значение M_n . С увеличением M_n от 3.7×10^3 до 7.2×10^3 количество остаточных связей $\text{C}=\text{C}$, определенных методом ИК-спектроскопии [4], в расчете на моль сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ понижается с 6.7 до 3.7. Таким образом, наиболее разветвленный сополимер ММА–ДМЭГ–ДТ состава $100 : 21 : 21$ имеет максимальный размер макромолекулы и содержит минимальное количество реакционноспособных связи $\text{C}=\text{C}$. Изменение величины T_c в ряду сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ коррелирует с ростом содержания в них звеньев разветвляющего агента ДМЭГ и передатчика цепи. С увеличением их концентрации в сополимере от 2 до 21 мол. % значение T_c уменьшается на $\sim 30^\circ\text{C}$. Замена разветвляющего агента ДМЭГ на ДМТЭГ существенно понижает величину M_n и соответственно размер макромолекулы. При этом сополимер ММА–ДМТЭГ–ДТ состава $100 : 12 : 12$ содержит ~ 2 непрореагировавших связей $\text{C}=\text{C}$ в расчете на моль. Следствием низкой M_n и высокой концентрации концевых цепей, по-видимому, являются низкие значения T_c и $[\eta]$ указанного сополимера. Слабая зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации полимера c в растворе, а также низкие значения характеристической вязкости по сравнению с линейным ПММА [4] подтверждают их разветвленную архитектуру.

Кинетика полимеризации ММА в присутствии ПММА различного состава и строения*

На рис. 1 представлена кинетика полимеризации ММА в отсутствие и в присутствии ПММА* различного состава и строения в координатах приведенная скорость полимеризации $w/[M]$ ($[M]$ – текущая концентрация мономера) как функция конверсии $C=C$ -связей ММА. Полимеризация ММА в отсутствие ПММА* сопровождается гелем-эффектом (рис. 1, кривые 1). Добавление ПММА* в реакционную смесь и увеличение его содержания приводят к понижению приведенной скорости полимеризации ММА, смещению начала гелем-эффекта и уменьшению его масштабов (рис. 1, кривые 2–6). Аналогичные кинетические эффекты наблюдаются при полимеризации ММА в присутствии мультифункциональных сомономеров, в частности диметакрилатов [1]. Это дает основание рассматривать ПММА*, содержащие реакционноспособные связи $C=C$, как сшивающие агенты. Полимеризация ММА в присутствии ПММА*, очевидно, протекает в режиме трехмерной радикальной сополимеризации. Наблюдаемый гелем-эффект связан с формированием сетчатой структуры [7]. Смещение гелем-эффекта в область малых конверсий с ростом содержания ПММА* в реакционной смеси свидетельствует об ускорении этого процесса.

При добавлении 20–40 мас. % сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 (рис. 1б, кривые 4–6) на кинетических кривых появляются два максимума, свидетельствующие о наличии двух типов микрореакторов, в которых протекает полимеризация. Их появление, вероятно, обусловлено микрофазовым разделением реакционной системы. При полимеризации ММА в присутствии сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (рис. 1а) на кинетических кривых также наблюдается второй максимум, однако при 40%-ной концентрации сополимера.

Из сравнения рис. 1а, 1б и рис. 1в видно, что при полимеризации ММА в присутствии сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 в целом выполняются те же закономерности, что и в случае ПММА* на основе ДМЭГ. Однако обращает на себя внимание отсутствие на кинетических кривых при том же содержании ПММА* в реакционной смеси второго максимума. Причи-

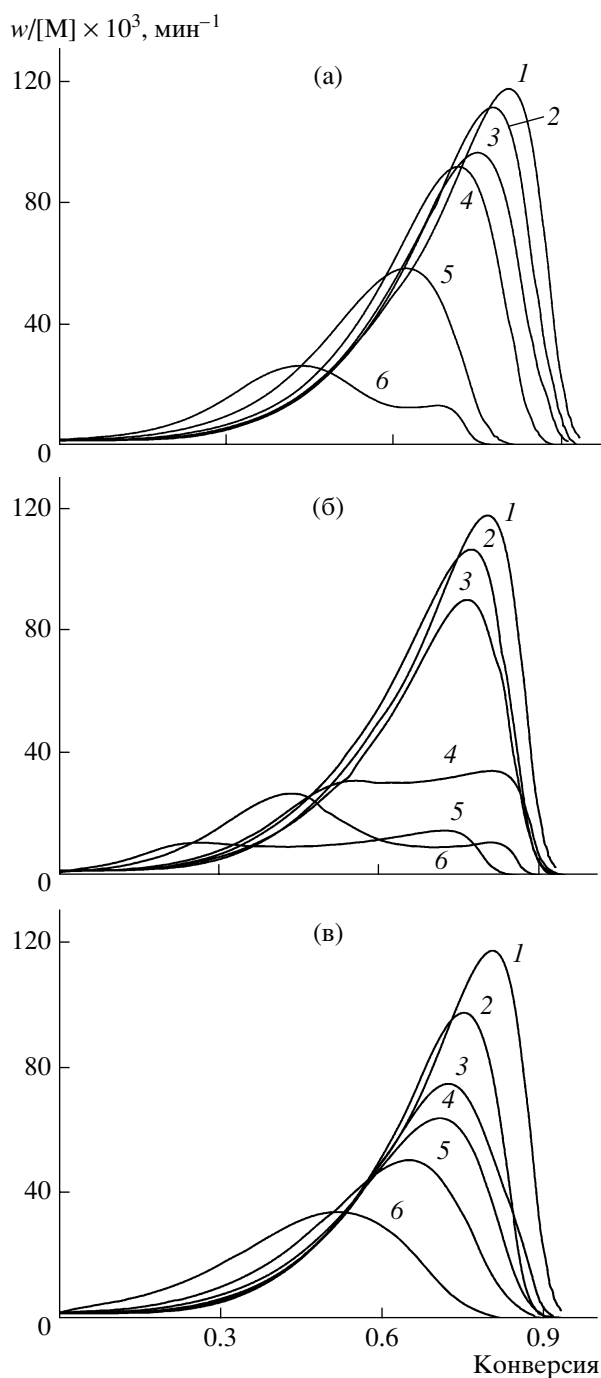


Рис. 1. Кинетика полимеризации ММА в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 мас. % (6) разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (а), 100 : 21 : 21 (б) и сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 (в). $T = 60^\circ\text{C}$, $[\text{ДАК}] = 0.2$ мас. %.

ной этого, по-видимому, являются различия в строении и физико-химических характеристиках сополимеров, полученных с использованием ДМЭГ и ДМТЭГ в качестве разветвляющих аген-

тов. Очевидно, при полимеризации ММА в присутствии сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ сохраняется высокая термодинамическая совместимость компонентов реакционной системы и не происходит микрофазового разделения.

Таким образом, радикальная полимеризация ММА в присутствии ПММА*, выступающих в роли сшивающих агентов, носит трехмерный характер. Кинетика полимеризации ММА определяется содержанием ПММА* в исходной мономер-полимерной смеси, а также его строением и физико-химическими характеристиками (размер макромолекулы, содержание реакционноспособных связей С=С и т.д.).

*Структура и свойства полимеров ММА, полученных в присутствии ПММА**

Сетчатая структура полимеров, полученных в присутствии ПММА*, подтверждена результатами золь-гель-анализа. Из приведенных ниже данных следует, что с ростом содержания сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 доля гель-фракции в полимере уменьшается.

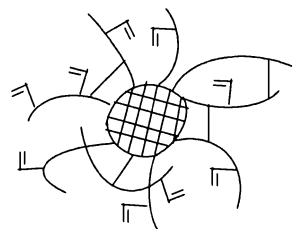
[ПММА*], мас. %	0	5	10	20	30	40
[Гель-фракция], %	0	97.4	93.9	84.5	77.5	66.7

Это обусловлено, вероятно, тем, что ПММА* представляют собой сложную полидисперсную систему, которая состоит из макромолекул различного состава и архитектуры – линейных, слабо- и гиперразветвленных с различным содержанием связей С=С [8]. В результате часть макромолекул ПММА* не участвует в реакции полимеризации ММА и фактически является нейтральной добавкой. С повышением содержания ПММА* в реакционной системе доля этой составляющей макромолекул ПММА* увеличивается; именно инертная часть макромолекул ПММА*, вероятно, и составляет в полимере золь-фракцию.

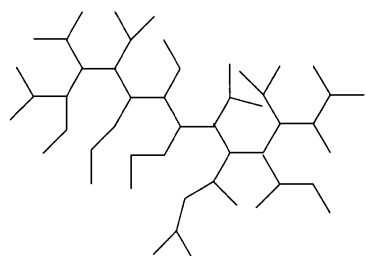
Полимеры ММА, полученные в присутствии ПММА* различного состава и строения, обладают, по-видимому, особой топологической структурой, не характерной для обычных сетчатых сополимеров, образующихся при трехмерной радикальной сополимеризации ММА с типичными мультифункциональными мономерами, например диметакрилатами. Главным топологическим элементом полимерной сетки являются макромолекулы

ПММА*, существенно отличающиеся по своей архитектуре от основной промежуточной частицы обычной трехмерной полимеризации – микрогеля, который представляет собой сетчатую структуру, состоящую из малых циклов [1, 7].

В отличие от микрогеля



макромолекулы ПММА* имеют особую топологическую структуру



которая характеризуется высокой концентрацией концевых цепей и узлов ветвления в периферическом слое и в сердцевине макромолекулы соответственно [1]. Использование ПММА* в качестве реакционноспособных олигомеров открывает новые перспективы в конструировании и макромолекулярном дизайне полимерных сеток с необычной топологической и морфологической структурой, отличной от той, что формируется при полимеризации обычных мультифункциональных мономеров [1, 7].

О структурно-физических особенностях полимеров, образующихся в присутствии ПММА* различного состава и строения, судили по их диффузионно-сорбционным, физико-механическим и термомеханическим свойствам. Заметим, что полимеры, синтезированные в присутствии ПММА*, визуально являются оптически прозрачными и однородными.

Диффузионно-сорбционные свойства полимеров ММА, полученных в присутствии ПММА*. Кинетика сорбции паров воды (нерастворитель) полимерами ММА, полученными в отсутствие и в присутствии сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ, в координатах уравнения Фика представлена на рис. 2. Известно, что в случае воды диффузионно-

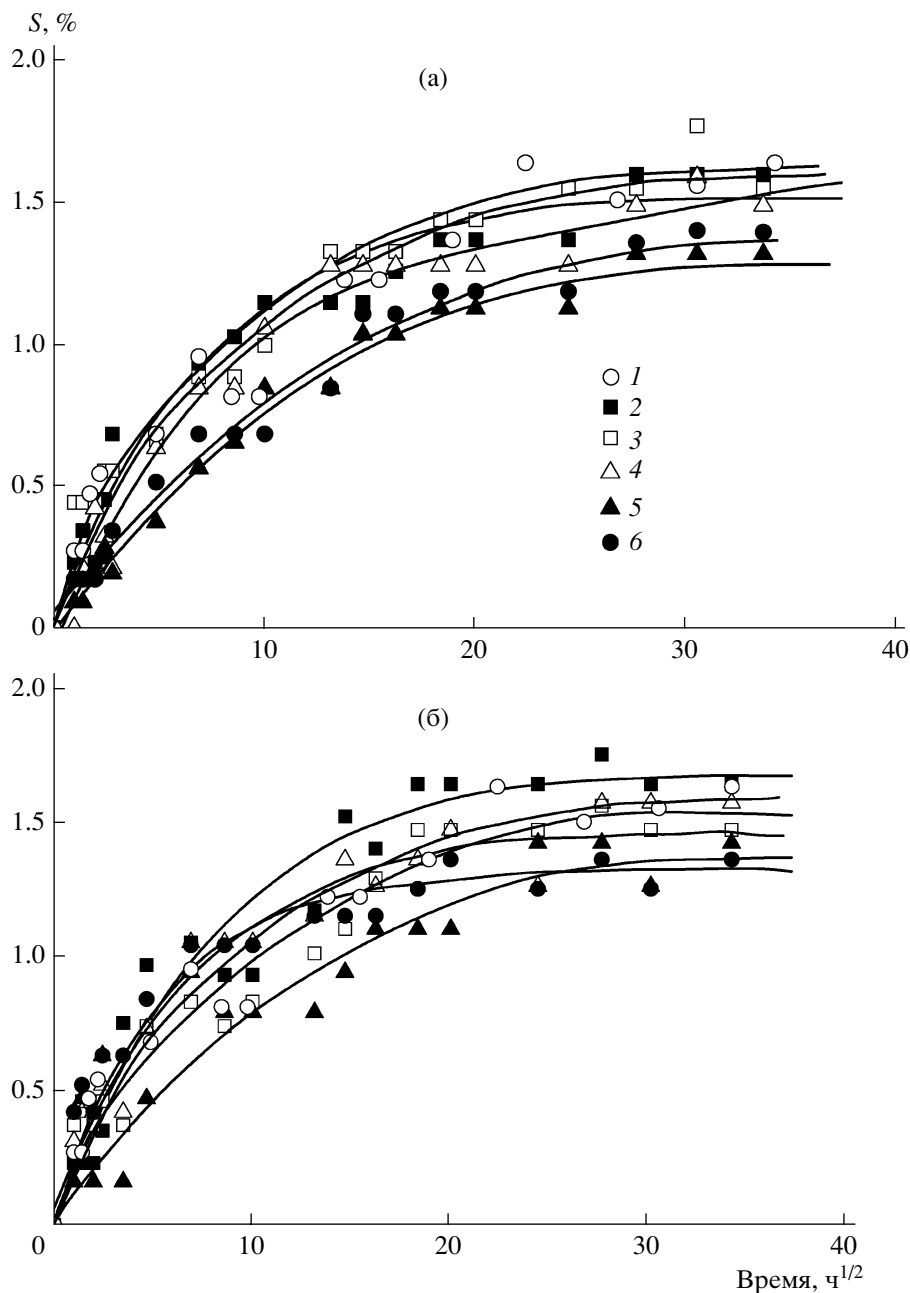


Рис. 2. Кинетика сорбции S паров воды полимерами ММА, полученными в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 мас. % (6) разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (а) и 100 : 15 : 15 (б).

сорбционные свойства полимера определяются структурными дефектами типа микротрещин, возникающих вследствие внутренних напряжений, а также возможностью образования Н-связей со сложноэфирными группами. Из рис. 2 следует, что кинетика сорбции паров воды исследованными полимерами в основном носит псевдонормальный характер, о чем свидетельствует отсутствие линейных участков на кривых

$S = f(t^{1/2})$. Аномальная сорбция обусловлена, по-видимому, релаксационными явлениями, сопутствующими диффузии паров воды [9]. Видно, что диффузионно-сорбционные свойства ПММА и полимеров, полученных в присутствии 5–20 мас. % ПММА*, практически одинаковы. Однако при увеличении содержания ПММА* до 30 и 40 мас. % в полимере скорость диффузии паров воды понижается (кривые 5, б). Это указывает на уменьше-

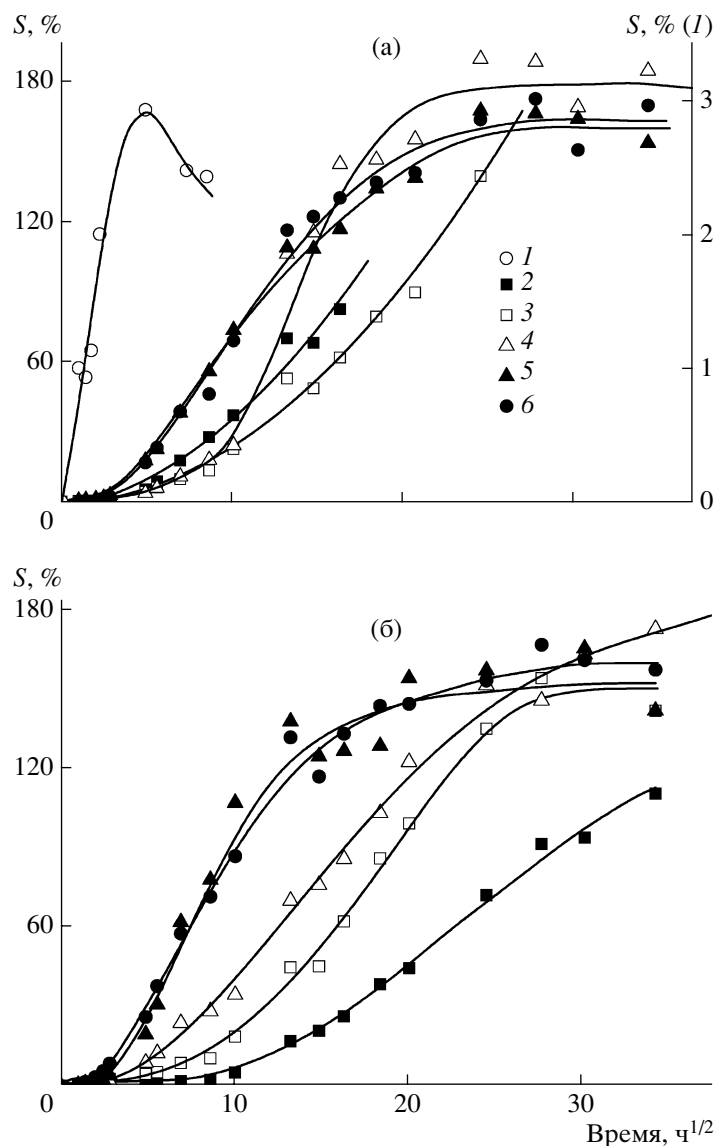


Рис. 3. Кинетика сорбции S паров бензола полимерами ММА, полученными в отсутствие (1) и в присутствии 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 мас. % (6) разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (а) и 100 : 15 : 15 (б).

ние в них количества структурных дефектов типа микротрещин, возникающих в полимере в результате внутренних напряжений. Понижение уровня внутренних напряжений в образующихся полимерах возможно вследствие выравнивания скоростей химической усадки и реакции полимеризации [10].

Из сравнения кинетических кривых (рис. 2) следует, что полимеры, полученные в присутствии ПММА* различного состава, в целом имеют близкие диффузионно-сорбционные свойства. Это означает, что количество структурных де-

фектов типа микротрещин в исследованных полимерах практически не зависит от строения и физико-химических свойств ПММА*. Полимеры ММА, синтезированные в присутствии различных добавок ПММА*, как показали исследования процесса десорбции воды, быстро теряют сорбированную воду, что подтверждает капиллярный механизм диффузии воды.

Представляет интерес сравнить сорбцию паров воды густосетчатыми полимерами, полученными трехмерной радикальной сополимеризацией ММА с ДМЭГ (1 : 1), и полимерами ММА, син-

тезированных в присутствии ПММА*. Согласно данным работы [11], предельная величина S паров воды сополимером ММА–ДМЭГ составляет ~3%. В полимерах ММА, содержащих ПММА*, она равна 1.3–1.7%. Следовательно, полимеры ММА, полученные в присутствии ПММА*, характеризуются меньшим количеством структурных дефектов по сравнению с густосетчатым сополимером ММА–ДМЭГ. Причиной этого, по-видимому, являются различия в их степени сшивания. Полимеры с добавками ПММА* представляют собой редко сшитые макромолекулярные структуры. Кроме того, при полимеризации ММА в присутствии объемистых макромолекул ПММА*, по-видимому, понижаются усадка и уровень внутренних напряжений в образующихся полимерах.

На рис. 3 представлена кинетика сорбции паров бензола (растворитель) полимерами ММА, синтезированными в отсутствие и в присутствии сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 и 100 : 15 : 15. Из сравнения экспериментальных данных следует, что диффузионно-сорбционные свойства ПММА и полимеров, модифицированных ПММА*, существенно различаются. Сорбция паров бензола обычным ПММА протекает в режиме неограниченного набухания с последующим растворением, тогда как сорбция бензола полимерами, полученными в присутствии ПММА*, имеет ограниченный характер и не сопровождается растворением, что подтверждает их сетчатую структуру.

В полимерах ММА, синтезированных в присутствии ПММА*, наблюдается сильная зависимость между скоростью диффузии паров бензола, предельными значениями сорбции и содержанием ПММА* в полимере (рис. 3). С ростом содержания ПММА* в полимере увеличиваются скорость диффузии паров бензола и предельные уровни сорбции. В полимерах ММА, полученных в присутствии высоких концентраций сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, скорость диффузии паров бензола достигает максимальных значений, и предельные уровни сорбции составляют ~160% (рис. 3а, кривые 4–6). Аналогичные кинетические закономерности сорбции паров бензола проявляются и в полимерах ММА с добавками сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 15 : 15. С увеличением содержания добавки в

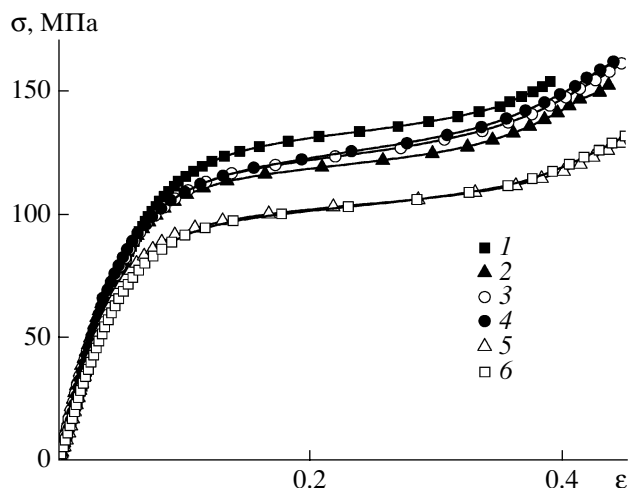


Рис. 4. Диаграммы напряжение–деформация полимеров ММА, полученных в присутствии 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 40 мас. % (6) разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21.

полимере от 5 до 40 мас. % скорость диффузии паров бензола возрастает. Предельные уровни сорбции достигают ~160%. Из сравнения рис. 3а и 3б видно, что скорость диффузии паров бензола в полимеры, полученные в присутствии сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 15 : 15, оказывается выше, чем в полимеры, модифицированные тем же ПММА* состава 100 : 2 : 2. Это обусловлено, по-видимому, различиями в плотности химической сшивки и в степени микрогетерогенности полимера. В густосетчатых сополимерах ММА–ДМЭГ (1 : 1) предельный уровень сорбции паров бензола составляет всего лишь ~1.5% [11]. Это указывает на то, что полимеры ММА, синтезированные в присутствии ПММА*, представляют собой более редко сшитые макромолекулярные структуры.

Важно отметить тот факт, что в процессе сорбции паров бензола полимеры ММА, модифицированные сополимером ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, начинают деформироваться. Полимеры ММА с малым содержанием указанного ПММА* (5 и 10 мас. %) после 340 и 600 ч сорбции бензола теряют форму, тогда как полимеры ММА, полученные в присутствии различных добавок сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 15 : 15, полностью сохраняют форму. Это обстоятельство свидетельствует в пользу более высокой плотности химической сетки в полиме-

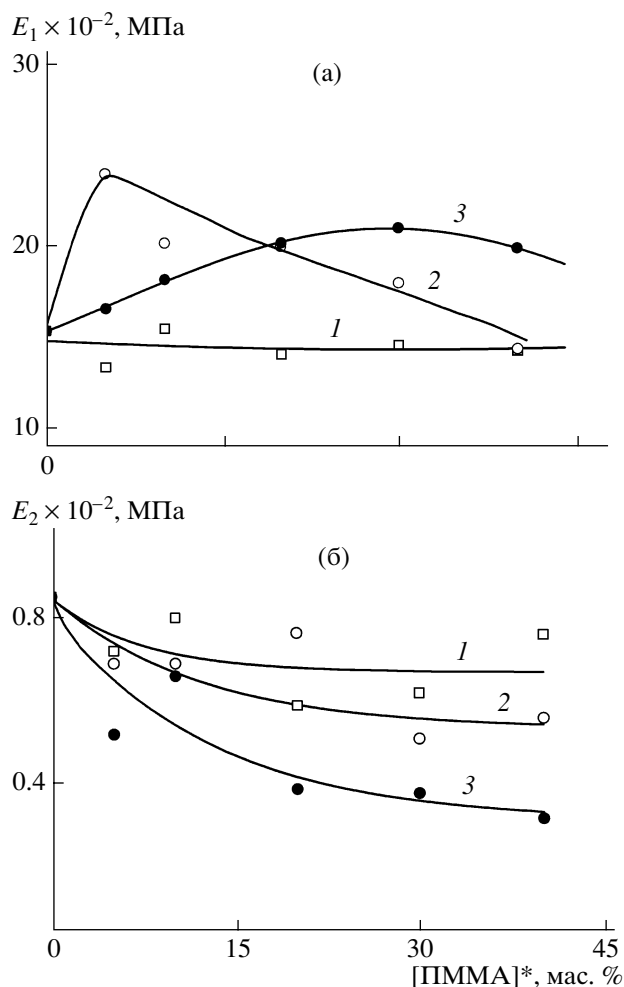


Рис. 5. Зависимости модулей упругости E_1 (а) и вынужденной эластичности E_2 (б) от содержания разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (1) и 100 : 21 : 21 (2), а также разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 (3).

рах ММА, синтезированных в присутствии последнего ПММА*. Действительно, исходные ПММА* отличаются друг от друга не только ММ, степенью разветвления, но и содержанием связей С=С. Количество связей С=С в сополимере ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 в ~2 раза больше, чем в том же ПММА* состава 100 : 15 : 15. Увеличение функциональности мономера, как известно [7], способствует понижению плотности химической сетки образующегося полимера.

Физико-механические свойства полимеров ММА, полученных в присутствии ПММА*. Типичные диаграммы сжатия полимеров ММА, синтезированных в отсутствие и в присутствии

разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21, представлены на рис. 4. Деформация ϵ исследованных полимеров состоит из двух видов: упругой и вынужденно-эластической. При определенном напряжении σ полимер переходит из стеклообразного состояния с модулем упругости E_1 в состояние вынужденной эластичности, характеризующееся модулем $E_2 \ll E_1$. В случае линейного ПММА величина E_1 отражает вклад в свойства полимера физической сетки, образующейся в результате межмолекулярного взаимодействия полярных (сложноэфирных) групп соседних полимерных цепей, тогда как в случае полимеров, синтезированных в присутствии ПММА*, величина E_1 определяется физической и химической сеткой [12]. Переход из стеклообразного состояния в вынужденно-эластическое осуществляется путем разрушения узлов физической сетки. Величина модуля E_2 в линейном ПММА определяется количеством физических узлов, оставшихся после перехода. Такими стабильными физическими узлами служат кооперативные межмолекулярные взаимодействия между комплементарными участками цепи, состоящими из n -звенных изо- и синдиорегулярных последовательностей с $n = 2-4$ (аддукты – стереокомплексы, образуемые за счет присоединения таких изо-блоков к синдио-блокам [13]). В сетчатых полимерах величина E_2 определяется не только количеством физических узлов, оставшихся после перехода в вынужденно-эластическое состояние, но и плотностью химической сетки [12].

На рис. 5 приведены зависимости модулей упругости E_1 и вынужденной эластичности E_2 от содержания в полимере добавок ПММА* различного состава и строения, вычисленные из наклонов первого и второго линейных участков кривых $\sigma = f(\epsilon)$. Из полученных данных (рис. 5а, кривая 1) следует, что добавки слабо разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 практически не влияют на величину модуля упругости E_1 . Введение 5–40 мас. % более разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 приводит к экстремальной зависимости модуля упругости E_1 от содержания добавки. Максимальное значение E_1 соответствует содержанию ПММА* в полимере 5%; при повышении его количества до 40 мас. % модуль упругости E_1 понижается

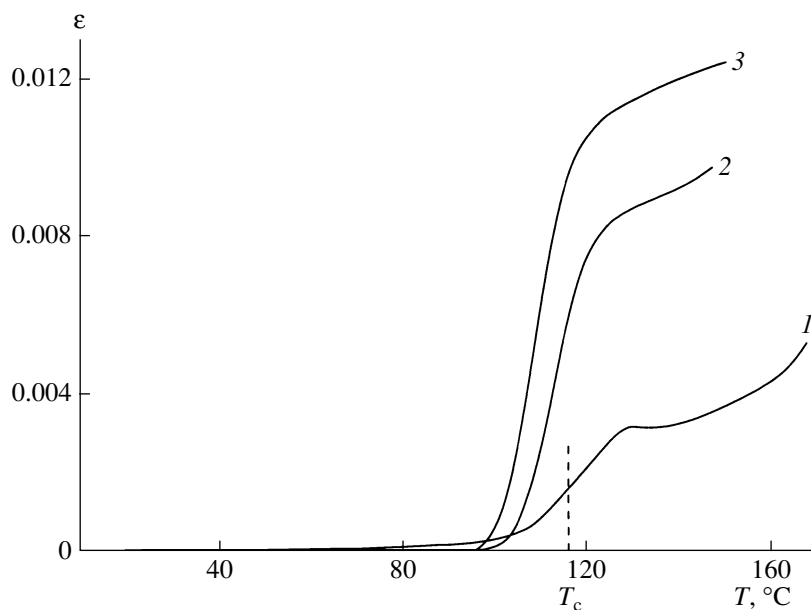


Рис. 6. Типичные термомеханические кривые полимеров ММА, полученных в присутствии 0 (1), 20 (2) и 40 мас. % (3) разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21.

до величины, характерной для ПММА (рис. 5а, кривая 2). Тот же эффект увеличения модуля упругости E_1 наблюдается при введении в реакционную систему сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 (рис. 5а, кривая 3). Максимальное значение модуля упругости E_1 соответствует содержанию ПММА* в полимере 30%.

В полимерах ММА, полученных в присутствии ПММА*, значения модуля вынужденной эластичности E_2 оказываются ниже по сравнению с ПММА (рис. 5б). Так, в случае разветвленного сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 с ростом содержания последнего величина E_2 понижается более чем в 2 раза по сравнению с линейным ПММА (рис. 5б, кривая 3). Данный результат противоречит известным представлениям [12] о том, что увеличение концентрации сшивающего агента в густосетчатых полимерах приводит к росту модуля E_2 . В образующихся в присутствии указанных ПММА* полимерах ММА эффективное значение объемной концентрации узлов стабильной сетки уменьшается. Это обусловлено, вероятно, разрыхлением молекулярной упаковки полимера балластными макромолекулами ПММА*, которые не участвуют в процессе полимеризации и формирования сетчатой структуры.

Таким образом, обнаружено существенное различие в физико-механических свойствах ПММА и полимеров, полученных полимеризацией ММА в присутствии ПММА*. Значения модулей упругости E_1 и вынужденной эластичности E_2 этих сетчатых полимеров определяются содержанием ПММА* в исходной мономер-полимерной смеси, их строением и физико-химическими характеристиками.

Термомеханические свойства полимеров ММА, полученных в присутствии ПММА*. На рис. 6 представлены типичные интегральные ($\epsilon = f(T)$) термомеханические кривые полимеров ММА, синтезированных в отсутствие и в присутствии 20 и 40 мас. % разветвленного сополимера

Таблица 2. Значения T_c , ΔT_c и модуля высокоэластичности E полимеров ММА, полученных в присутствии сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (числитель) и 100 : 21 : 21 (знаменатель)

[ПММА*], мас. %	T_c , °C	ΔT_c , °C	E , МПа
0*	116	23	2.75
20	116/114	30/26	1.49/1.56
40	114/109	21/23	0.71/0.84

* ПММА, синтезированный в отсутствие ПММА*.

ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21. В табл. 2 приведены значения T_c , ширины перехода ΔT_c и модуля высокоэластичности E , определенного при 132°C, полимеров ММА с добавками сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 и 100 : 21 : 21. Из данных табл. 2 следует, что значения T_c линейного ПММА и полимеров с добавками сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 практически одинаковы. Наличие редких сшивок в полимерах ММА, полученных в присутствии ПММА*, не влияет на сегментальную подвижность полимерных цепей и скорость релаксационных переходов. Между тем, добавка ПММА* в количестве 20 мас. % приводит к росту величины ΔT_c : по сравнению с линейным ПММА она повышается на 7 градусов (табл. 2). Это указывает на увеличение числа релаксантов, размораживание которых необходимо для перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. При дальнейшем росте содержания данного ПММА* в полимере в 2 раза, наоборот, уменьшается ширина α -перехода: величина ΔT_c понижается до значений, характерных для линейного ПММА.

Добавка разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 в количестве 20 мас. % (табл. 2) незначительно влияет на величину T_c полимера и ширину α -перехода. Увеличение содержания ПММА* в полимере до 40 мас. % вызывает некоторый рост подвижности полимерных цепей и сдвиг T_c в область меньших значений.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что значение модуля высокоэластичности E исследованных полимеров зависит в основном от содержания в них ПММА*. Его значения понижаются соответственно в ~2 и ~3–4 раза при добавлении 20 и 40 мас. % ПММА* по сравнению с величиной E ПММА. При $T > T_c$ уровень межмолекулярных взаимодействий, т.е. время жизни узлов физической сетки в полимерах с увеличением доли макромолекул ПММА*, а также эффективная концентрация узлов стабильной сетки уменьшаются. Аналогичное явление – снижение модуля вынужденной эластичности E_2 в полимерах, синтезированных в присутствии ПММА*, как следует из данных физико-механических измерений, имеет место и при $T < T_c$.

Таким образом, добавки ПММА* незначительно влияют на величину T_c образующихся по-

лимеров. Наибольший модифицирующий эффект вызван 40%-ной добавкой разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что радикальная полимеризация ММА в присутствии ПММА*, содержащих реакционноспособные связи С=С, протекает в режиме трехмерной радикальной полимеризации. Образующиеся полимеры представляют собой редко сшитые макромолекулярные структуры с необычной топологией, основным элементом которой являются разветвленные макромолекулы, характеризующиеся высокой концентрацией концевых цепей и узлов ветвления в периферическом слое и в сердцевине макромолекулы. Диффузионно-сорбционные, физико-механические и термомеханические свойства полученных полимеров определяются содержанием ПММА* в исходной мономер-полимерной смеси и их физико-химическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и гиперразветвленные полимеры. СПб: Химиздат, 2006.
2. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Королев Г.В., Грачев В.П., Алдошин С.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2007. № 2. С. 191.
3. Aulenta F., Hayes W., Rannard S. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 9. P. 1741.
4. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8. С. 1480.
5. Крицкая Д.А., Курмаз С.В., Кочнева И.С. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 10. С. 1817.
6. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.
7. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
8. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.

9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 462.
10. *Kloosterboer J.G.* // *Adv. Polym. Sci.* 1988. V. 84. P. 1.
11. *Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 7. С. 1081.
12. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Севергин Ю.М.* *Акриловые олигомеры и материалы на их основе.* М.: Химия, 1983.
13. *Королев Г.В., Батурина А.А., Березин М.П., Курмаз С.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 4. С. 656.

Effect of Branched Copolymers on the Kinetics of Polymerization of MMA and the Structure and Properties of the Resulting Polymers

S. V. Kurmaz, I. S. Kochneva, E. O. Perepelitsina, M. L. Bubnova, and V. V. Ozhiganov

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semanova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: skurmaz@icp.ac.ru*

Abstract—It has been shown that the free-radical polymerization of MMA carried out in the presence of branched PMMAs of various compositions and structures proceeds as a crosslinking process. Branched PMMAs containing reactive C=C bonds serve as weak crosslinking agents; polymers formed in their presence are rarely crosslinked macromolecular structures. The kinetic features of the polymerization of MMA performed in the presence of branched PMMAs and the structure and properties of the polymers are determined by the content of branched PMMAs in the starting monomer–polymer mixture and their structure and physicochemical characteristics.

УДК 541.64:547(315.2+29)

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4$ –ТРИХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА

© 2008 г. В. А. Розенцвет, В. Г. Козлов, Э. Ф. Зиганшина, Н. П. Борейко

*Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук
445003 Тольятти, ул. Комзина, 10*

Поступила в редакцию 10.09.2007 г.

Принята в печать 20.02.2008 г.

Каталитическая система $TiCl_4$ –трихлоруксусная кислота позволяет с высоким выходом получать катионный полиизопрен с различными молекулярными параметрами. При низких концентрациях мономера полиизопрен имеет мономодальное молекулярно-массовое распределение. При повышенных концентрациях мономера с ростом конверсии наблюдается значительное увеличение полидисперсности полиизопрена за счет реакции передачи цепи на полимер и образования разветвлений. Рост соотношения трихлоруксусной кислоты к $TiCl_4$ в катализаторе и общей концентрации каталитического комплекса приводит к снижению средних ММ образующегося катионного полиизопрена вследствие реакции передачи цепи на трихлоруксусную кислоту.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительное количество работ, посвященных катионной полимеризации изопрена, в литературе практически отсутствуют достоверные сведения о кинетике полимеризации и влиянии условий синтеза на молекулярные параметры получаемого полиизопрена [1–5]. В работах [6, 7] описана катионная полимеризация изопрена под действием $TiCl_4$ в гептане и толуоле. В “сухих” растворителях $TiCl_4$ не вызывал полимеризацию изопрена [6], однако при добавке в систему влажного гептана был получен с низким выходом (6 мас. % за 3 ч процесса) порошкообразный нерастворимый полиизопрен. Такие низкие скорости полимеризации не позволяют достоверно изучить кинетические особенности катионной полимеризации в широком интервале конверсии мономера. Поэтому мы сосредоточили свое внимание на изучении полимеризации в присутствии каталитических систем с добавкой такого компонента, который позволил бы на несколько порядков увеличить скорость полимеризации и, таким образом, “нивелировать” влияние неконтролируемых количеств воды в растворителе и мономере. В качестве компонента каталитической системы на основе $TiCl_4$ была использована трихлоруксусная кислота (ТХУК).

Сведения по катионной полимеризации изопрена в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ –ТХУК в литературе практически отсутствуют, за исключением единичного опыта, описанного в работе [5].

В настоящей работе исследованы кинетические закономерности полимеризации изопрена под действием каталитической системы $TiCl_4$ –ТХУК, а также влияние условий синтеза на молекулярные параметры образующегося полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изопрен производства закрытого акционерного общества “Тольяттикаучук” следующего состава, мас. %: изопрен – 99.4, 2-метилбутен-2 – 0.3, 2-метилбутен-1 – 0.2, 3-метилбутен-1 – 0.1. Перед проведением полимеризации изопрен промывали водой, сушили цеолитами марки NaX и перегоняли над CaH_2 в токе аргона. Содержание микропримесей в изопрене, мас. %: вода – менее 1×10^{-3} , циклопентадиен – 1×10^{-4} , диметоксиметан – 5×10^{-4} , карбонильные (в расчете на ацетон) – 2×10^{-3} , ацетиленовые – 1×10^{-3} . Растворитель – хлористый метилен (“Fluka”) перегоняли над CaH_2 в токе аргона. ТХУК (“Fluka”) и $TiCl_4$ (“Fluka”) использовали без дополнительной очистки.

E-mail: rozentsvet@mail.ru (Розенцвет Виктор Александрович).

Полимеризацию проводили в предварительно прогретых в высоком вакууме стеклянных ампулах в атмосфере очищенного аргона. Каталитический комплекс готовили в отдельной стеклянной ампуле, смешивая заданные количества растворов $TiCl_4$ и ТХУК в хлористом метиле.

Катализатор дезактивировали смесью окиси пропилена и метанола (1 : 1 по объему). Полимер выделяли отгонкой растворителя и непрореагировавшего мономера из ампул под вакуумом при $40^\circ C$.

Важно отметить, что в связи с высокой начальной скоростью катионной полимеризации изопрена необходимо поддерживать строгую изотермичность процесса, особенно в начальный период. В данной работе изменения температуры в течение всего процесса полимеризации не превышали $1-2^\circ C$. Это достигалось уменьшением общего объема реакционной массы в ампулах до $0.5-1$ мл и высокой скоростью перемешивания. Воспроизводимость по конверсии мономера в кинетических экспериментах составляла ± 2 отн. %.

Содержание нерастворимой гель-фракции в полимере определяли экстракцией в аппарате Сокслета в кипящем толуоле в течение 24 ч. Растворимую часть полимера – золь-фракцию отделяли от гель-фракции на центрифуге из раствора полимера в гексане. Молекулярные параметры золь-фракции полимера измеряли на жидкостном хроматографе “Waters-Alliance GPCV-2000”, снабженном двумя детекторами (вискозиметрическим и рефрактометрическим) и набором стирогелевых колонок с размером пор 500 (HR-2), 10^3 (HR-3), 10^4 (HR-4) и 10^6 Å (HR-6). Фактор разветвленности g определяли как отношение фактической вязкости образца и расчетной характеристической вязкости линейного полимера такой же ММ. Элюент толуол, скорость элюирования 1 мл/мин, температура $30^\circ C$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые полимеризации изопрена при различной исходной концентрации мономера в хлористом метиле приведены на рис. 1. Как следует из рисунка, процесс полимеризации имеет ярко-выраженный нестационарный характер. Независимо от исходной концентрации мономера на начальном участке процесса наблюда-

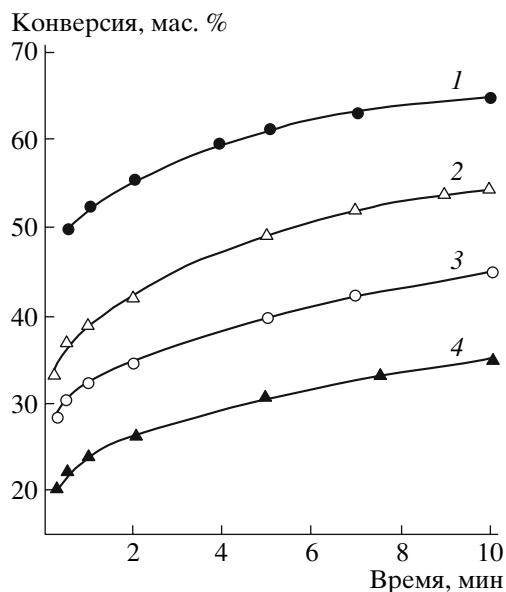


Рис. 1. Влияние времени полимеризации на конверсию мономера при исходной концентрации изопрена 1.0 (1), 4.0 (2), 6.0 (3) и 8.0 моль/л (4). Условия полимеризации: $[TiCl_4] = 0.01$, $[ТХУК] = 0.02$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

ется наиболее высокая скорость полимеризации, которая значительно снижается с увеличением конверсии мономера. Сходные особенности изменения конверсии в ходе процесса отмечены в работах [6–9], где описана катионная полимеризация изопрена, циклопентадиена и пиперилена на аналогичных каталитических системах. Такой характер зависимости конверсии от времени связывают с частичной “нейтрализацией” катионного активного центра π -электронами двойных связей образующихся полимерных цепей полидиенов, что приводит к значительному падению скорости по мере протекания процесса [7, 9]. С другой стороны, в литературе описаны аналогичные особенности и для катионной полимеризации олефинов [10]. В этом случае снижение скорости полимеризации с ростом конверсии мономера объясняется уменьшением активности катионного реакционного центра за счет изменения его структуры при удлинении полимерной цепи. Не исключено, что такое же явление может иметь место и при катионной полимеризации 1,3-диенов.

Начальная скорость полимеризации изопрена (скорость за время процесса 30 с) с увеличением концентрации мономера возрастает до значений концентрации мономера $6.0-7.0$ моль/л, а затем

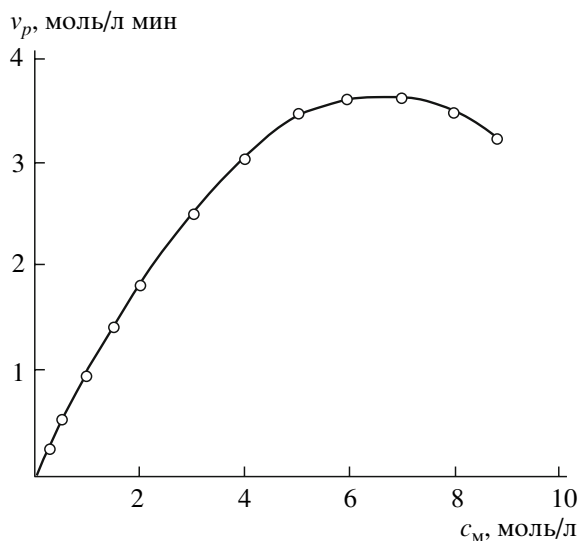


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации v_p от исходной концентрации мономера c_M .

несколько уменьшается (рис. 2). Снижение начальной скорости полимеризации при высоких концентрациях мономера было отмечено при катионной полимеризации *цис,цис*-циклоокта-1,3-диена на каталитической системе $TiCl_4-H_2O$ в хлористом метиле [11].

Результаты определения молекулярных параметров полиизопрена, полученного при различной конверсии мономера и его исходной концентрации, приведены в табл. 1. При низкой концентрации мономера (1.0 моль/л) с увеличением конверсии изопрена наблюдалось некоторое возрастание средних ММ полимера и его полидисперсности. При исходной концентрации изопрена 2.0 моль/л и конверсии мономера 78.5 мас. % происходит значительное повышение M_w и полидисперсности M_w/M_n полимера. При более высоких исходных концентрациях мономера (4.0 моль/л и выше) также существуют значения конверсии мономера, при которых M_w и M_w/M_n полиизопрена скачкообразно растут. Кроме того, при высоких концентрациях мономера, начиная с определенного уровня конверсии, наблюдается образование нерастворимой гель-фракции. С момента образования гель-фракции в полимере ММ, а также полидисперсность растворимой золь-фракции значительно уменьшаются.

На рис. 3 приведены хроматограммы полиизопрена, полученного при различной конверсии мо-

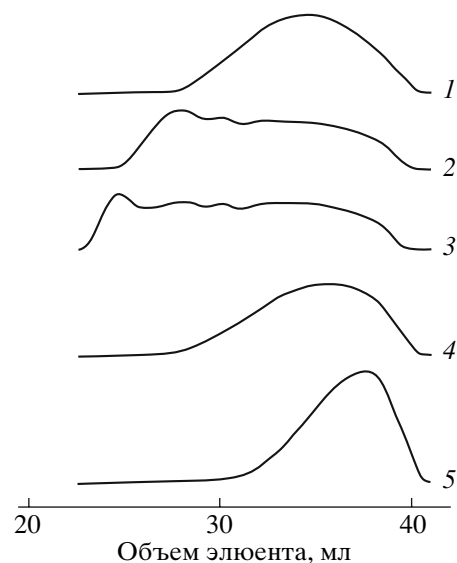


Рис. 3. Хроматограммы полиизопрена, полученного при конверсии мономера 20.5 (1), 30.6 (2), 33.2 (3), 45.1 (4) и 61.0 мас. % (5). $c_M = 8.0$ моль/л, $[TiCl_4] = 0.01$, $[ТХУК] = 0.02$ моль/л, $T = 20^\circ C$.

номера. Видно, что при конверсии мономера 20.5 мас. % кривая ММР имеет унимодальный характер (кривая 1). При дальнейшей полимеризации значительное повышение M_w и M_w/M_n полимера связано с образованием высокомолекулярной фракции в полимере (кривые 2 и 3). Начиная с конверсии мономера 45.1 мас. %, образуется нерастворимая гель-фракция (табл. 1), и вид кривой ММР растворимой золь-фракции вновь становится унимодальным (кривая 4). Это связано с тем, что в процесс гелеобразования в первую очередь вовлекаются наиболее высокомолекулярные фракции полимера. Дальнейшее увеличение конверсии приводит к росту содержания гель-фракции (табл. 1), сужению ММР и снижению средних молекулярных масс золь-фракции (кривая 5).

На рис. 4 приведены логарифмические зависимости характеристической вязкости от ММ полимера для двух образцов полиизопрена, полученных при исходной концентрации мономера 8.0 моль/л и конверсиях 20.5 и 30.6 мас. %. При конверсии 20.5 мас. % (рис. 4а) фактор разветвленности g равен единице во всей области ММ, что свидетельствует об отсутствии разветвленных макромолекул. При конверсии 30.6 мас. % (рис. 4б) в области высоких ММ ($\lg M > 4.5$) значение g становится меньше единицы; это указывает на то, что высокомолекулярные фракции

Таблица 1. Зависимость конверсии мономера, содержания гель-фракции и молекулярных параметров золь-фракции полимера от времени полимеризации при различной исходной концентрации мономера c_m

c_m , моль/л	Время, мин	Конверсия мономера, мас. %	Гель-фракция, мас. %	Молекулярные параметры золь-фракции		
				$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1.0	0.50	49.9	0	2.7	5.3	2.0
	10.00	64.9	0	3.0	7.0	2.3
	60.00	76.6	0	3.7	10.0	2.7
	1440.00	98.2	0	3.9	14.5	3.7
2.0	0.50	46.0	0	3.3	8.8	2.7
	6.00	57.4	0	4.0	17.2	4.3
	120.00	78.5	0	6.7	100.4	15.0
	1440.00	98.7	0	7.0	530.5	75.8
4.0	0.25	33.2	0	4.5	16.0	3.6
	0.50	36.8	0	4.6	27.7	6.0
	5.00	49.2	0	9.5	387.0	40.7
	9.00	54.0	43.4	8.5	350.8	41.3
	120.00	98.0	75.4	1.8	15.5	8.6
6.0	0.25	28.0	0	4.3	19.2	4.5
	0.50	30.5	0	4.9	79.4	16.2
	5.00	39.6	0	5.7	306.4	53.8
	25.00	53.3	66.1	3.4	24.0	7.1
	1440.00	99.1	88.1	1.8	12.8	7.1
8.0	0.25	20.5	0	3.3	16.9	5.1
	5.00	30.6	0	5.5	187.3	34.1
	7.50	33.2	0	5.5	421.4	76.6
	30.00	45.1	69.0	3.3	23.1	7.0
	180.00	61.0	77.1	2.7	7.2	2.7

Примечание. Условия полимеризации указаны на рис. 1.

полимера разветвлены [12]. Степень разветвленности макромолекул возрастает с увеличением ММ фракций. Таким образом, скачкообразное повышение M_w и M_w/M_n с увеличением конверсии мономера (табл. 1) связано с образованием разветвленных макромолекул, которые при дальнейшей полимеризации переходят в нерастворимую гель-фракцию.

Причиной образования разветвленных и сшитых структур, по-видимому, является передача цепи на полимер, роль которой возрастает с увеличением концентрации полимера в реакционной массе.

Было исследовано влияние состава каталитического комплекса и его концентрации на полимеризацию изопрена. На рис. 5 представлены кинетические кривые полимеризации изопрена при

различной концентрации ТХУК и постоянном содержании $TiCl_4$ в системе. В отсутствие ТХУК полимеризация протекает с низкой скоростью (рис. 5, кривая 1). С повышением соотношения ТХУК : $TiCl_4$ скорость процесса значительно возрастает (рис. 1, кривые 2–5), что связано, по-видимому, с увеличением числа активных центров полимеризации. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации ТХУК в системе (кривая 1) показана на рис. 6. На начальном участке зависимость имеет линейный характер. Начиная с концентрации ТХУК 0.02 моль/л, что соответствует мольному соотношению ТХУК : $TiCl_4$, равному 2.0, зависимость выходит на насыщение. Отсекаемый на оси ординат участок характеризует скорость полимеризации в отсутствие ТХУК.

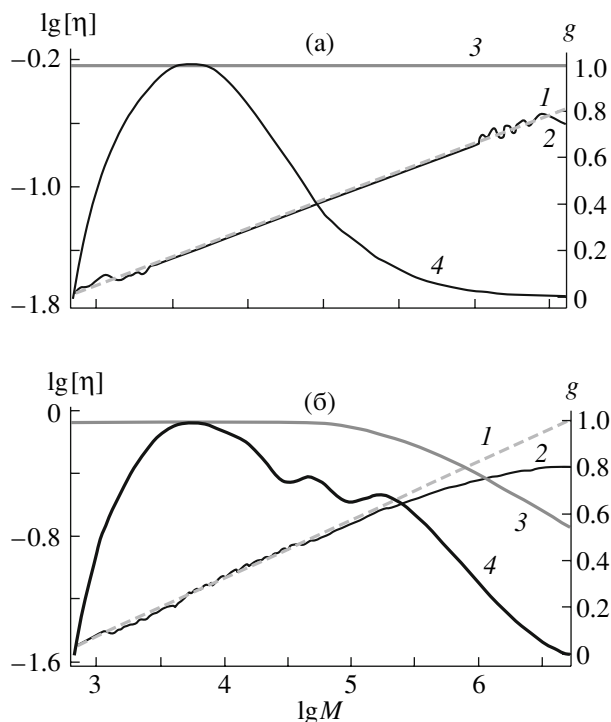


Рис. 4. Логарифмические зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ (1, 2) и фактора ветвленности g (3) от молекулярной массы M ; 4 – кривая ММР полиизопрена, полученного при $c_m = 8.0$ моль/л и конверсии мономера 20.5% (а) и 30.6 мас. % (б). 1 – расчет, 2 – эксперимент. $[\text{TiCl}_4] = 0.01$, $[\text{ТХУК}] = 0.02$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

Зависимость начальной скорости полимеризации от суммарной концентрации каталитического комплекса ($\text{TiCl}_4 + \text{ТХУК}$) также представлена на рис. 6 (кривая 2). Указанная зависимость близка к линейной, однако в области низких концентраций каталитического комплекса наблюдается заметный S-образный перегиб, возможно, связанный с взаимодействием части каталитического комплекса с неконтролируемыми микропримесями в мономере и растворителе.

В табл. 2 приведены результаты определения молекулярных параметров полимера, полученного при различной концентрации ТХУК и продолжительности полимеризации. В отсутствие ТХУК образование гель-фракции в полимере начинается уже при конверсии мономера 28%, а растворимая фракция полимера характеризуется очень высоким значением полидисперсности. Увеличение содержания ТХУК в катализаторе приводит к повышению значений конверсии мономера, при которых начинается формирование гель-фракции; при содержании ТХУК, равном

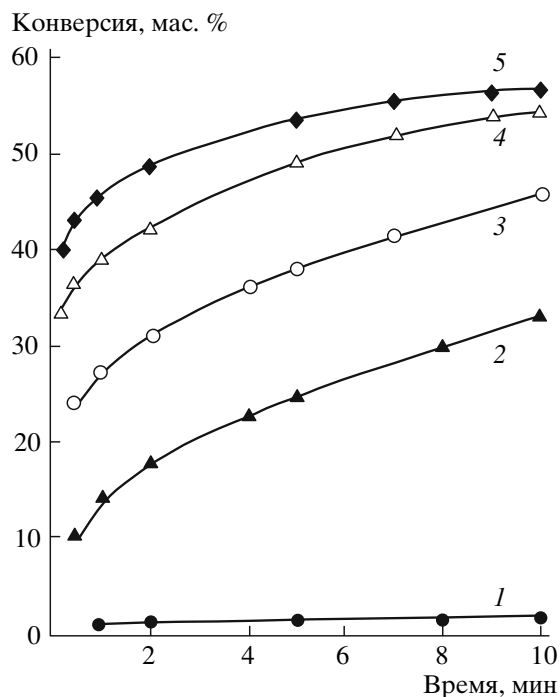


Рис. 5. Влияние времени полимеризации на конверсию мономера при исходной концентрации ТХУК в системе 0 (1), 0.005 (2), 0.010 (3), 0.020 (4) и 0.050 (5). Условия полимеризации: $c_m = 4.0$ моль/л, $[\text{TiCl}_4] = 0.01$, $T = 20^\circ\text{C}$.

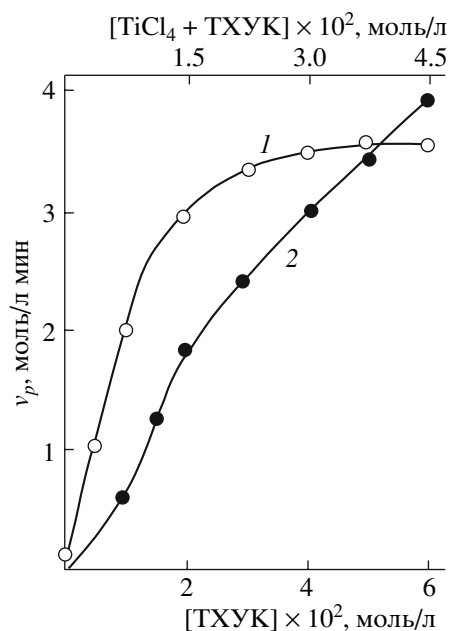


Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации v_p от концентрации ТХУК (1) и каталитического комплекса $\text{TiCl}_4 + \text{ТХУК}$ (2). 1 – $[\text{TiCl}_4] = 0.01$ моль/л, 2 – мольное соотношение ТХУК : $\text{TiCl}_4 = 2 : 1$.

0.05 моль/л, гель-фракция в исследованном интервале конверсии мономера не образуется. Кроме того, концентрация ТХУК в системе в значительной степени определяет уровень средних ММ полимера (рис. 7). Так, при близких конверсиях мономера (36.8–38.5 мас. %) с увеличением содержания ТХУК от 0.01 до 0.05 моль/л среднечисленные ММ полиизопрена падают с 9.6×10^3 до 2.1×10^3 , а полидисперсность – с 56.3 до 3.8 (табл. 2, рис. 7).

Известно, что одной из основных реакций ограничения цепи при катионной полимеризации 1,3-диенов является передача цепи на мономер, что приводит к получению полимеров с относительно низкой ММ [2]. Результаты по изменению молекулярных характеристик полиизопрена в зависимости от содержания ТХУК в исследуемой каталитической системе свидетельствуют о том, что ТХУК также является эффективным агентом ограничения растущей цепи. С этим связано и наблюдаемое повышение значений “пороговых” конверсии мономера, при которых происходит образование нерастворимой гель-фракции, так

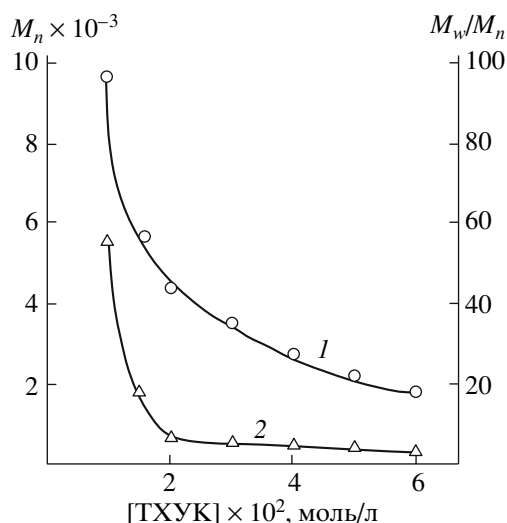


Рис. 7. Зависимость M_n (1) и полидисперсности полиизопрена M_w/M_n (2) от концентрации ТХУК в системе. $c_M = 4.0$ моль/л, $[TiCl_4] = 0.01$, конверсия мономера 36.8–38.5 мас. %.

как в процесс сшивки полимерных цепей вовлекаются в первую очередь наиболее высокомолекулярные фракции полимера (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость конверсии мономера, содержания гель-фракции и молекулярных параметров золь-фракции полимера от времени полимеризации и концентрации ТХУК

[ТХУК], моль/л	Время, мин	Конверсия мономера, мас. %	Гель-фракция, мас. %	Молекулярные параметры золь-фракции		
				$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	1.00	1.2	0	–	–	–
	360.00	10.8	0	–	–	–
	1440.00	28.0	6.9	3.3	152.3	46.2
0.01	1.00	27.9	0	7.5	59.8	8.0
	5.00	37.5	0	9.6	542.0	56.3
	7.00	42.0	10.2	9.2	430.1	46.8
	15.00	53.5	66.7	2.4	26.9	11.2
	120.00	90.9	82.3	2.6	16.3	6.3
0.03	0.25	37.0	0	3.4	16.7	4.9
	0.50	41.8	0	3.5	19.6	5.6
	5.00	51.9	0	4.4	53.2	12.1
	15.00	54.6	0	5.9	121.9	20.5
	60.00	61.7	31.0	5.4	379.5	69.3
	180.00	80.5	55.8	2.5	55.4	21.8
	1440.00	64.0	0	4.5	125.8	27.8

Примечание. Данные для [ТХУК] = 0.02 моль/л представлены в табл. 1 для образца с концентрацией мономера 4.0 моль/л.

Изменение концентрации каталитического комплекса (TiCl_4 + ТХУК) при постоянном мольном соотношении ТХУК : TiCl_4 , равном двум, приводит к получению полимеров с близкими молекулярными характеристиками, приведенными в табл. 2 (при условии одинаковой концентрации ТХУК в системе). Это свидетельствует о том, что TiCl_4 не играет существенной роли в процессах ограничения растущей цепи.

Таким образом, каталитическая система TiCl_4 –ТХУК позволяет с высоким выходом получать полиизопрен с различными молекулярными параметрами. При низких концентрациях мономера полиизопрен имеет унимодальное ММР. При повышенных концентрациях мономера с ростом конверсии наблюдается значительное увеличение полидисперсности продукта за счет протекания реакции передачи цепи на полимер и образования разветвленных структур. Дальнейшее увеличение конверсии приводит к образованию нерастворимой гель-фракции в результате реакции сшивки разветвленной фракции полимера. Повышение соотношения ТХУК : TiCl_4 в катализаторе и общей концентрации каталитического комплекса приводит к снижению средних ММ образующегося полиизопрена вследствие реакции передачи цепи на ТХУК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kennedy J.P., Marechal E. Carbocationic Polymerization. New York: A Wiley–Interscience Publication, 1982.
2. Монаков Ю.Б., Толстикова Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
3. Gaylord N.G. // Pure Appl. Chem. 1970. V. 23. № 2–3. P. 305.
4. Matyska B., Antropiolo H., Svestka M., Gaylord N.G. // J. Macromol. Sci., Chem. 1970. V. 4. № 7. P. 1529.
5. Vohlidal J., Bohackova V., Matyska B. // J. Chim. Phys. 1972. V. 69. № 3. P. 556.
6. Matyska B., Mach K., Vodehnal J., Kossler I. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1965. V. 30. № 9. P. 2569.
7. Gaylord N.G., Matyska B., Mach K., Vodehnal J. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 10. P. 2493.
8. Imanishi G., Kohjiva S., Okamura S. // J. Macromol. Sci., Chem. 1968. V. 2. № 3. P. 471.
9. Розенцвет В.А., Егоричева С.А., Матвеева Ж.А., Пантух Б.И., Лившиц П.М. // Пром. синт. каучука, шин и резиновых технических изделий. 1987. № 4. С. 8.
10. Storey R.F., Thomas Q.A. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 14. P. 5065.
11. Mondal M.A.S., Young R.N. // Eur. Polym. J. 1971. V. 7. № 4. P. 523.
12. Zimm B.H., Kilb R.W. // J. Polym. Sci. 1959. V. 37. № 1. P. 19.

Cationic Polymerization of Isoprene in the Presence of the TiCl_4 –Trichloroacetic Acid Catalyst System

V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov, E. F. Ziganshina, and N. P. Boreiko

*Volga Basin Ecology Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Komzina 10, Tolyatti, 445003 Russia
e-mail: rozentsvet@mail.ru*

Abstract—Cationic polyisoprene characteristic of different molecular parameters can be obtained with high yields in the presence of the TiCl_4 –trichloroacetic acid catalyst system. At low monomer concentrations, polyisoprene has a unimodal molecular-mass distribution. At elevated monomer concentrations, the polydispersity of polyisoprene increases significantly with conversion because of chain transfer to the polymer and branching. As the TiCl_4 /trichloroacetic acid ratio in the catalyst and the total concentration of the catalytic complex increase, the average molecular masses of the produced cationic polyisoprene decrease as a result of chain transfer to trichloroacetic acid.

УДК 541.64:542:952:547.398.1

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ И ОСОБЕННОСТИ СПОНТАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ГЛИЦЕРИНЕ

© 2008 г. А. И. Большаков, С. И. Кузина, Д. П. Кирюхин

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 25.07.2007 г.

Принята в печать 19.03.2008 г.

Исследованы природа активных центров и особенности спонтанной полимеризации акриламида в глицерине в диапазоне 300–77 К. Для проведения полимеризации необходима стадия активации глицерина, в результате которой под действием фото- или γ -облучения происходит образование и стабилизация активных промежуточных частиц. Промежуточными частицами являются гидропероксидные соединения, образующиеся в процессе сенсибилизированного (через технические микропримеси) фотолиза (или радиоллиза) глицерина. Распад гидропероксидов на радикалы при добавлении мелкодисперсного порошка акриламида в активированный глицерин приводит к образованию первичных радикалов акриламида, инициирующих рост полимерных цепей.

Активные центры, необходимые для иницирования полимеризации, могут быть получены в результате распада специально введенных инициаторов, фото- или радиационного облучения, использования окислительно-восстановительных систем и т.п. [1–4]. Спонтанное (самопроизвольное) образование полимеров обычно связывают с различными причинами случайного возникновения активных центров (радикалов, ионов и т.д.), инициирующих рост полимерных цепей. Термическое самоиницирование стирола связано с наличием “бирадикальных” димеров, превращающихся в монорадикалы, инициирующие полимеризацию [2, 3]. Присутствие в мономерах примесей гидропероксида при смешении мономеров приводит к спонтанному получению полисульфонов [5, 6]. Спонтанная омега-полимеризация 2-гидроксиэтилакрилата происходит при многократном замораживании и размораживании мономера и связана, по-видимому, с механическим разрывом связей в молекуле мономера в результате термических напряжений [7].

Спонтанная полимеризация является радикальным процессом, поэтому полагают [8], что высокую способность к ней проявляют мономер-

ры, склонные к образованию стабилизированных радикалов (стирол, метилметакрилат). Ранее нами [9] обнаружена специфическая спонтанная полимеризация акриламида в глицерине. Иницирование полимеризации наблюдалось в отсутствие инициаторов при растворении мелкодисперсной взвеси твердого акриламида в глицерине. Повышение вязкости раствора при полимеризации в пограничном слое твердой поверхности мономера приводит к возникновению глобулярной структуры, причем рост полимерных цепей в глобуле происходит по радикальному механизму, так как введение в глицерин ингибитора радикальной полимеризации (гидрохинона) подавляет процесс полимеризации.

Цель настоящей работы – изучение природы активных центров и особенностей спонтанной полимеризации акриламида в системе акриламид–глицерин.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Акриламид дважды перекристаллизовывали из раствора ацетона и измельчали в агатовой ступке (размер частиц ~100 мкм). Глицерин классификации ч.д.а. (99.3%) специальной очистке не подвергали. Согласно ГОСТ, в качестве примесей гли-

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

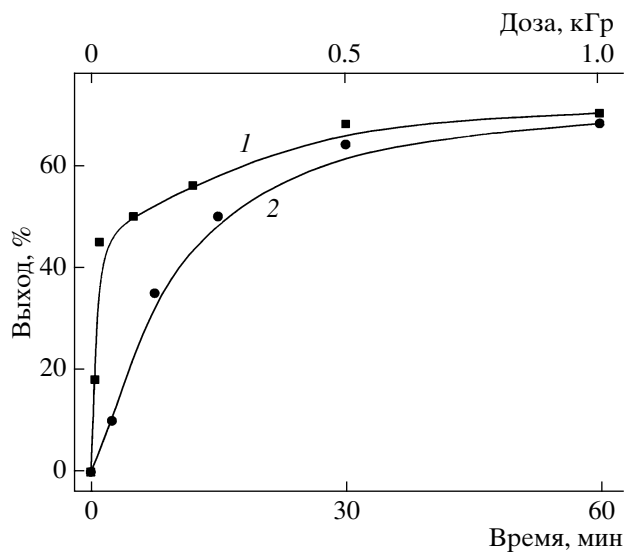


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от продолжительности фотолиза глицерина светом $\lambda \geq 360$ нм (1) и дозы γ -облучения (2).

церин содержал сульфаты и хлориды железа, свинца, серебра, эфиры жирных кислот. Для активации глицерина применяли фотолиз и радиолиз. Фотолиз проводили полным светом лампы ДРШ-1000 в кюветах из кварцевого ($\lambda \geq 236$ нм, интенсивность 7.6×10^{17} квант/см² с) или молибденового ($\lambda \geq 360$ нм, интенсивность 4.1×10^{17} квант/см² с) стекла при 298 К, радиолиз – на установке “Гамма ток-100” (источник γ -излучения изотоп ⁶⁰Со, мощность дозы 0.5 Гр/с).

Мелкодисперсную взвесь мономера готовили при добавлении 20 мас. % акриламида в глицерин и перемешивали в течение 10 с. Вакуумирование образцов не проводили, так как растворенный кислород воздуха не влиял на процесс полимеризации. Выход полимера определяли гравиметрически после термостатирования образцов в светонепроницаемом термостате в течение 60 мин при 298 К. Образовавшийся полимер отделяли от глицерина и непрореагировавшего акриламида этанолом и высушивали до постоянной массы. Глицерин регенерировали, отмывая его от образовавшегося полимера этанолом; остаточный этанол откачивали на вакуумной установке. В качестве ингибитора использовали стабильный нитроксильный радикал (НР) 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксил. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона ЭПР-21 при 77 К и мощности СВЧ-поля $\sim 10^{-4}$ Вт. Концентра-

цию парамагнитных центров определяли по спектрам ЭПР с использованием эталонного образца с известным числом спинов (“боковым” эталоном был стабильный сигнал Cr^{3+} в кристалле рубина). Абсолютная ошибка измерений, включая регистрацию и двойное интегрирование спектров, составляла $\pm 15\%$.

Низкотемпературные исследования спонтанной полимеризации акриламида проводили методом калориметрии [10]. Мелкодисперсную смесь мономер–глицерин готовили перемешиванием в жидком азоте измельченного (при 77 К) фотолизированного глицерина с 20%-ным раствором акриламида в нефотолитованном глицерине. Образцы помещали в охлажденный до 77 К блок сканирующего дифференциального калориметра и нагревали со скоростью 0.5 град/мин.

Спектры оптического поглощения снимали на спектрофотометре “Specord M-40” в кюветах толщиной 1 см, газообразные продукты фотолиза глицерина анализировали на масс-спектрометре МИ-1201В. Пероксидные соединения определяли иодометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [9] при использовании разных партий глицерина была обнаружена невоспроизводимость получаемых результатов. В некоторых партиях глицерина акриламид не полимеризовался, поэтому процесс спонтанной полимеризации следует связывать с наличием в глицерине соединений, способных к образованию активных частиц, инициирующих полимеризацию мономера. Это могут быть комплексные соединения молекул глицерина с примесями или другие соединения, образующиеся при производстве и хранении глицерина в результате светового, радиационного, теплового и других видов воздействия. Оказалось, что активация глицерина происходит при обычном дневном освещении или γ -облучении, причем для активации не требуется больших доз и длительного фотолиза. Так, предельный выход полимера ($\sim 70\%$) достигается при облучении глицерина дозой ~ 0.5 кГр, а при фотолизе ($\lambda \geq 360$ нм) – в течение 30 мин (рис. 1). Из полученных данных следует, что фотолиз и радиолиз глицерина действительно приводят к образованию и стабилизации активных промежуточных частиц (АПЧ),

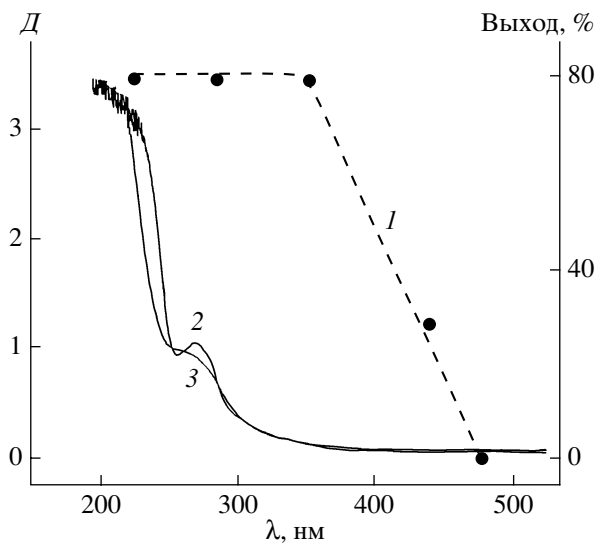


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от длины волны света, фотолизующего глицерин (1), а также спектры оптического поглощения исходного (2) и фотолизованного (3) глицерина. Толщина образца 1 см.

способных инициировать полимеризацию акриламида. Поскольку наиболее быстрая активация наблюдалась при фотолизе, когда облучение глицерина в течение 1 мин приводило к образованию 45% полимера, дальнейшие исследования осуществляли с использованием фотооблучения. На рис. 2 (кривая 1) представлена зависимость выхода полимера от длины волны света, фотолизующего глицерин. Как видно, технический глицерин активируется светом в широкой полосе от 236 до 450 нм. Строго говоря, молекула глицерина не должна поглощать в этой области, так как содержит связи С–С, С–Н, С–О и О–Н, поглощающие в вакуумном ультрафиолете. Поэтому очевидно, что активация глицерина является фотосенсибилизированным (через микропримеси) процессом. Сенсибилизаторами могут быть сульфаты и хлориды железа, свинца, серебра, эфиры жирных кислот. В спектре оптического поглощения исходного глицерина имеется полоса при $\lambda_{\max} \approx 275$ нм, которую можно отнести к поглощению примесей (рис. 2, кривая 2).

Спонтанную полимеризацию можно условно разделить на следующие стадии: активация глицерина, при которой происходит образование и стабилизация АПЧ; распад АПЧ и образование первичных радикалов акриламида (R_o^{AA}); иници-

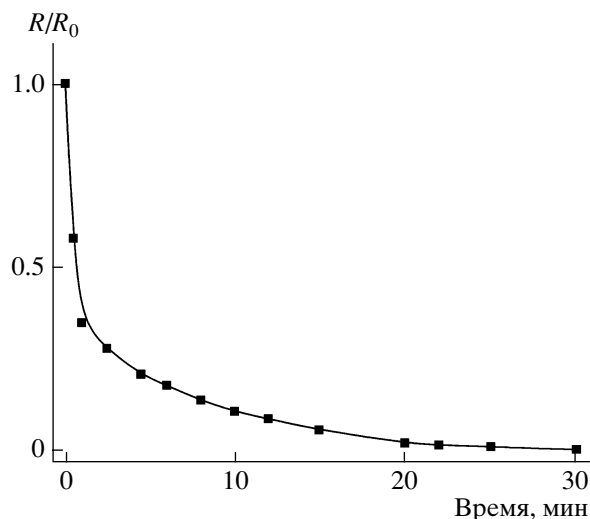


Рис. 3. Зависимость изменения относительной концентрации НР от продолжительности фотолиза глицерина светом $\lambda \geq 360$ нм. $[R]_0 = 3.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

рование ($R_o^{AA} + AA \rightarrow R_p^{AA}$) и рост полимерных цепей ($R_p^{AA} + AA \rightarrow \dots$).

Активацию глицерина исследовали методом ингибирования, используя стабильный НР, широко применяемый для исследования радикальных процессов [3, 4]. Радикалы вводили в нефотолитованный глицерин при 293 К и за изменением их концентрации следили методом ЭПР. Фотолиз глицерина, содержащего ингибитор, приводил к гибели введенных радикалов. На рис. 3 представлена зависимость концентрации НР от продолжительности облучения глицерина $\lambda \geq 360$ нм. Полная гибель радикалов происходит через 30 мин фотолиза, и при введении в такой глицерин акриламида полимер не образуется. Следовательно, в присутствии нитроксильных радикалов АПЧ не стабилизируются, а гибель НР свидетельствует о генерации радикальных частиц в системе. Это могут быть радикалы R^\bullet , HO^\bullet , H^\bullet , возникающие из молекулы глицерина в результате сенсибилизированного фотолиза. Энергии квантов света с $\lambda = 236$ и 360 нм (470 и 342 кДж/моль соответственно) достаточно для разрыва связей молекулы глицерина, образования атома Н и радикалов [11]. В пользу генерации водорода свидетельствуют масс-спектры газообразных продуктов фотолиза ($\lambda \geq 236$ нм), указывающие на возникновение

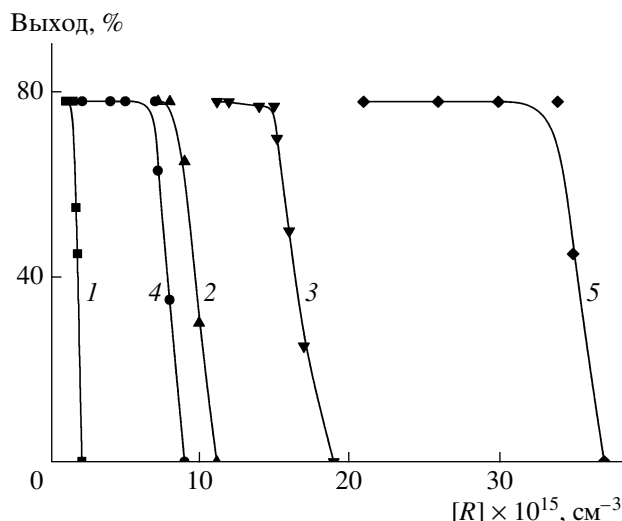


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от концентрации НР в фотолизированном $\lambda \geq 360$ (1–3) и 236 нм (4, 5) глицерине. Продолжительность фотолиза 1 (1, 4), 5 (2, 5) и 10 ч (3).

соединения с массой, равной двум, и подтверждающие диссоциацию водородсодержащих связей. Радикалы и атомы водорода легко избегают обратной реакции в “клетке” и перемещаются в объеме образца, пока не прорекомбинируют или не вступят в реакцию с молекулой [12]. По-видимому, взаимодействие радикалов с молекулой глицерина приводит к получению АПЧ.

Дальнейшие эксперименты были направлены на изучение свойств АПЧ, оценки скорости их образования и распада, определения общего количества АПЧ и количества этих частиц, принимающих участие в образовании полимера. На рис. 4 представлена зависимость выхода полимера от концентрации НР, введенных в глицерин после фотолиза. При концентрации НР, соизмеримой с концентрацией стабилизированных АПЧ, выход полимера резко снижается. С увеличением продолжительности фотолиза и уменьшением длины волны λ концентрация АПЧ возрастает. Из серии кривых рис. 4 была получена зависимость концентрации АПЧ от продолжительности фотолиза при $\lambda \geq 236$ и 360 нм (рис. 5), что позволило определить скорость образования АПЧ. При облучении глицерина светом $\lambda \geq 236$ нм $v \approx 2 \times 10^{12}$ см⁻³/с, при $\lambda \geq 360$ нм $v \approx 4.2 \times 10^{11}$ см⁻³/с. Скорость образования радикалов глицерина, определенная по начальному участку кинетиче-

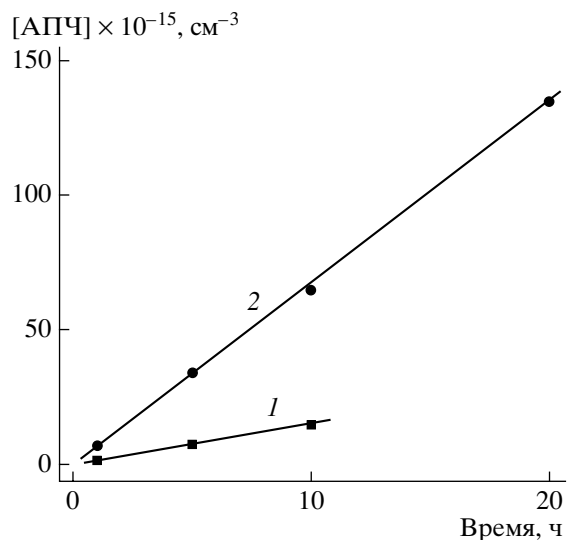


Рис. 5. Зависимость концентрации АПЧ от продолжительности фотолиза глицерина $\lambda \geq 360$ (1) и 236 нм (2).

ской кривой гибели НР из данных рис. 3, $v \approx 4.2 \times 10^{16}$ см⁻³/с. Тогда доля АПЧ от общего количества образующихся (при $\lambda \geq 360$ нм) радикалов составляет $\sim 10^{-5}$.

При фотолизе глицерина светом $\lambda \geq 236$ нм в течение 20 ч в системе стабилизируется до 1.4×10^{17} см⁻³ АПЧ, однако методом ЭПР (чувствительность 10^{14} спин/см³) наличие парамагнитных частиц в образце не зафиксировано. Следовательно, АПЧ являются диамагнитными частицами. В предположении комплексной структуры АПЧ были сняты спектры оптического поглощения активированного ($\lambda \geq 236$ нм, 5 ч) глицерина. При этом полоса поглощения при $\lambda_{\text{max}} \approx 275$ нм уменьшалась, что свидетельствовало о разрушении микропримесей (рис. 2, кривая 3); дополнительного поглощения в области 200–500 нм, которое можно было бы связать с возникновением комплексов, обнаружено не было.

Как было показано в работе [9], спонтанная полимеризация акриламида в глицерине протекает по радикальному механизму. Поэтому естественно предположить, что инициирование полимеризации происходит при распаде АПЧ с образованием радикалов, и присоединение радикалов распада к двойной связи мономера приводит к получению R_o^{AA} . Гибель НР также свидетельствует

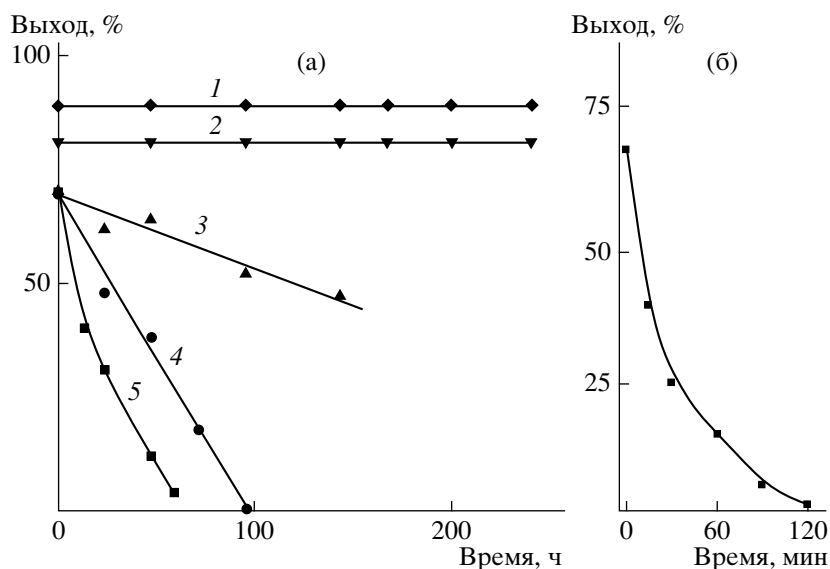


Рис. 6. Зависимость выхода полимера от продолжительности термостатирования при 298 (а) и 318 К (б) фотолизованного глицерина в течение различного времени и разным значении λ . а: $\lambda \geq 236$ (1, 2) и 360 нм (3–5), время фотолиза 5 (1) и 1 ч (2–5); б: $\lambda \geq 360$ нм, время фотолиза 1 ч.

о распаде АПЧ по радикальному механизму [13]. Так, введение НР в активированный глицерин в концентрации, необходимой для ингибирования полимеризации, приводило к быстрой гибели НР, и последующей полимеризации не наблюдалось. Однако АПЧ является нестабильной частицей, которая может распасться самопроизвольно или при добавлении акриламида в глицерин. При этом радикалы распада присоединяются к двойной связи акриламида, образуя радикал R_o^{AA} , который инициирует рост полимерных цепей.

Были проведены оценки начальной скорости самораспада АПЧ при разной температуре. На рис. 6 представлена зависимость выхода полимера от продолжительности термостатирования активированного глицерина при разной температуре и времени облучения глицерина светом с $\lambda \geq 360$ и 236 нм. Скорость полимеризации и выход полимера пропорциональны начальной концентрации активных частиц, поэтому уменьшение выхода полимера с увеличением времени термостатирования фотолизованного ($\lambda \geq 360$ нм) глицерина связано, по-видимому, с его дезактивацией. Повышение температуры и добавление растворителей (например, H_2O) приводит к увеличению скорости дезактивации глицерина, т.е. распада АПЧ. Начальная концентрация АПЧ составляет $\sim 1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5) и, следовательно,

но, скорость самораспада АПЧ при 273 К равна $\sim 6.2 \times 10^8$, при 293 К – 4.3×10^9 , при 318 К – $1.7 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}/\text{с}$, в присутствии воды при 293 К – $7.0 \times 10^9 \text{ см}^{-3}/\text{с}$. Из полученных данных оценена энергия активации самораспада АПЧ ~ 100 кДж/моль, что подтверждает неустойчивость этих частиц при обычных температурах.

Для образцов, облученных $\lambda \geq 236$ нм, выход полимера не изменялся за время термостатирования фотолизованного глицерина ~ 240 ч (рис. 6). Вероятно, АПЧ не полностью расходуются в реакции полимеризации, и большая их часть не участвует в образовании полимера. Действительно, при повторном использовании регенерированного глицерина наблюдалась эффективная полимеризация акриламида, и выход полимера достигал 80%. Поэтому при концентрации АПЧ $> 10^{15} \text{ см}^{-3}$ по выходу полимера нельзя делать выводы о дезактивации глицерина и, следовательно, о стабильности АПЧ.

Для образования $\sim 70\%$ полимера (с учетом передачи цепи $\sim 10^4$ [14]) требуется $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ АПЧ [9]. За время полимеризации (60 мин) распадается $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ частиц, что недостаточно для получения такого количества полимера, даже при условии полного расходования АПЧ для образования R_o^{AA} . Поэтому реакцию спонтанной поли-

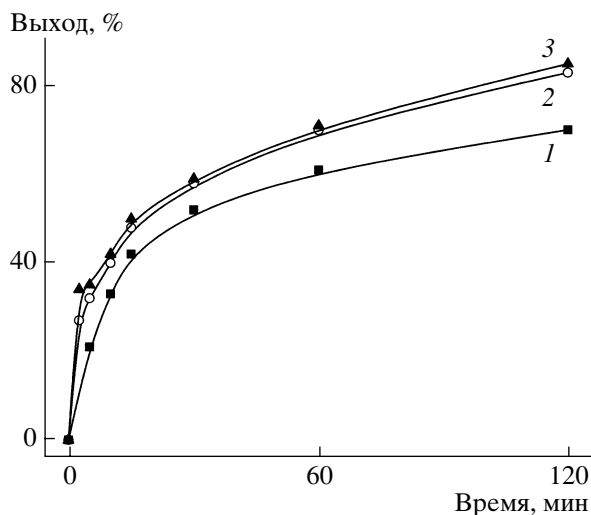


Рис. 7. Зависимость выхода полимера от продолжительности термостатирования фотолизованного глицерина при исходной концентрации АПЧ 1.5×10^{15} (1), 7×10^{15} (2) и $3.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (3).

меризации нельзя связывать только с безактивным распадом АПЧ.

Как показали предыдущие исследования [9], скорость полимеризации и выход полимера возрастают с увеличением содержания в образцах нерастворенного акриламида. В гомогенных растворах, когда акриламид полностью растворен в глицерине, реакция спонтанной полимеризации протекает с низким выходом полимера (~10%). Это связано, вероятно, с различиями процессов распада АПЧ в гомогенных растворах и образцах, содержащих мелкодисперсную взвесь. Следовательно, основная доля R_o^{AA} (10^{14} – 10^{15} см^{-3}), инициирующая рост полимерных цепей, создается в результате распада АПЧ при растворении акриламида в глицерине, когда из-за градиента концентрации на границе твердой поверхности мономера и растворителя возникают межмолекулярные напряжения. В пограничном слое твердой поверхности акриламида происходит образование R_o^{AA} , инициирование и рост полимерных цепей. Быстрому росту полимерных цепей способствует высокая концентрация мономера вследствие растворения, что ведет к возникновению полимерной оболочки вокруг твердой поверхности частичек мономера и формированию глобулярной структуры образца.

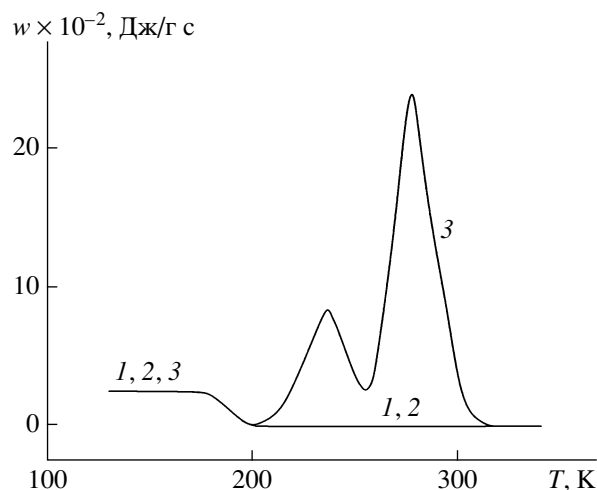


Рис. 8. Калориметрические кривые разогрева нефотолизованного (1) и фотолизованного $\lambda \geq 360 \text{ нм}$ в течение 1 ч глицерина (2), а также механической мелкодисперсной смеси, полученной при 77 К из фотолизованного глицерина и измельченного гомогенного раствора акриламида в нефотолизованном глицерине (3).

Зависимость выхода полимера от продолжительности термостатирования мелкодисперсной взвеси акриламида в фотолизованном глицерине, содержащем от 1.5×10^{15} до $3.0 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ АПЧ, представлена на рис. 7. Скорость полимеризации и выход полимера при изменении концентрации АПЧ более чем на порядок различаются несущественно. Это является дополнительным подтверждением того, что на образование полимера расходуется практически одинаковое количество стабилизированных АПЧ (10^{14} – 10^{15} см^{-3}). Избыточное количество АПЧ не приводит к возникновению R_o^{AA} и в реакции не участвуют. Из-за медленного самораспада АПЧ сохраняются длительное время, поэтому повторное использование глицерина после его регенерации приводит к эффективной полимеризации.

Аналогичные результаты спонтанной полимеризации акриламида наблюдали и в γ -активированном глицерине. Активность глицерина оставалась постоянной при выдерживании его в светонепроницаемой оболочке более четырех месяцев.

Распад АПЧ под действием акриламида с образованием R_o^{AA} может происходить при более низ-

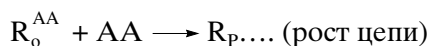
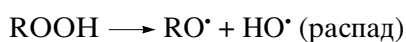
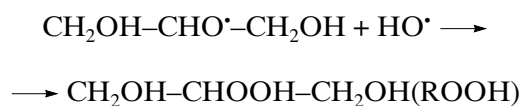
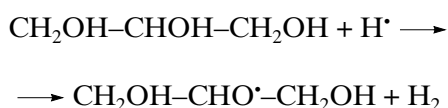
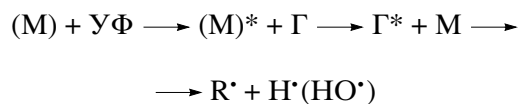
ких температурах и инициировать спонтанную полимеризацию. Для проверки этого предположения были проведены калориметрические исследования низкотемпературной полимеризации акриламида в фотолизованном глицерине после его растекловывания. В вязкой переохлажденной жидкости трансляционная подвижность реагирующих частиц не является препятствием для инициирования и роста полимерных цепей [15]. Калориметрические данные представлены на рис. 8. При нагревании нефотололизованного и фотолизованного глицерина в интервале 180–200 К наблюдается переход из твердого стеклообразного состояния в вязкую переохлажденную жидкость. При более высоких температурах никаких фазовых изменений нет, и калориметрические кривые полностью совпадают (кривые 1, 2). При нагревании механической смеси, приготовленной из стеклообразного гомогенного раствора акриламида в нефотололизованном глицерине и измельченного (при 77 К) фотолизованного глицерина, после растекловывания в интервале 200–315 К происходит интенсивное тепловыделение (кривая 3), связанное с процессом спонтанной полимеризации акриламида. Выход полимера достигает 80%. Раздвоение пика (как и в работе [9]) связано, очевидно, с физической неоднородностью переохлажденной жидкости и формированием глобулярной структуры при полимеризации. Переохлажденная жидкость содержит области гомогенного раствора акриламида. Наличие градиента концентрации и механических напряжений в пограничном слое глобул создают, по-видимому, условия для распада АПЧ и образования первичных радикалов R_o^{AA} . Полимерные цепи в вязкой переохлажденной жидкости обладают низкой трансляционной подвижностью, что ограничивает обрыв цепей, а молекулы мономера эффективно подаются к активному центру растущей полимерной цепи. Быстрый рост полимерных цепей замедляется по ходу полимеризации в результате диффузионных затруднений, возникающих вследствие формирования глобулярной структуры (пик при 200–250 К). При дальнейшем повышении температуры скорость реакции увеличивается, а при ~280 К происходит спад вследствие уменьшения концентрации мономера. Следовательно, уменьшение температуры не снижает активности промежуточных частиц и

эффективности полимеризации. Из-за низкой энергии активации АПЧ легко распадаются, по-видимому, только под действием акриламида, поскольку самораспад при низких температурах маловероятен. Передача цепи ($\sim 10^4$) обеспечивает высокий выход полимера ($\sim 80\%$) так же, как и при комнатной температуре.

Анализируя спектральные и кинетические данные относительно АПЧ, можно заключить, что промежуточные частицы представляют собой диамагнитные молекулярные структуры, которые вследствие низкой энергии активации (~ 100 кДж/моль) медленно распадаются в обычных условиях на радикалы. Распад АПЧ интенсифицируется при растворении в активированном глицерине твердого акриламида. Подобными свойствами могут обладать пероксидные соединения. Для проверки образования пероксидов был проведен фотолиз ($\lambda \geq 236$ нм, 20 ч) тщательно вакуумированного глицерина, в образцах которого методом иодометрии обнаружили гидропероксидные соединения. Их количество $\sim 1.2 \times 10^{17}$ см⁻³ практически совпадает с количеством АПЧ, определенным методом ингибирования ($\sim 1.4 \times 10^{17}$ см⁻³). Таким образом, активация глицерина заключается в накоплении гидропероксидов, способных при добавлении мономера распадаться на радикалы, вызывать образование R_o^{AA} , инициирующих рост полимерных цепей.

Поскольку гидропероксиды присутствовали в вакуумированном глицерине, их генерация не связана с внешним кислородом. В этом случае “строительным материалом” для ROOH могут быть радикалы глицерина и атомарный водород, образующиеся в результате сенсibilизированного фотолиза. Схему можно представить следующим образом. При фотоактивации фотоны поглощаются молекулами примеси (M)*, передающей энергию возбуждения на молекулу глицерина (в схеме – Г), что приводит к разрыву связей. Образовавшиеся атомы H и радикалы глицерина не стабилизируются в жидкости и быстро исчезают, но незначительная часть ($\sim 0.001\%$) успевает прореагировать с молекулами глицерина и образовать гидропероксид ROOH. Пониженное значение энергии активации (~ 100 кДж/моль) распада ROOH свидетельствует о более слабой пероксидной связи (чем в обычных пероксидах), что мож-

но объяснить влиянием водородных связей функциональных групп ОН молекулы, а эффективный распад на радикалы при растворении акриламида – влиянием механических напряжений при разрушении твердой фазы. Перечисленные факторы способствуют протеканию полимеризации при низких температурах:



Следует отметить, что данные о естественной активации глицерина (например, при обычном дневном освещении) могут представлять интерес для прикладной химии, поскольку этот спирт широко применяется в медицине и биологии, пищевой и косметической промышленности, для производства взрывчатых веществ и в других областях. Взаимодействие гидропероксидов с примесями, находящимися в глицерине, может приводить к образованию радикалов, стимулировать побочные реакции с накоплением нежелательных продуктов. Особенно это важно для медицинских и пищевых продуктов в связи с возможной ролью свободнорадикальных реакций в развитии патологических состояний организма (злокачественный рост опухолей, процессы старения).

Таким образом, обнаружена специфическая спонтанная полимеризация акриламида при растворении его в активированном глицерине, протекающая в интервале 200–300 К. От классических образцов спонтанной полимеризации она отличается тем, что полимеризуется не чистый мономер, а мономер, растворяемый в глицерине. Растворение акриламида стимулирует процесс

распада на радикалы гидропероксидных групп, накопленных в глицерине в условиях естественного хранения и инициирующих спонтанную полимеризацию акриламида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972.
2. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: АН СССР, 1966.
3. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
4. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978.
5. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
6. Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
7. Розенберг Б.А., Джавадян Э.А., Кузина С.И., Михайлов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1973.
8. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
9. Большаков А.И., Кирюхин Д.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1621.
10. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
11. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967.
12. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970.
13. Mel'nikov M.Ya., Smirnov V.A. Handbook of Photochemistry of Organic Radicals. Begell House. New York: Wallingford, 1996.
14. Большаков А.И., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 2. С. 367.
15. Barkalov I.M., Bol'shakov A.I., Mikhailov A.I. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 7. P. 773.

Spontaneous Polymerization of Acrylamide in Glycerol: Active Centers and Specific Features

A. I. Bol'shakov, S. I. Kuzina, and D. P. Kiryukhin

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: kir@icp.ac.ru*

Abstract—The nature of active centers and the specific features of the spontaneous polymerization of acrylamide in glycerol in the range 300–77 K have been studied. Glycerol activation is needed for polymerization. At this stage, active intermediate species are formed and stabilized under the action of photo- and γ radiation. Intermediate species are hydroperoxide compounds resulting from the sensitized (through technical traces) photolysis (or radiolysis) of glycerol. The decomposition of hydroperoxides into radicals on addition of finely dispersed acrylamide powder into the activated glycerol yields primary acrylamide radicals that initiate the growth of polymer chains.

УДК 541(64+515)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТА ГЕМИНАЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ КЕТИЛЬНЫХ И АМИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДОМ ПММА

© 2008 г. **В. Б. Иванов, Е. Ю. Хавина**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 05.06.2007 г.

Принята в печать 27.03.2008 г.

Изучены закономерности образования и рекомбинации радикальных пар при фотовосстановлении бензофенона дифениламино в твердом ПММА. На основании анализа концентрационных зависимостей выхода продуктов рекомбинации (триарилметанового красителя или триарилкарбинола) установлено, что реакция протекает лишь в относительно больших локальных участках с эффективным радиусом ~1.4 нм. В отличие от реакции тушение фосфоресценции кетона амином, приводящее к возникновению первичных радикальных пар, осуществляется практически в каждом участке молекулярного размера с радиусом ~1.0 нм, содержащем исходные реагенты. В пленках, полученных из хлорсодержащих растворителей, важными побочными процессами являются деструкция ПММА с образованием концевых макрорадикалов и дегидрохлорирование. Эти процессы являются основной причиной значительного по масштабу и длительности фотохимического последствия. Отсутствие заметных магнитных эффектов свидетельствует о том, что определяющим фактором эволюции радикальных пар является не спиновая, а молекулярная динамика реагирующих частиц и их локального окружения.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования химических процессов с участием низкомолекулярных веществ в твердых полимерных системах обусловлена их значимостью для регулирования физических и химических свойств, а также стабильности полимерных материалов.

Наиболее важны и распространены свободно-радикальные процессы, изучению которых посвящено большое число работ [1, 2]. Многие из них направлены на исследование фотохимических реакций, протекающих с образованием радикальных пар. Использование импульсных методов фотовозбуждения позволяет генерировать радикальные пары и свободные радикалы в больших концентрациях, надежно их идентифицировать, а также изучать закономерности превращения таких частиц прямыми методами [3–6]. Значительный интерес представляет установление структуры и закономерностей образования продуктов реакций, поскольку в твердых полимер-

ных системах могут реализоваться необычные пути превращения радикальных пар. В частности, было показано, что в твердом ПВХ [6], как и в мицеллярных системах, при фотовосстановлении бензофенона (I) дифениламино (II) образуется триарилкарбинол (III), а из последнего, в свою очередь – соответствующий триарилметановый краситель (IV), легко идентифицируемый по характерному поглощению в видимой области спектра (максимум поглощения при 502 нм). Существенно, что в растворах в органических растворителях данная реакция не происходит. Принципиальной особенностью процесса в ПВХ по сравнению с мицеллярными системами является практически полное отсутствие влияния внешнего магнитного поля на эволюцию радикальных пар при сохранении заметного отрицательного воздействия на выход красителя.

Цель настоящей работы – анализ особенностей взаимодействия ароматического кетона и амина в твердом ПММА. При этом решали следующие основные задачи: установление закономерностей образования красителя в темновых стади-

E-mail: ivb@chph.ras.ru (Иванов Виктор Борисович).

ях процесса; выявление особенностей, связанных с надмолекулярной структурой пленки; оценка клеточных эффектов как для первичного взаимодействия реагентов, так и для реакции радикальных пар, приводящей к образованию красителя и его предшественника; анализ соотношения первичных реакций образования радикальных пар и вторичных процессов, способствующих деструкции полимера; выявление общих закономерностей и специфических особенностей влияния полимерной матрицы на спиновую и молекулярную динамику.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нестабилизированный промышленный ПММА с $M = 1.6 \times 10^5$ использовали без дополнительной очистки. Кетон I квалификации ч. и амин II квалификации ч.д.а. дважды перекристаллизовывали из этанола.

Пленки толщиной 200 мкм получали медленным испарением растворителя из раствора ПММА в метиленхлориде или в бензоле, нанесенного на стеклянную полированную поверхность, и затем отслаивали водой. Необходимые добавки соединений I (0.1 моль/кг) и II (0.05–0.6 моль/кг) вводили в раствор полимера непосредственно перед приготовлением пленок.

При стационарном фотолизе образцы облучали в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм, выделяемым из общего излучения Нг-лампы высокого давления ДРШ-1000 светофильтрами БС6 и УФС6 в поле постоянного магнита с магнитной индукцией $B = 0.18$ Тл или в магнитном поле Земли ($B = 0.05$ мТл). Интенсивность падающего на образцы света измеряли с помощью термоэлемента АТ-50. В качестве дополнительного химического актинометра использовали фотопревращение кетона I, протекающее в отсутствие дополнительных реагентов в ПВХ с квантовым выходом 0.16 [7].

Для достижения полного превращения соединения III в IV пленки после облучения растворяли в хлороформе с добавлением 9%-ного раствора HCl.

Спектры фосфоресценции снимали с помощью установки, состоящей из источника света (Xe-лампа ДКСШ-150), монохроматора возбуждения SPM-2, термостатированного кюветного отделения, монохроматора регистрации MC-80 и

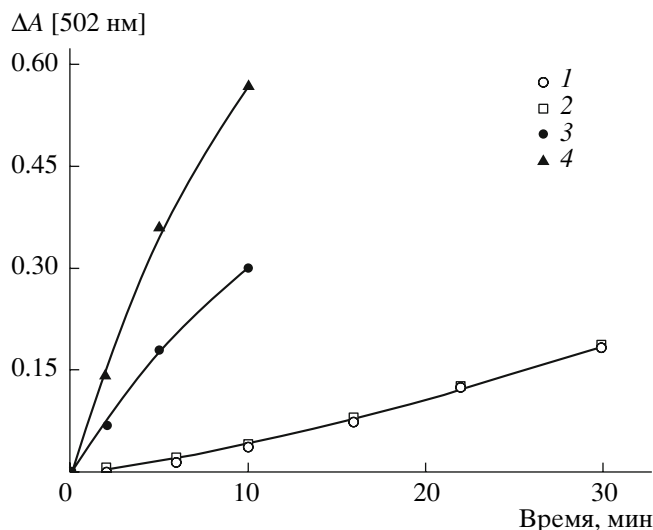


Рис. 1. Кинетические кривые накопления красителя при облучении в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм пленок, приготовленных из раствора ПММА в метиленхлориде (1, 2, 4) или в бензоле (3) и содержащих 0.1 моль/кг бензофенона I и 0.4 моль/кг дифениламина II. Кривые 1 и 2 получены при регистрации поглощения пленок непосредственно в процессе облучения в отсутствие дополнительного магнитного поля (1) и при наложении внешнего магнитного поля с $B = 0.18$ Тл (2), а кривые 3 и 4 – при регистрации поглощения после растворения пленок в смеси хлороформа и 9%-ной HCl. Точки 1, 2 – эксперимент, кривая – расчет по уравнению (1).

регистрирующей системы (ФЭУ-128 и самописец К-2-1). Пленочные образцы в специальных держателях помещали под углом 45° к падающему световому лучу. Длина волны возбуждения составляла 365 нм, регистрации 420 нм.

Спектры поглощения в УФ- и видимой области записывали с помощью спектрофотометра "Specord UV-VIS". Спектры ЭПР алкильных радикалов записывали на приборе ЭПР-В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении пленок ПММА, содержащих 0.1 моль/кг кетона I и 0.05–0.6 моль/кг амина II, полученных из хлорсодержащего растворителя (метиленхлорида), как и при облучении аналогичных пленок ПВХ [6], наблюдается характерное малиновое окрашивание, обусловленное образованием красителя IV (рис. 1, кривые 1, 2). В ПММА процесс, однако, имеет две характерные особенности: образование красителя продолжается с достаточно большой скоростью и после прекраще-

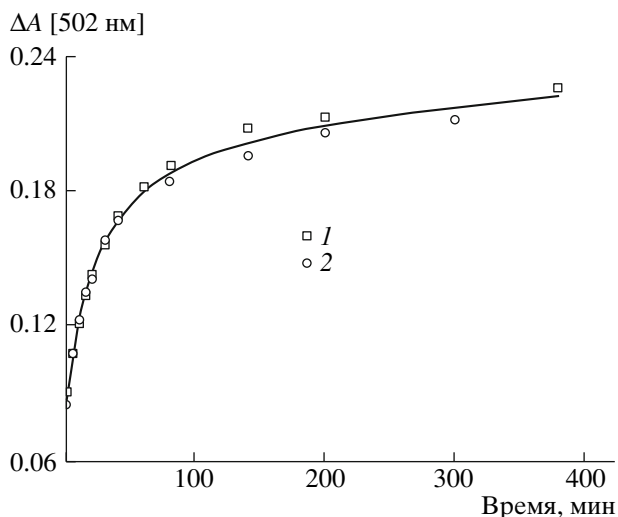
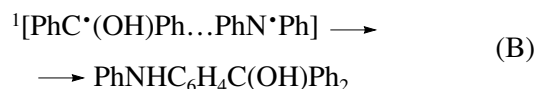
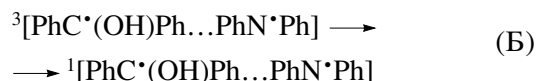
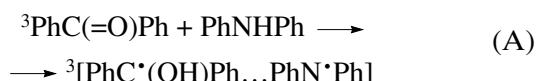
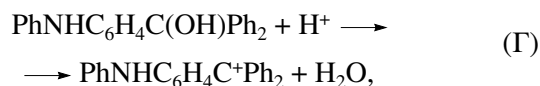


Рис. 2. Увеличение поглощения красителя после выключения света в предварительно облученной пленке ПММА, содержащей 0.1 моль/кг бензофенона I и 0.4 моль/кг дифениламина II. Предварительное облучение в течение 30 мин светом с $\lambda = 365$ нм проведено в отсутствие дополнительного магнитного поля (1) и при наложении внешнего магнитного поля с $B = 0.18$ Тл (2).

ния облучения (рис. 2); накопление красителя, регистрируемое сразу же после прекращения облучения, протекает с заметным индукционным периодом (рис. 1, кривые 1, 2). Естественное объяснение этих особенностей связано с двустадийностью процесса образования красителя. На первой стадии при рекомбинации кетильного и аминильного радикалов первичной радикальной пары образуется соответствующий триарилкарбинол III по схеме



На второй стадии карбинол III превращается в краситель IV при взаимодействии с HCl, образующейся при индуцированном радикалами разложении CH_2Cl_2 :



где PhC(=O)Ph , PhNHPH , $\text{PhNHC}_6\text{H}_4\text{C(OH)Ph}_2$ и $\text{PhNHC}_6\text{H}_4\text{C}^+\text{Ph}_2$ – молекулы I, II, III и IV соответственно, а левые индексы “1” и “3” указывают на синглетное возбужденное или триплетное состояние молекулы или радикальной пары $[\text{PhC}^*(\text{OH})\text{Ph}\dots\text{PhN}^*\text{Ph}]$.

Подтверждением механизма, лежащего в основе обнаруженных в данной работе особенностей процесса, являются следующие факты.

1. Облучение аналогичных пленок ПММА, приготовленных из не содержащего хлор растворителя (бензола), не приводит непосредственно к их окрашиванию.

2. При выдерживании предварительно облученных пленок, полученных из бензола, в газообразном HCl происходит их окрашивание, причем спектр окрашенного продукта соответствует спектру поглощения красителя, регистрируемого непосредственно при облучении пленок, приготовленных из CH_2Cl_2 .

3. Окраска облученных пленок, сформированных из CH_2Cl_2 , значительно усиливается при экспонировании в газообразном HCl или при растворении в смеси CHCl_3 и HCl даже в тех случаях, когда образцы предварительно выдерживали до достижения практически постоянного уровня фотохимического последствия.

4. Индукционный период, наблюдаемый для пленок, приготовленных из CH_2Cl_2 , исчезает, если краситель IV регистрируют после выдерживания пленок в газообразном HCl или после растворения и обработки раствора кислотой (рис. 1, кривые 3, 4).

В соответствии с развиваемыми в настоящей работе представлениями о механизме обнаруженного чрезвычайно сильного эффекта фотохимического последствия (выход продукта в темновой стадии сравним с его выходом в фотохимической), кинетика накопления красителя при облучении должна описываться уравнением (1), характерным для двух последовательных реакций первого порядка:

$$c_{\text{IV}} = c_0 \{ 1 - [k_{\text{IV}}/(k_{\text{IV}} - k_{\text{III}})] \exp(-k_{\text{III}}t) + [k_{\text{III}}/(k_{\text{IV}} - k_{\text{III}})] \exp(-k_{\text{IV}}t) \}, \quad (1)$$

где k_{III} и $k_{IV} = k_{IV}^0 [HCl]$ – эффективные константы скорости образования триарилкарбинола III и его превращения в краситель IV, c_{IV} – концентрация красителя в данный момент времени t , а $c_0 = \text{const}$ – концентрация “заготовок” (кластеров I и II), превращение которых может приводить к образованию карбинола III или красителя IV.

Как видно на рис. 1 (кривые 1 и 2), экспериментальные данные достаточно хорошо описываются зависимостью (1), что служит дополнительным подтверждением предложенного механизма обнаруженного явления.

Сумма продуктов рекомбинации (триарилкарбинол и краситель) накапливается без индукционного периода (в отличие от индивидуально взятого красителя) (рис. 1, кривые 3 и 4). Однако начальная скорость их образования и предельный выход, регистрируемые после растворения облученных пленок и обработки HCl, существенно зависят от природы растворителя, из которого получены пленки (рис. 1). По-видимому, почти в 2 раза более высокий выход для пленки, сформированной из раствора в CH_2Cl_2 по сравнению с пленкой, сформированной из бензола, обусловлен ее более рыхлой структурой. Это в свою очередь связано с повышенной скоростью испарения растворителя, имеющего более низкую температуру кипения при обычных условиях формирования пленок ($20 \pm 2^\circ C$).

В соответствии с предлагаемым механизмом (реакции (A)–(B)), карбинол III представляет собой продукт геминальной рекомбинации радикальной пары, состоящей из кетильного и аминильного радикала, и, следовательно, одним из ключевых факторов является первичное взаимодействие соединений I и II с образованием радикальной пары. Данные по тушению фосфоресценции бензофенона I дифениламином II (рис. 3, кривая 1), а также результаты исследования образцов методом лазерного импульсного фотолиза свидетельствуют о том, что при достаточно больших концентрациях амина II ($c_{II} \geq 0.4$ моль/кг) практически все образующиеся под действием света триплетные состояния I взаимодействуют с II с образованием радикальных пар. Тушение фосфоресценции удовлетворительно описывается уравнением Перрена [8]

$$I = I_0 \exp(-NV_q c_{II}), \quad (2)$$

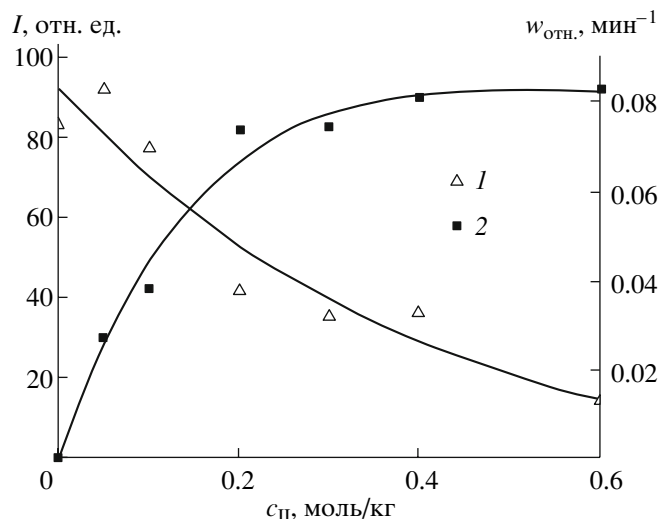


Рис. 3. Уменьшение относительной интенсивности фосфоресценции бензофенона I (0.1 моль/кг) (1) и увеличение скорости образования красителя (2) с ростом концентрации дифениламина II. $T = 20 \pm 1^\circ C$, вакуум, длина волны возбуждения 365 нм. Точки – эксперимент, кривые – расчет по уравнениям (2) и (3) соответственно.

в котором I и I_0 – интенсивности фосфоресценции соединения I в присутствии и в отсутствие тушителя II, c_{II} – концентрация дифениламина II, $V_q = 4/3\pi R_q^3$ – объем сферы тушения с радиусом R_q , N – число Авогадро.

Рассчитанная из экспериментальных данных рис. 3 величина радиуса взаимодействия R_q составляет ~ 1.0 нм. Это значение близко к величинам молекулярных радиусов и характерно для обменного взаимодействия между донором и тушителем, когда тушение осуществляется по механизму переноса энергии (для триплетных состояний), или переноса электрона, или атома водорода (и для триплетных, и для синглетных состояний). Следовательно, первичное взаимодействие соединений I и II описывается простой статистической моделью, не учитывающей, в частности, известные представления об образовании комплексов между молекулами I и II [9].

Скорость образования карбинола III, определяемого по количеству красителя IV после обработки облученных образцов кислотой, растет с концентрацией амина, тогда как интенсивность фосфоресценции I падает (рис. 3). Зависимость скорости w от концентрации амина II достаточно

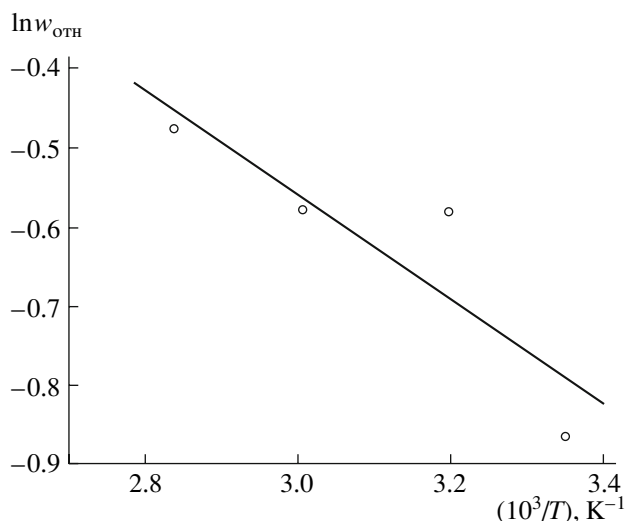


Рис. 4. Зависимость относительной скорости образования красителя от температуры при облучении в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм пленок ПММА, содержащих 0.1 моль/кг бензофенона I и 0.2 моль/кг дифениламина II.

хорошо описывается модифицированным уравнением Перрена:

$$w = w_{\infty}[1 - \exp(-NV_r c_{II})], \quad (3)$$

где w_{∞} – скорость реакции при предельной (“бесконечно большой”) концентрации дифениламина II, $V_r = 4/3\pi R_r^3$ – объем клетки с радиусом R_r , в которой осуществляется реакция.

Определяемый по уравнению (3) радиус R_r взаимодействия соединений I и II с образованием продукта III составляет ~ 1.4 нм, что значительно больше, чем величина R_q для тушения фосфоресценции, описываемого выражением (2). Это означает фактически, что реакция протекает только в больших клетках, где свободный объем достаточен не только для существенного изменения гибридизации реагирующих центров, но и для перегруппировки частиц, необходимой для изменения их взаимного расположения.

Дополнительное подтверждение обсуждаемых особенностей процесса, связанных с протеканием реакции только в относительно больших клетках, получено при анализе температурной зависимости реакции (рис. 4). Оцениваемая по данным рис. 4 энергия активации реакции в интервале 25–80°C составляет ~ 6 кДж/моль. Это значение в 2.5 раза меньше, чем энергия активации расхо-

вания радикальных пар, образующихся при фотовосстановлении бензофенона 2,4,6-триметилфенолом (~ 14 кДж/моль) [5]. При рассмотрении указанных различий необходимо учитывать, что более высокое значение энергии активации получено для процесса с участием меньших по размеру феноксильных, а не относительно больших аминильных радикалов. Так как повышение температуры не приводит к заметному увеличению выхода радикальных пар, который и при комнатной температуре практически является количественным, относительно слабое возрастание выхода карбинола III с повышением температуры можно связать с увеличением в полимерной матрице числа клеток, в которых становится возможной существенная перестройка реагирующих радикальных пар.

Непосредственный выход радикалов первичной радикальной пары из клетки практически равен нулю, и ни кетильные, ни аминильные радикалы не удается зарегистрировать методом ЭПР даже при длительном облучении пленок ПММА, содержащих соединения I и II в больших концентрациях. Однако при облучении пленок, полученных из CH_2Cl_2 , обнаружено появление характерных сигналов, относящихся к спектрам концевых радикалов ПММА [10], которые весьма устойчивы в вакууме. Кинетика накопления радикалов носит сложный характер: после относительно небольшого скачкообразного накопления в начальный момент облучения наблюдается длительный стационарный участок, на котором радикалы образуются практически с постоянной скоростью. Как видно на рис. 5, скорость накопления макро-радикалов увеличивается с ростом концентрации II. Эта особенность может быть связана с тем, что изучаемая система фактически является тройной синергической, поскольку, как уже отмечалось выше, в пленке содержатся не удаляемые при обычных условиях остатки растворителя, участвующие в процессе. Теория тройных синергических систем достаточно подробно рассмотрена в работах [11, 12] и здесь не анализируется. Отметим только, что представленные на рис. 5 результаты, свидетельствующие о протекании радикальных реакций с участием полимера и хлорсодержащего растворителя, являются дополнительным аргументом в пользу предложенного в данной работе механизма, объясняющего обнаруженные чрезвычайно большие эффекты фотохимического

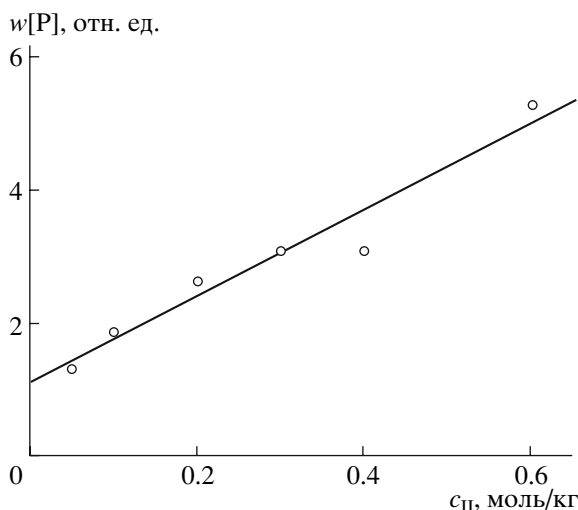


Рис. 5. Увеличение стационарной скорости накопления концевых алкильных макрорадикалов ПММА с ростом концентрации дифениламина II при облучении пленок ПММА, содержащих 0.1 моль/кг бензофенона I в вакууме светом с $\lambda = 365$ нм.

последствия. С точки зрения основной анализируемой в настоящем сообщении реакции рекомбинации первичной радикальной пары с образованием нового продукта III, реакция фотоиницируемой деструкции полимера представляет собой побочный процесс. Однако она, безусловно, не может в заметной мере ограничить эффективность основной реакции, поскольку ее выход мал.

Для изученной реакции и процесса эволюции радикальных пар, образованных кетильным и аминильным радикалами в ПММА в целом, как и для аналогичных радикальных пар в других твердых полимерах [13, 14], спиновая динамика не является определяющим фактором. Об этом свидетельствует отсутствие влияния внешнего магнитного поля на выход красителя IV как непосредственно в процессе облучения (рис. 1), так и на стадии фотохимического последствия (рис. 2), что служит дополнительным косвенным указанием на то, что лимитирующим фактором является молекулярная динамика реагирующих частиц и их локального окружения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты в сочетании с имеющимися литературными данными позволяют сформулировать следующие общие закономерности процесса.

В твердых полимерах наряду с диспропорционированием, протекает рекомбинация радикальных пар, приводящая в случае пар, состоящих из кетильного и аминильного радикала, к образованию нового продукта – производного триарилкарбинола, превращающегося под действием кислот в соответствующий триарилметановый краситель.

Выход продукта рекомбинации относительно мал, поскольку реакция осуществляется в небольшом числе локальных участков с достаточным свободным объемом – нанореакторах (для ПММА – нанореакторах с эффективным радиусом ~ 1.4 нм).

В хлорированных полимерах и в пленках, полученных из хлорсодержащих растворителей, важным побочным процессом является индуцированное радикалами дегидрохлорирование, приводящее к образованию красителя в результате взаимодействия триарилкарбинола с HCl непосредственно в процессе облучения. Для пленок ПММА, сформированных из хлорсодержащего растворителя, эти процессы являются основной причиной очень значительных по масштабу и длительности эффектов фотохимического последствия.

Основной фактор, определяющий эффективность процесса рекомбинации, – не спиновая, а молекулярная динамика реагирующих частиц и их локального окружения. Этим обусловлено отсутствие заметных магнитных эффектов в процессах образования триарилкарбинола и соответствующего красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Emanuel N.M., Buchachenko A.L. Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization. Utrecht: VNU Science Press, 1987.
2. Shlyapintokh V.Ya. Photochemical Conversion and Stabilization of Polymers. Munich: Hanser Publ., 1984.
3. Ефремкин А.Ф., Левин П.П., Иванов В.Б. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. № 3. С. 645.
4. Левин П.П., Кузьмин В.А., Иванов В.Б., Селихов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 10. С. 1742.

5. Куценова А.В., Кутыркин В.А., Левин П.П., Иванов В.Б. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 360.
6. Иванов В.Б., Левин П.П., Селихов В.В., Хавина Е.Ю. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 2. С. 204.
7. Ivanov V.B., Zhuravlev M.A. // Polym. Photochem. 1986. V. 7. № 1. P. 55.
8. Perrin F. // C. r. Acad. Sci. 1924. Т. 178. P. 1978.
9. Lee H.H., Warner J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 1. P. 209.
10. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1976.
11. Иванов В.Б., Хавина Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2084.
12. Хавина Е.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ РАН, 2003.
13. Иванов В.Б., Куценова А.В., Хавина Е.Ю. // Изв. РАН. Сер хим. 2005. № 6. С. 1403.
14. Куценова А.В., Левин П.П., Иванов В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 4. С. 733.

Mechanism by Which the Product of Heminal Recombination of Ketyl and Aminyl Radicals Forms in Solid Poly(methyl methacrylate)

V. B. Ivanov and E. Yu. Khavina

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: ivb@chph.ras.ru*

Abstract—The mechanism of formation and recombination of radical pairs upon photoreduction of benzophenone by diphenylamine in solid poly(methyl methacrylate) has been studied. By analyzing the concentration dependences of the yield of recombination products (triarylmethane dye or triarylcarbinol), it has been found that the reaction occurs only in relatively large local sites with an effective radius of ~1.4 nm. In contrast, the quenching of ketone phosphorescence by amine, resulting in the generation of primary radical pairs, is carried out in nearly every molecular site with an approximate radius of 1.0 nm containing the initial reagents. In films prepared from chlorinated solvents, the degradation of poly(methyl methacrylate) accompanied by the formation of end macroradicals and dehydrochlorination are important side processes. These processes are mainly responsible for significant long-term photochemical posteffect. The absence of marked magnetic effects indicates that the molecular dynamics of reacting particles and their local environment, rather than spin dynamics, controls the evolution of radical pairs.

УДК 541(64+49):532.77

КОНТРОЛИРУЕМАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНОГО КОМПЛЕКСА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

© 2008 г. М. В. Жирякова, В. А. Изумрудов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

*Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 20.12.2007 г.

Принята в печать 12.02.2008 г.

Флуоресцентными методами изучено взаимодействие меченого полиметакрилатного аниона с алифатическими и ароматическими катионными ПАВ различной структуры в водных и водно-солевых средах. Показано, что варьированием рН раствора, концентрации ПАВ, числа метиленовых групп в алкильном фрагменте, а также природы аминогруппы можно эффективно воздействовать на связывание ПАВ молекулой полианиона. Обнаруженное последовательное и существенное упрочнение комплексов при замене четвертичной аминогруппы ПАВ на третичную, вторичную и первичную аминогруппы свидетельствует о важности стерического соответствия зарядов в ионных парах, что может быть особенно полезным для создания полимер-коллоидных систем с контролируемой стабильностью в водно-солевых средах.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексообразование в смесях растворов ионных ПАВ и противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов уже давно привлекает внимание специалистов, занимающихся фундаментальными и прикладными исследованиями в различных областях коллоидной химии, физической химии полимеров, молекулярной биологии и биотехнологии. Неослабевающий интерес к продуктам такого взаимодействия – полимер-коллоидным комплексам (ПКК) – во многом обусловлен удобством использования ПКК для моделирования процессов самосборки и самонастройки сложных полимер-коллоидных систем. Выявление факторов, контролирующих образование ПКК, а также их перестройку и диссоциацию под действием внешних условий, может иметь большое практическое значение, например для повышения эффективности очистки сточных вод, разработки новых экологически важных систем и процессов, усовершенствования мицеллярного катализа, создания средств доставки лекарств и генетического материала в клетки.

Несмотря на успешное развитие этого направления в целом, еще остается много проблем, требующих своего разрешения. Так, фундаментальный вопрос об устойчивости ПКК в водно-солевых средах, который тесно связан с поиском оптимальных условий практического использования полимер-коллоидных систем, изучен явно недостаточно. Выяснение роли малых ионов приобретает особую значимость, если рассматривать реакции комплексообразования как модели процессов, происходящих в живых организмах с участием клеточных мембран, где всегда присутствуют низкомолекулярные электролиты. Данным обстоятельством объясняется большое количество работ, посвященных этой проблеме [1–12]. В подавляющем большинстве случаев результаты исследований приводятся в виде изотерм сорбции ПАВ цепью полианиона в растворах с различной ионной силой, создаваемой введением того или иного низкомолекулярного электролита. Только в одной из известных нам публикаций [12] приведен полный профиль разрушения ПКК под действием вводимой соли, который получили на основании данных по подвижности спинового зонда в смесях растворов полиметакрилатного аниона (ПМА) и додецилтриметиламмоний бромиды. К сожалению, аналогичных профилей для других

E-mail: izumrud@genebee.msu.su (Изумрудов Владимир Алексеевич).

пар полимер–ПАВ в работе не представлено, что не позволяет делать заключения о влиянии природы и структуры компонентов на диссоциацию комплекса. Кроме того, концентрацию ПАВ в смесях с полианионом сохраняли неизменной и заведомо более высокой по сравнению с критической концентрацией мицеллообразования, что оставляет открытым важный вопрос о роли концентрации ПАВ в поведении водно-солевых растворов ПКК. Наконец, использование в работе слабокислого водного раствора в качестве реакционной среды тоже не представляется удачным. Хорошо известно, что при значении рН 6,0, выбранном для опытов, конформация цепи ПМА далека от развернутого клубка. Значительная часть карбоксильных групп остается незаряженной и участвует в образовании внутрицепных водородных связей, которые наряду с гидрофобными взаимодействиями α -метильных групп вызывают существенную компактизацию полимера.

В данной работе мы попытались восполнить указанные пробелы. Использовали широкий набор катионных ПАВ, что позволило изучить влияние длины гидрофобного “хвоста” и природы гидрофильной “головки” ПАВ на его взаимодействие с полианионом и на устойчивость ПКК. Как и в упомянутом исследовании, высокомолекулярным компонентом комплекса служил полианион ПМА. Однако эксперименты осуществляли не в слабокислых, а в слабощелочных средах, когда поликислота ионизована практически нацело, что сводит к минимуму образование водородных связей. За состоянием ПКК следили флуоресцентными методами, высокая чувствительность которых позволила надежно установить концентрационные режимы комплексообразования в водных и водно-солевых средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали препараты NaCl, HCl и NaOH квалификации х.ч. 0,02 М буферные растворы готовили из биологических буферов HEPES (N-2-гидроксиэтил-пиперазин-N'-2-этаносульфокислота) (рН 7) и CHES (2-N-циклогексил-аминоэтансульфокислота) (рН 9) фирмы “Sigma” (США) с использованием бидистиллированной воды, которую дополнительно очищали на системе Milli-Q (“Millipore”, США).

Полиметакриловую кислоту (ПМАК) синтезировали радикальной полимеризацией и фракционировали дробным осаждением в смеси метанол–этилацетат [13]. Использовали фракцию ПМАК со среднемассовой степенью полимеризации $P_w = 3500$, определенной методом светорассеяния. Синтез меченной флуоресцирующими пиренильными группами полиметакриловой кислоты (ПМАК*) осуществляли взаимодействием фракции поликислоты с пиренилдиазометаном по методике [13]. Концентрацию пиренильных меток определяли из УФ-спектров раствора ПМАК* по характеристической полосе поглощения пиреновых групп при $\lambda = 342$ нм, принимая коэффициент мольной экстинкции $\epsilon_{342} = 5 \times 10^4$ моль⁻¹л см⁻¹ [13]. Образец ПМАК* содержал в среднем одну метку на 1250 звеньев.

Растворы флуоресцентно меченного полиметакрилатного аниона (ПМА*) готовили, растворяя навеску ПМАК* в бидистиллированной воде и добавляя эквивалентное (по отношению к карбоксильным группам полианиона) количество 0,1 М NaOH.

В качестве катионных ПАВ использовали N-додецилпиридиний хлорид (C₁₂Pu⁺Cl⁻), N-цетилпиридиний хлорид (C₁₆Pu⁺Cl⁻), N,N,N-триметилдодециламмоний бромид (C₁₂N⁺Me₃Br⁻), N,N,N-триметилтетрадециламмоний бромид (C₁₄N⁺Me₃Br⁻) и N,N,N-триметилгексилламмоний бромид (C₆N⁺Me₃Br⁻) фирмы “Tokio Casei Inc.” (Япония). Кроме того, изучали гидрохлорид додециламина (C₁₂NH₂), N-метилдодециламин (C₁₂NHMe) и N,N-диметилдодециламин (C₁₂NMe₂) фирмы “Sigma” (США). Характеристики ПАВ, которые использовали без дополнительной очистки, приведены в таблице.

Методы исследования

Спектрофотометрические измерения проводили на УФ-спектрофотометре “Hitachi 150-20” (Япония) в термостатированной ячейке при температуре 25°C.

За изменением интенсивности флуоресценции I пиреновой метки ПМА* следили с помощью спектрофлуориметра “Jobin Yvon-3CS” (Франция). Флуориметрическое титрование проводили непосредственно в кварцевой кювете при непрерывном перемешивании раствора и температуре

25°C. В экспериментах по тушению флуоресценции длины волн возбуждения и эмиссии составляли соответственно 342 и 395 нм. В опытах с использованием катионных ПАВ, не обладающих способностью тушить флуоресценцию, образование и разрушение ПКК фиксировали по отношению пиков 1 и 3 в спектре флуоресценции пиреновой метки ПМА* (длина волны возбуждения 374 нм). Временной интервал между введениями порций титранта в ходе титрования составлял 3 мин, что заведомо превышало время установления равновесного состояния в системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод тушения флуоресценции [15, 16] широко применяется для изучения комплексообразования в растворах разноименно заряженных полиэлектролитов. Он основан на использовании меченого полимера, чаще всего полианиона, контакт которого с противоположно заряженным полимером-тушителем в комплексе приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции раствора. Разрушение такого полиэлектролитного комплекса под действием внешних факторов, например, при добавлении низкомолекулярного электролита или за счет конкурентного вытеснения поликатиона-тушителя вводимым анионным ПАВ [17, 18], уменьшает число контактов метка-тушитель, что позволяет следить за полнотой диссоциации ПЭК по возгоранию флуоресценции. Аналогичный подход пригоден для изучения ПКК, в которых в качестве партнеров меченому полианиону подбирают катионные ПАВ с аминогруппами, способными тушить флуоресценцию метки. К числу тушителей относятся ПАВ с первичной, вторичной или третичной алифатической аминогруппой, а также с кватернизованной ароматической пиридиниевой группой. Так, образование ПКК в смесях растворов меченого ПМА* и додецилпиридиниевых катионов сопровождалось тушением флуоресценции, а последующее добавление анионного ПАВ приводило к ее возгоранию из-за образования смешанной мицеллы и высвобождения меченого полианиона [19]. ПАВ с четвертичными алифатическими аминогруппами не являются тушителями флуоресценции. Их взаимодействие с меченым полианионом можно регистрировать по изменению спектра флуоресценции пиреновой метки, реагирующей на смену полярности окружения.

Катионные поверхностно-активные вещества

Вещество	Брутто-формула	ККМ, моль/л [14]
C ₁₂ Py ⁺ Cl ⁻	C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (C ₅ H ₅)Cl ⁻	1.43 × 10 ⁻² (25°C)
		1.47 × 10 ⁻² (30°C)
C ₁₆ Py ⁺ Cl ⁻	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (C ₅ H ₅)Cl ⁻	9.0 × 10 ⁻⁴ (25°C)
		1.4 × 10 ⁻² (25°C)
C ₁₂ N ⁺ Me ₃ Br ⁻	C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻	1.42 × 10 ⁻² (30°C)
		3.6 × 10 ⁻³ (30°C)
C ₁₄ N ⁺ Me ₃ Br ⁻	C ₁₄ H ₂₉ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻	9.0 × 10 ⁻⁴ (25°C)
		9.2 × 10 ⁻⁴ (30°C)
C ₁₆ N ⁺ Me ₃ Br ⁻	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻	1.47 × 10 ⁻² (25°C)
		1.48 × 10 ⁻² (30°C)
C ₁₂ NH ₂	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ HCl	1.46 × 10 ⁻² (30°C)
		1.61 × 10 ⁻² (30°C)

Мы воспользовались обоими вариантами флуоресцентного анализа для изучения взаимодействия ПМА* с катионными ПАВ.

Взаимодействие ПМА* с пиридиниевыми ПАВ

В качестве пиридиниевых ПАВ использовали додецилпиридиний хлорид (C₁₂Py⁺Cl⁻) и цетилпи-

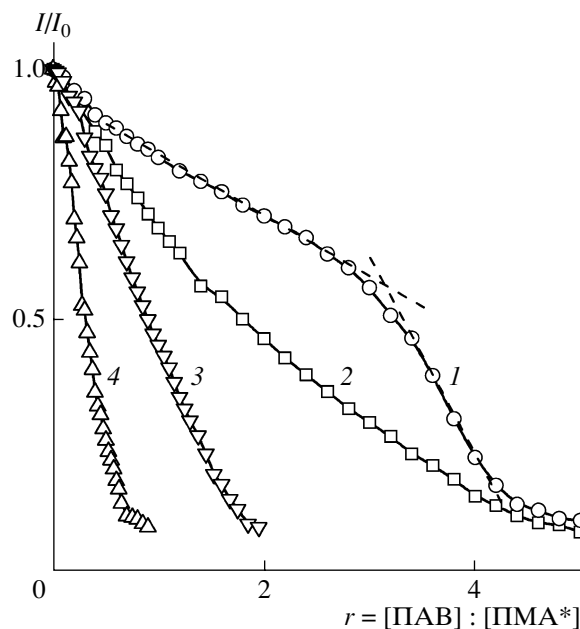


Рис. 1. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 от соотношения молярных концентраций ПАВ и мономерных звеньев полианиона $r = [\text{ПАВ}] : [\text{ПМА}^*]$ в смесях раствора ПМА* с растворами C₁₂Py⁺Cl⁻ (1, 2) и C₁₆Py⁺Cl⁻ (3, 4), полученные при pH 7.0 (2, 4) и 9.0 (1, 3). [ПМА*] = 4 × 10⁻⁵ моль/л.

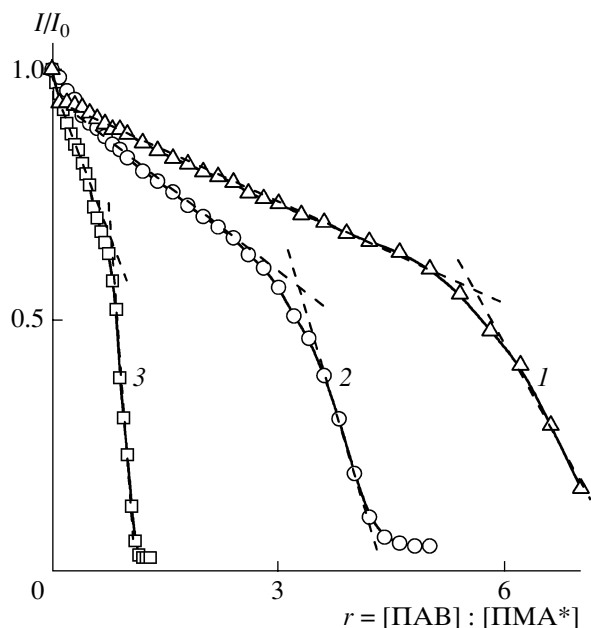


Рис. 2. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 от соотношения $r = [C_{12}Pu^{+}Cl^{-}] : [ПМА^*]$, полученные в смесях растворов компонентов с концентрацией ПМА* 2×10^{-5} (1), 4×10^{-5} (2), 1×10^{-4} моль/л (3). рН 9.0.

ридиний хлорид ($C_{16}Pu^{+}Cl^{-}$). На рис. 1 приведены кривые флуориметрического титрования растворов ПМА* различной концентрации растворами ПАВ, которое проводили, как это описано в экспериментальной части. По оси абсцисс отложено отношение мольных концентраций ПАВ и мономерных звеньев полианиона $r = [ПАВ] : [ПМА^*]$, а по оси ординат – относительная интенсивность флуоресценции I/I_0 , полученная нормированием значений I на интенсивность флуоресценции I_0 раствора ПМА* той же концентрации.

Добавление обоих ПАВ приводит к существенному уменьшению интенсивности флуоресценции пиренильной метки. Как и следовало ожидать, эффективность тушения гораздо выше при титровании раствора ПМА* раствором $C_{16}Pu^{+}Cl^{-}$ (рис. 1, кривые 3, 4). Хорошо известно, что электростатическое взаимодействие катионов ПАВ с полианионом, нейтрализующее взаимное отталкивание амфифильных молекул, способствует их сближению и агрегации. Самосборка мицелл ПАВ на цепи начинается при достижении так называемой критической концентрации агрегации (ККА), которая много меньше ККА свободного ПАВ. Ясно, что величина ККА цетилпиридиний

хлорида, обладающего более длинным “хвостом” и относительно низкой ККА (9.0×10^{-4}) моль/л, должна быть ниже ККА додецилпиридиний хлорида, имеющего ККА 1.43×10^{-2} моль/л. Поэтому и тушение флуоресценции меток вводимым $C_{16}Pu^{+}Cl^{-}$ гораздо эффективнее, кривые 3 и 4 на рис. 1 расположены левее кривых 1 и 2, соответствующих титрованию раствором $C_{12}Pu^{+}Cl^{-}$.

Значительное и монотонное уменьшение интенсивности флуоресценции при титровании раствором $C_{16}Pu^{+}Cl^{-}$ (рис. 1, кривые 3, 4) указывает на то, что добавление уже первых порций катионного ПАВ оказывается достаточным для создания концентрации, соответствующей или превышающей ККА. По-другому выглядит кривая титрования додецилпиридиний хлоридом при рН 9.0 (кривая 1), которая состоит из двух участков. Переход ко второму участку, где тушение осуществляется более эффективно, наблюдается при соотношении компонентов $r = 3$. Этот переход разумно связать с началом агрегации катионов $C_{12}Pu^{+}$ на цепи ПМА*. В пользу такого предположения свидетельствует вид флуориметрических кривых, полученных титрованием раствором того же ПАВ растворов ПМА* различной концентрации при рН 9.0 (рис. 2, кривые 1–3). На них тоже присутствуют два участка, причем уменьшение концентрации ПМА* приводит к снижению эффективности тушения и смещению области перехода вправо по оси абсцисс. Значения составов смесей r , при которых осуществляется переход, определяли по пересечению касательных к обоим участкам кривых, а из них находили концентрации $C_{12}Pu^{+}Cl^{-}$, соответствующие началу второго участка. Эти величины составили 1.1×10^{-4} (кривая 1), 1.2×10^{-4} (кривая 2) и 1.0×10^{-4} моль/л (кривая 3), т.е. совпали между собой в пределах ошибки измерения. Из этого следует, что концентрацию 1.1×10^{-4} моль/л можно принять за ККА додецилпиридиний хлорида в присутствии практически полностью заряженной цепи ПМА*.

Аналогичный немонотонный ход концентрационных зависимостей мы наблюдали при титровании растворов ПМА* растворами других катионных ПАВ, имеющих относительно высокие ККА, в частности додецилтриметиламмоний бромидом (поведение этой системы рассмотрено ниже). Во всех случаях область перехода определялась не соотношением компонентов r , а кон-

центрацией ПАВ в растворе, что служит весомым аргументом в пользу оценки ККА из кривых флуориметрического титрования. Однако следует иметь в виду, что найденные таким образом значения ККА могут быть заниженными из-за предпочтительного связывания образующихся агрегатов ПАВ пиреновой меткой. Известно [20], что гидрофобная пиренильная группа полианиона склонна формировать вокруг себя гидрофобное окружение и быть в контакте с пиридиниевыми звеньями-тушителями, образуя с ними комплекс с переносом заряда (КПЗ). Оба эти фактора могут способствовать агрегации ПАВ вокруг метки.

Кривые 2 и 4 расположены на рис. 1 левее кривых 1 и 3, т.е. изменение рН от 9.0 до 7.0 приводит к увеличению эффективности тушения метки вводимыми катионами ПАВ. Это неудивительно, поскольку уменьшение рН вызывает значительное снижение заряда ПМА* из-за протонирования карбоксилатных групп, и при фиксированном составе смеси $r = [\text{ПАВ}] : [\text{ПМА}^*]$ на одно место электростатического связывания цепи приходится большее число молекул вводимого ПАВ. Кроме того, компактизация клубка ПМА*, вызываемая частичной потерей заряда, образованием внутрицепных водородных связей с участием протонированных карбоксильных групп, а также гидрофобным взаимодействием α -метильных групп, может способствовать взаимодействию молекул ПАВ с полианионом и их агрегации, приводящей к тушению метки. В этом случае начальный участок, присутствующий на кривой титрования при рН 9.0 (кривая 1), вырождается, и излома не наблюдается (кривая 2).

Введение раствора хлористого натрия в растворы комплексов (ПМА*– $\text{C}_{12}\text{Py}^+\text{Cl}^-$), приготовленных при рН 9.0, сопровождается возгоранием флуоресценции, указывающим на разрушение ПКК (рис. 3). В смеси состава $r = 5$ диссоциация начинается сразу же и быстро прогрессирует по мере титрования (кривая 1), тогда как при двукратном увеличении содержания ПАВ в исходной смеси ($r = 10$) стабильность комплекса заметно возрастает (кривая 2). В последнем случае на кривой титрования появляется начальный участок, свидетельствующий об отсутствии диссоциации комплекса вплоть до 0.015 М NaCl. Очевидно, что стабилизация вызвана увеличением содержания

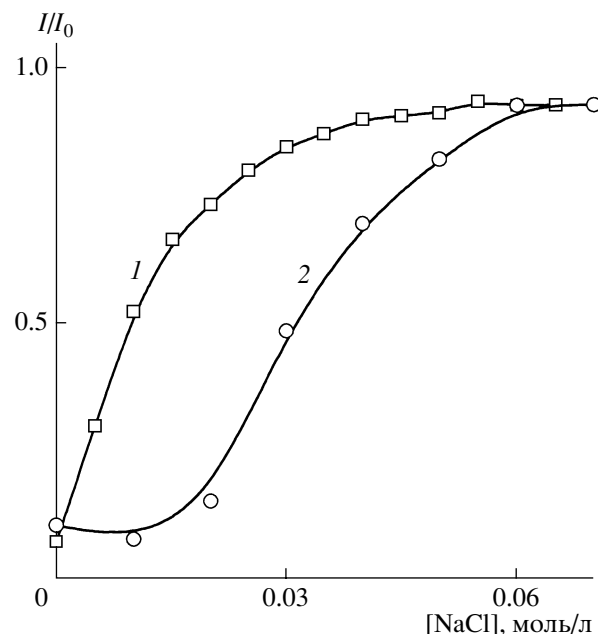


Рис. 3. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 растворов смесей ПМА* и $\text{C}_{12}\text{Py}^+\text{Cl}^-$ различного состава $r = [\text{C}_{12}\text{Py}^+\text{Cl}^-] : [\text{ПМА}^*]$ от концентрации NaCl. $r = 5$ (1), 10 (2). рН 9.0, $[\text{ПМА}^*] = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

связанного ПАВ в системе из-за смещения равновесия реакции в сторону образования ПКК. Доля молекул ПАВ, иммобилизованных на цепи, возрастает, обеспечивая достижение достаточно высоких чисел агрегации в ассоциатах, стабилизирующих комплекс.

Аналогичный концентрационный эффект наблюдается и для других пар полианион–ПАВ. Так, в смесях цетилпиридиний хлорида и ПМА* (рис. 4) изменение состава $r = [\text{C}_{16}\text{Py}^+\text{Cl}^-] : [\text{ПМА}^*]$ от 0.7 (кривая 1) до 5.0 (кривая 2) при рН 7.0 вызывает пятикратное увеличение устойчивости комплекса по отношению к действию хлористого натрия.

Кривая диссоциации ПКК, образованного сильно связывающимся цетилпиридиний хлоридом (рис. 4, кривая 2), очень напоминает профили разрушения ПЭК, построенных из ПМА* и поликатионов с пиридиниевыми группами в мономерных звеньях [21], которое протекает кооперативно и практически при той же ионной силе растворов. Не исключено, что это совпадение не случайно. Ионные пары в комплексах обоих семейств состоят из заряженных карбоксилатных

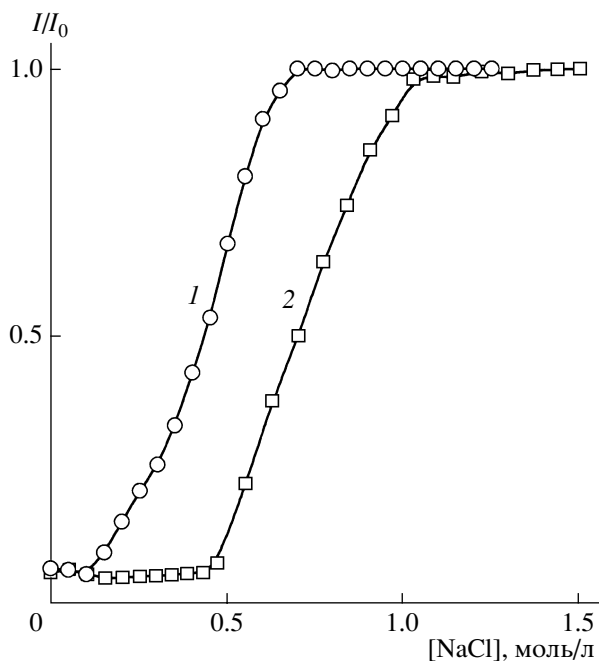


Рис. 4. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 растворов смесей ПМА* и $C_{16}Pu^+Cl^-$ различного состава $r = [C_{16}Pu^+Cl^-] : [ПМА^*]$ от концентрации NaCl. $r = 0.7$ (1), 5 (2). pH 7.0, $[ПМА^*] = 4 \times 10^{-5}$ моль/л.

групп ПМА* и пиридиновых групп партнера. Поскольку значительное гидрофобное взаимодействие молекул $C_{16}Pu^+Cl^-$, иммобилизованных на полианионе, способствует их объединению в агрегаты, возникает последовательность ионных пар, необходимая для кооперативного связывания. Как известно [22], в растворах разноименно заряженных полиэлектролитов для этого достаточно четырех–шести заряженных звеньев, следующих друг за другом по цепи. Добавление соли приводит к экранированию зарядов и к возрастанию числа заряженных групп, обеспечивающих кооперативное взаимодействие. При концентрациях ПАВ, близких к ККМ, диссоциация ПКК может осуществляться кооперативно путем перехода мицелл ПАВ в раствор. По всей вероятности, эта ситуация реализуется в рассматриваемой системе. Значение ККМ цетилпиридиний хлорида составляет 9×10^{-4} моль/л, что вдвое выше концентрации $C_{16}Pu^+Cl^-$, использованной для приготовления комплекса. Но если учесть, что диссоциация ПКК протекает при достаточно высокой концентрации соли, которая, как правило, существенно понижает величину ККМ, то это допущение становится вполне вероятным.

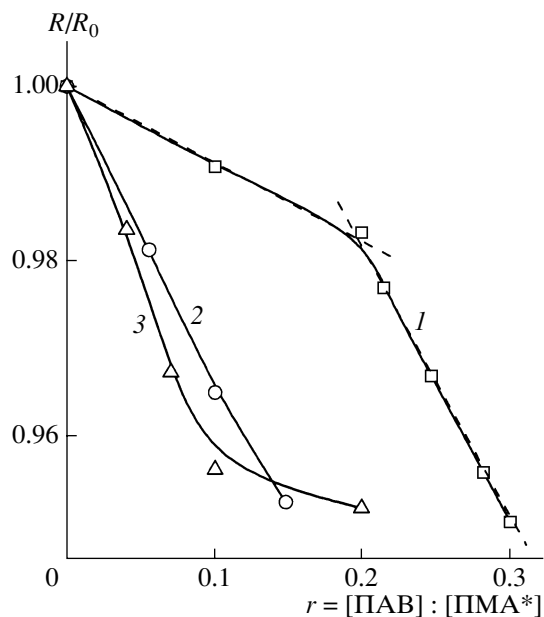


Рис. 5. Зависимости параметра R/R_0 от соотношения $r = [ПАВ] : [ПМА^*]$ в смесях раствора ПМА* с растворами $C_{12}N^+Me_3Br^-$ (1), $C_{14}N^+Me_3Br^-$ (2) и $C_{16}N^+Me_3Br^-$ (3). pH 9.0, $[ПМА^*] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л.

Взаимодействие ПМА* с триметиламмониевыми ПАВ

Использовали триметиламмониевые ПАВ с “хвостами”, состоящими из 12, 14 и 16 метиленовых групп. За взаимодействием ПАВ с ПМА* следили по изменению отношения R/R_0 , где $R = I_1/I_3$ и $R_0 = [I_1/I_3]_0$ – отношение интенсивностей флуоресценции первого и третьего пиков в спектре пиреновой метки полианиона ПМА*, находящегося соответственно в смеси с ПАВ и в свободном виде. Обоснование подхода изложено в работе [23], а процедура флуориметрического титрования описана в экспериментальной части.

Кривые титрования ПМА* растворами $C_{12}N^+Me_3Br^-$ (рис. 5, кривая 1) и $C_{16}N^+Me_3Br^-$ (кривая 3) очень напоминают кривые флуориметрического титрования ПМА* растворами пиридиновых ПАВ с тем же количеством метиленовых групп в “хвостах” (рис. 1, кривые 1, 3). И в этом случае связывание ПАВ с 12 метиленовыми группами в алкильном фрагменте осуществляется немонотонно. Концентрация $C_{12}N^+Me_3Br^-$, рассчитанная для области перехода (рис. 5, кривая 1), составила 1×10^{-4} моль/л, что практически совпадает

с величиной ККА, равной 1.1×10^{-4} моль/л, определенной из кривых тушения флуоресценции ПМА* раствором $C_{12}Pu^+Cl^-$ (рис. 2). Таким образом, оба метода дают близкие результаты, что позволяет с уверенностью оценивать величину ККА. Совпадение значений ККА для пиридиниевого и триметиламмониевого ПАВ с одинаковым числом метиленовых групп в “хвостах” и обладающих одинаковыми ККМ (1.4×10^{-2} моль/л), указывает на то, что влиянием образования КПЗ на величину ККА можно пренебречь. В противном случае следовало ожидать расхождения в оценках ККА, так как КПЗ образуется только при взаимодействии метки ПМА* с пиридиниевым ПАВ.

Близкое расположение кривых 2 и 3 на рис. 5 и отсутствие на них двух участков свидетельствуют о том, что $C_{14}N^+Me_3Br^-$ с 14 метиленовыми группами взаимодействует с ПМА* намного эффективнее, чем $C_{12}N^+Me_3Br^-$ с 12 метиленовыми группами. Это вполне согласуется со значением его ККМ, равным 3.6×10^{-3} моль/л, которое значительно ниже ККМ додецилтриметиламмоний бромида (1.4×10^{-2} моль/л).

На рис. 6 приведены кривые флуориметрического титрования смесей ПМА* с триметиламмониевыми ПАВ одинакового состава $r = 0.6$ раствором хлористого натрия. Как и следовало ожидать, наиболее стабильным оказался комплекс с $C_{16}N^+Me_3Br^-$, имеющим в “хвосте” наибольшее количество метиленовых групп (кривая 3). Заметная диссоциация ПКК начинается при $[NaCl] > 0.15$ моль/л, т.е. гораздо раньше, чем при титровании комплекса ПМА*– $C_{16}Pu^+Cl^-$ раствором хлористого натрия (рис. 4, кривая 2). Эти опыты проводили при практически одинаковых концентрациях $C_{16}N^+Me_3Br^-$ (2×10^{-4} моль/л) и $C_{16}Pu^+Cl^-$ (3×10^{-4} моль/л). Величины ККМ обоих ПАВ совпадают и составляют 9×10^{-4} моль/л. Поэтому причину значительного снижения устойчивости комплекса к действию соли следует искать в различии влияния пиридиниевой и триметиламмониевой “головак” ПАВ на комплексообразование.

Флуоресцентная метка ПМА* не образует КПЗ с молекулой $C_{16}N^+Me_3Br^-$, однако трудно представить, что отсутствие этого точечного взаимодействия может оказывать столь существенное дестабилизирующее влияние на весь ПКК. По крайней мере, оно практически не сказывается на ККА. Остается предположить, что дестаби-

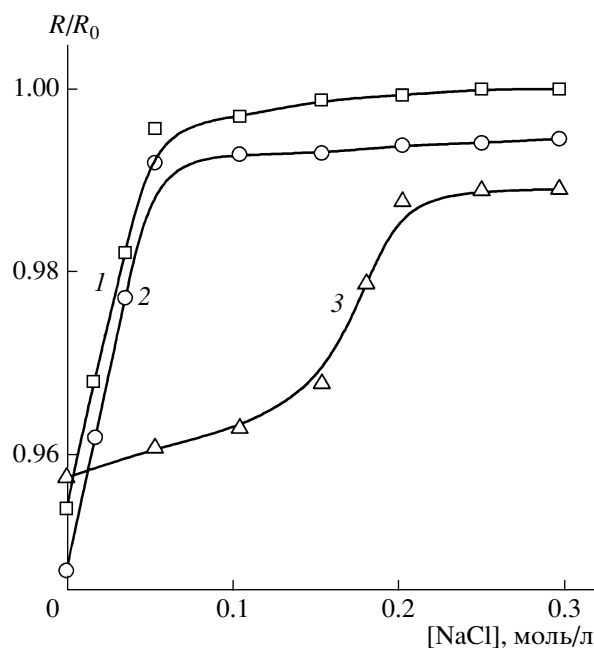


Рис. 6. Зависимости параметра R/R_0 от концентрации NaCl в смесях раствора ПМА* с растворами $C_{12}N^+Me_3$ (1), $C_{14}N^+Me_3$ (2) и $C_{16}N^+Me_3$ (3) состава $r = [ПАВ] : [ПМА^*] = 0.6$. pH 9.0, $[ПМА^*] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л.

лизация комплекса вызвана ослаблением электростатических взаимодействий из-за стерических затруднений. В пиридиниевой группе положительный заряд делокализован по ароматическому пиридиниевому кольцу, что способствует образованию более прочных ионных пар. При замене пиридиниевой “головки” ПАВ на триметиламмониевую расстояние между зарядами в ионной паре может возрасти, так как положительный заряд жестко фиксирован на четвертичном атоме азота и экранирован тремя метильными группами. По-видимому, по той же причине стабильность комплекса, образованного молекулами $C_{14}N^+Me_3Br^-$, оказывается относительно низкой (рис. 6, кривая 2). В условиях опытов он не выдерживает присутствия соли и диссоциирует после введения первых порций хлористого натрия, будучи ненамного стабильнее ПКК на основе $C_{12}N^+Me_3Br^-$ (кривая 1).

Влияние структуры аминогруппы ПАВ на стабильность ПКК

Для этих экспериментов использовали ПАВ с одинаковыми “хвостами”, состоящими из 12 метиленовых групп, и разными гидрофильными

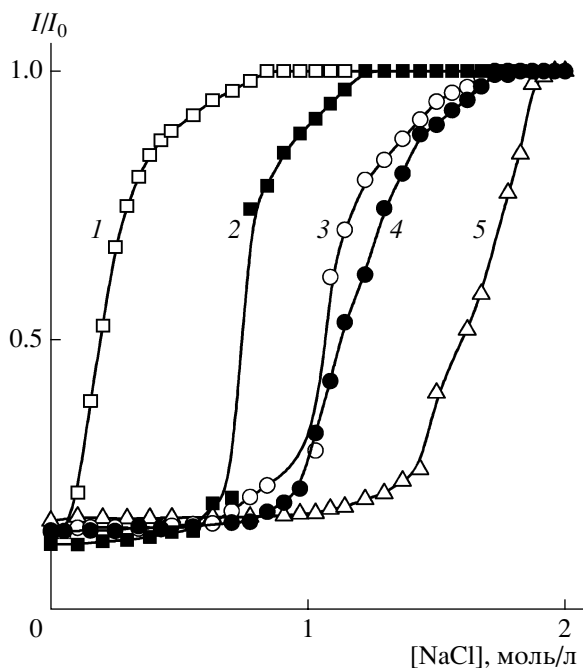


Рис. 7. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции I/I_0 от концентрации NaCl в смесях раствора ПМА* с растворами $C_{12}NMe_2$ (1, 2), $C_{12}NHMe_2$ (3, 4) и $C_{12}NH_2$ (5) состава $r = [ПАВ] : [ПМА^*] = 3$ при pH 9.0 (1, 3, 5) и 7.0 (2, 4). $[ПМА^*] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л.

“головками”, представляющими собой первичную ($C_{12}NH_2$), вторичную ($C_{12}NHMe$) и третичную ($C_{12}NMe_2$) аминогруппы. На рис. 7 приведены кривые флуориметрического титрования растворов смесей ПМА* и различных ПАВ состава $r = 3.0$ раствором хлористого натрия. Расположение кривых, полученных при pH 9.0 (кривые 1, 3, 5), показывает, что устойчивость комплексов к разрушающему действию низкомолекулярного электролита определяется структурой аминогруппы ПАВ и уменьшается в ряду $C_{12}NH_2 - C_{12}NHMe - C_{12}NMe_2$. По всей вероятности, экранирование положительного заряда ПАВ метильными группами, находящимися в “головке”, увеличивает расстояние между зарядами в ионной паре, ослабляя их взаимодействие и способствуя разрушению комплекса в солевых средах.

Снижение pH от 9.0 до 7.0 (рис. 7, кривые 2, 4) не оказывает никакого влияния на профиль разрушения самого устойчивого ПКК, образованного ПАВ с первичными аминогруппами (кривая 5). При этом комплекс с $C_{12}NHMe$ незначительно упрочняется (кривые 3 и 4), а стабильность комплекса с $C_{12}NMe_2$ резко возрастает (кривые 1 и 2).

Эти данные согласуются со значениями pK_a аминогрупп различной структуры. Известно, что pK_a первичной и вторичной аминогрупп достаточно высоки и близки, тогда как третичная аминогруппа обладает заметно более низким pK_a . Объединение ПАВ в агрегаты на цепи полианиона должно приводить к еще более заметному различию в значениях pK_a , как это наблюдается, например, для всех трех типов аминогрупп разветвленного полиэтиленimina при его комплексообразовании с полианионами [24]. По-видимому, подавляющее большинство первичных и вторичных аминогрупп ПАВ в ПКК протонировано уже при pH 9.0, тогда как доля протонированных третичных аминогрупп ПАВ остается сравнительно небольшой. Изменение pH от 9.0 до 7.0 приводит к их зарядению и росту числа ионных пар, стабилизирующих ПКК по отношению к разрушающему действию соли.

Важно, что даже при pH 7.0, когда количество ионных пар во всех ПКК близко к максимально возможному, последовательность $C_{12}NH_2 > C_{12}NHMe > C_{12}NMe_2$ остается неизменной. Более того, $C_{12}N^+Me_3Br^-$ с четвертичными аминогруппами занимает в этом ряду свое место, соответствующее крайнему правому положению. К такому выводу пришли, анализируя кривую флуориметрического титрования, аналогичную кривой 1 на рис. 6, но полученную нами для состава смеси $r = 3.0$. Как и в случае пиридиниевых ПАВ (рис. 4), диссоциация ПКК (рис. 7) происходит при тех же концентрациях низкомолекулярного электролита, что и разрушение соответствующих ПЭК. Устойчивость ПЭК, образованных полиаминами с первичными, вторичными, третичными и четвертичными аминогруппами, уменьшается в той же последовательности [24], что свидетельствует об определяющем влиянии стерического соответствия зарядов в ионных парах на стабильность ПКК и ПЭК в водно-солевых средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, варьированием pH раствора, концентрации ПАВ, числа метиленовых групп в алкильном фрагменте, а также природы аминогруппы можно эффективно воздействовать на связывание катионного ПАВ молекулой полианиона. Перечисленные факторы могут быть использованы для направленного изменения состояния полимер-коллоидных систем, что является

важным этапом на пути создания ПКК с контролируемой стабильностью в водно-солевых средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayakawa K., Kwak J.C.T. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 19. P. 3866.
2. Maltesh C., Somasundaran P. // *Langmuir*. 1992. V. 8. № 8. P. 1926.
3. Kawamoto T., Morishima Y. // *Langmuir*. 1998. V. 14. № 23. P. 6669.
4. Schillen K., Anghel D.F., Miguel M.G., Lindman B. // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 26. P. 10528.
5. Hansson P. // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 14. P. 4167.
6. Wang C., Sun Q., Tong Z., Liu X., Zeng F., Wu S. // *Colloid Polym. Sci.* 2001. V. 279. № 7. P. 664.
7. Wang C., Tam K.C. // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 17. P. 6484.
8. Wang X., Wang J., Wang Y., Yan H. // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 21. P. 9014.
9. Wang X., Li Y., Li J., Wang J., Wang Y., Guo Z., Yan H. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 21. P. 10807.
10. Treeby M., Chitanu G.C., Kogej K. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 288. № 1. P. 280.
11. Zhao X., Shang Y., Liu H., Hu Y. // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 314. № 2. P. 478.
12. Kasaikin V.A., Wasserman A.M., Zakharova J.A., Motyakin M.V., Kolbanovskiy A.D. // *Colloids Surf. A*. 1999. V. 147. № 1–2. P. 169.
13. Izumrudov V.A., Bronich T.K., Saburova O.S., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1988. V. 9. № 1. P. 7.
14. Поверхностно-активные вещества. Справочник под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979.
15. Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Садовский Н.А., Зезин А.Б., Кузьмин М.Г., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 107.
16. Izumrudov V.A., Savitsky A.P., Bakeev K.N., Zezin A.B., Kabanov V.A. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1984. V. 5. № 11. P. 709.
17. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 1994. Т. 338. № 1. С. 57.
18. Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 2. С. 223.
19. Лысенко Е.А., Бронич Т.К., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1994. Т. 36. № 2. С. 218.
20. Бакеев К.Н., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Б*. 1987. Т. 29. № 7. С. 483.
21. Пергушов Д.В., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1995. Т. 37. № 10. С. 1739.
22. Tsuchida E., Abe K. // *Adv. Polym. Sci.* 1982. V. 45. P. 1.
23. Dong D.C., Winnik M.A. // *Photochem. Photobiol.* 1982. V. 35. № 1. P. 17.
24. Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V., Kudaibergeev S.E. // *Biopolymers*. 1999. V. 52. № 2. P. 94.

Controlled Stability of a Polymer–Colloid Complex in Aqueous–Saline Solutions

M. V. Zhiryakova and V. A. Izumrudov

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119991 Russia
e-mail: izumrud@genebee.msu.su*

Abstract—The interaction of a labeled polymethacrylate anion with aliphatic and aromatic cationic surfactants of various structures in aqueous and aqueous–saline solutions has been studied by fluorescent methods. It has been shown that variations in the pH of solution, the concentration of surfactants, the number of methylene groups in an alkyl fragment, and the nature of an amino group may efficiently affect the binding of surfactants by polyanion molecules. A successive and noticeable increase in the stability of complexes after replacement of the tertiary groups of a surfactant with tertiary, secondary, or primary amino groups indicates the significance of the steric fit of charges in ion pairs. This effect may be especially important for designing polymer–colloid systems with controlled stability in aqueous–saline solutions.

УДК 541.64:532.77:539.2

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ФТОРОПЛАСТА-42 И СТРУКТУРУ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2008 г. Т. М. Ермолинская, Л. А. Фенько, А. В. Бильдюкевич

*Государственное научное учреждение “Институт физико-органической химии”
Национальной академии наук Беларуси
220072 Минск, ул. Сурганова, 13*

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Принята в печать 18.03.2008 г.

Изучены вязкостные свойства разбавленных и концентрированных растворов фторопласта-42 в ацетоне, ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидоне и триметилфосфате. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа исследованы пленки фторопласта-42, полученные осаждением концентрированных растворов в воде. Исходя из значений характеристической вязкости и вязкости концентрированных растворов показано, что качество растворителя для фторопласта-42 изменяется в следующем ряду: ацетон > ДМФА > ДМАА > триметилфосфат \geq N-метилпирролидон. Пленки, выделенные из растворов в различных растворителях, обладают высококристаллической структурой (степень кристалличности $\sim 70\%$), представленной тремя полиморфными модификациями.

Высокая химическая стойкость обуславливает широкое применение фторопластовых мембран в различных областях промышленности [1]. Перспективным методом получения таких мембран является их формование из растворов полимеров. Существуют, по крайней мере, три компонента, вовлеченные в данный процесс: полимер, растворитель и нерастворитель, которым осаждают полимер. Структура мембраны и ее функциональные характеристики определяются физическими и химическими свойствами этих трех компонентов, и прежде всего характером взаимодействий в системе полимер–растворитель. Качество растворителя определяет морфологию мембран [2–4]. Так, для ПВДФ переход от триэтилфосфата к амидным растворителям (N-метилпирролидон – МП, ДМФА, ДМАА) приводит к изменению структуры мембран от симметричной губчатой до асимметричной с резко выраженным скин-слоем и большими макронеоднородностями в субструктуре мембраны [4].

В связи с этим выбор растворяющей системы остается основной и наиболее сложно решаемой задачей [5]. Предприняты многочисленные попытки определить взаимосвязь между свойствами

растворителя, типом вводимых добавок и характеристиками получаемых мембран [2–7]. В качестве критерия, определяющего пригодность растворяющей системы для получения мембран, предлагают использовать параметры растворимости компонентов раствора [8], параметр взаимодействия χ [9], характеризующий избыточную энергию взаимодействия в растворе, приходящуюся на одну молекулу растворителя для пары полимер–растворитель, характеристическую вязкость раствора полимера в данном растворителе [2]. Считается, что с уменьшением энергии взаимодействия полимера с растворителем возрастает скорость осаждения полимера, и это увеличивает вероятность формирования асимметричных мембран с плотным поверхностным слоем и большими макронеоднородностями в нижних слоях мембраны [10].

Для обоснования выбора растворителя для ПВДФ в работе [2] исследовано влияние параметров растворимости пар полимер–растворитель, растворитель–нерастворитель, а также вязкости формовочных растворов и коэффициентов диффузии растворителя и нерастворителя на структуру мембран. Было установлено, что прямая связь между структурой мембран и изученными характеристиками системы отсутствует. Поэтому

E-mail: uf@ifoch.bas-net.by (Бильдюкевич Александр Викторович).

Таблица 1. Некоторые характеристики органических растворителей [12, 13]

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	Дипольный момент, Д	Динамическая вязкость, П	δ	δ_d	δ_p	δ_h
				МПа ^{1/2}			
Ацетон	20.7	2.7	0.34	19.9	15.5	10.4	7.0
ДМФА	36.7	3.8	0.80	24.9	17.4	13.7	11.3
ДМАА	37.8	3.8	0.92	22.8	16.8	11.5	10.2
МП	32.2	4.0	1.70	23.0	18.0	12.3	7.2
ТМФ	–	8.9	1.67	22.3	16.8	16.0	10.2

авторы [2, 8] считают, что при получении мембран на основе нового полимера необходимо всестороннее экспериментальное исследование систем полимер–растворитель–осадитель. Кроме достаточно подробно изученного ПВДФ существует целая гамма фторполимеров и сополимеров, которые в принципе могут быть использованы для получения мембран различного назначения. Одним из таких полимеров является статистический сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена (**Ф-42**). Однако в литературе практически нет сведений о свойствах его растворов.

Цель данной работы – исследование свойств разбавленных и концентрированных растворов фторопласта-42 в различных растворителях и пленок, полученных на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил фторопласт-42 (**Ф-42**) марки В, производства Кирово-Чепецкого химического комбината. ММ полимера, найденная вискозиметрическим методом в ацетоне [11] и рассчитанная по уравнению $[\eta] = 6.1 \times 10^{-5} M^{0.81}$, составила 2.47×10^5 .

Растворимость полимера определяли внесением навески полимера (0.1 г) в 10 мл растворителя при комнатной и повышенной температурах. В качестве потенциальных растворителей исследовали вещества различной природы, однако экспериментально установлено, что растворяющей способностью по отношению к **Ф-42** обладают лишь отдельные представители карбонильных соединений (ацетон, метилэтилкетон), амидов (ДМАА, ДМФА, МП), сложных эфиров фосфорной – триметилфосфат (**ТМФ**) и уксусной кислот (этилацетат, бутилацетат). При нагревании **Ф-42** растворяется в ДМСО и диоксане. Для проведе-

ния дальнейших исследований выбрали пять растворителей, приведенных в табл. 1.

Исследовали разбавленные и концентрированные растворы **Ф-42**. Вязкость разбавленных растворов определяли на вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0.54 или 0.86 мм при 20°C. Величину характеристической вязкости $[\eta]$ рассчитывали экстраполяцией по Хаггинсу $\eta_{уд}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c$, а константу Хаггинса $k_H = \eta_{прив}[\eta]/[\eta]^2c$ [14].

Концентрированные растворы **Ф-42** готовили при 50°C (если растворителем служил ацетон) или при 80°C (для остальных растворителей) и непрерывном перемешивании. Концентрация полимера в формовочных растворах была постоянной и составляла 10%. Приготовленные растворы выдерживали одни сутки при комнатной температуре для охлаждения и дегазации. Вязкость концентрированных растворов определяли методом “падающего шарика” на вискозиметре Хепплера (тип ВН-2) в интервале 25–50°C [15]. Теплоту активации вязкого течения растворов определяли по уравнению Аррениуса. Свободную энергию активации вязкого течения ΔG рассчитывали по выражению [16]

$$\Delta G = 2.303RT(\lg \eta + 4),$$

а по разнице теплоты активации и свободной энергии находили энтропию активации вязкого течения:

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

Из концентрированных растворов методом мокрого формования отливали пленки. Раствор полимера наносили на стекло или на армирующую подложку, в качестве которой использовали термоскрепленное полиэфирное полотно производства Открытого акционерного общества “Ко-

Таблица 2. Параметры $\delta_{t,p-s}$ и свойства растворов Ф-42 в органических растворителях

Растворитель	$\delta_{t,p-s}$, МПа ^{1/2}	[η]	k_H	Число осаднения (вода)	η^* , Па с	ΔH^*	ΔG^*	$T\Delta S^*$
						кДж/моль		
Ацетон	2.93	2.93	1.58	10.0	0.94	29.3	15.5	13.8
ДМФА	5.41	2.59	3.86	9.5	7.52	24.8	20.6	4.2
ДМАА	2.93	2.46	4.50	9.0	11.70	33.9	21.7	12.2
МП	4.77	0.32	4.86	9.6	25.45	28.5	23.6	4.9
ТМФ	7.21	0.36	0.01	4.0	105.6	36.7	27.2	9.5

* Для 10%-ных растворов Ф-42.

митекс” (Сыктывкар), с последующим погружением в осадительную ванну. Осадительной ванной служила вода при 10°C. После завершения фазового разделения мембрану отмывали от остатков растворителя и высушивали.

ИК-спектры исходного полимера и полученных пленок регистрировали на ИК-спектрофотометре “Protégé 460” фирмы “Nicolet” (США). Спектры обрабатывали по стандартной программе OMNIC, версия 3.1.

Фазовую структуру пленок изучали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (“Carl Zeiss”, Jena, Германия). Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр. Съемку проводили в шаговом режиме сканирования, обеспечивающем прецизионное определение положения дифракционных рефлексов. Дифрактограммы образцов записывали в идентичных условиях съемки.

Фильтрационные характеристики полученных пленок: (производительность фильтрации Q и точку пузырька P) измеряли по изопропиловому спирту по стандартным методикам [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве критерия качества растворителя Кестинг [18] предлагает использовать следующие величины: параметры растворимости для системы полимер–растворитель, характеристическую вязкость раствора полимера в данном растворителе, а также максимальное количество нерастворителя, которое может быть введено в систему.

Количественной величиной, которая может служить критерием качества растворителя, является разность параметров растворимости полиме-

ра и растворителя $\delta_{t,p-s}$. Расчет $\delta_{t,p-s}$ основан на использовании концепции трехмерного параметра растворимости. Значения $\delta_{t,p-s}$ рассчитывали по формуле [2]

$$\delta_{t,p-s} = [(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2]^{1/2},$$

где индексы p и s относятся к полимеру и растворителю соответственно.

Величина $\delta_{t,p-s}$ характеризует расстояние между координатами полимера и растворителя в трехмерном пространстве Хансена и является косвенной характеристикой термодинамического сродства полимера и растворителя. Чем меньше $\delta_{t,p-s}$, тем сильнее взаимодействие между полимером и растворителем и тем лучше качество растворителя.

На основании полученных данных о растворимости Ф-42 с использованием программы, приведенной в работе [19], были рассчитаны обобщенный параметр растворимости ($\delta_{t,p} = 20.31$ МПа^{1/2}), а также частичные параметры растворимости, ответственные за дисперсионные ($\delta_{d,p} = 15.56$ МПа^{1/2}), полярные ($\delta_{p,p} = 8.93$ МПа^{1/2}) и водородные ($\delta_{h,p} = 9.53$ МПа^{1/2}) взаимодействия.

Значения $\delta_{t,p-s}$ для исследованных растворителей приведены в табл. 2. Исходя из величины $\delta_{t,p-s}$ изучаемые растворители по качеству можно расположить следующим образом: ацетон = ДМАА > МП > ДМФА > ТМФ.

Однако если параметры растворимости низкомолекулярных соединений могут быть рассчитаны непосредственно из величин теплот испарения, то параметры растворимости полимеров

определяются косвенным путем. Экспериментальные методы определения обобщенного параметра растворимости основаны на измерении показателей преломления, характеристической вязкости или набухания полимеров в различных растворителях. Предполагается [20], что характеристическая вязкость максимальна, когда параметр растворимости полимера равен параметру растворимости растворителя. Для расчета параметров растворимостей, ответственных за проявление различных взаимодействий, $Ig[\eta]$ наилучшего растворителя представляют уравнением, переменными в котором являются величины δ_d , δ_p , δ_h [20]. Расчет частичных параметров взаимодействия может быть проведен построением сферы растворимости в трехмерном пространстве на основании данных о параметрах растворимости растворителей и нерастворителей для данного полимера. Координаты центра сферы представляют собой частичные параметры растворимости исследуемого полимера [19, 21].

Таким образом, в основе использованных методов лежит изначально либо характеристическая вязкость, либо некий приблизительный алгоритм. Поэтому наиболее адекватной характеристикой качества растворителя является $[\eta]$. Величина характеристической вязкости является мерой дополнительных потерь энергии при течении раствора, связанных с вращением и упруго-вязким деформированием макромолекул в потоке растворителя [22]. Большой объем макромолекулярных клубков в хороших растворителях обуславливает их большее гидродинамическое сопротивление, следовательно, чем лучше растворитель, тем выше значение $[\eta]$.

Из табл. 2 видно, что по значениям характеристической вязкости исследованные растворители можно расположить в ряд ацетон > ДМФА > > ДМАА > ТМФ \geq МП.

Характеристическая вязкость раствора в ацетоне наибольшая, поэтому он является наилучшим растворителем для Ф-42, наихудшие растворители для Ф-42 – МП и ТМФ. Следует отметить существенные различия в значениях $[\eta]$ для ДМАА и его циклического аналога МП, параметры растворимости которых близки.

Эмпирическая константа Хаггинса [17] для многих систем полимер–хороший растворитель

равна 0.2–0.4. С ухудшением качества растворителя k_H возрастает, а при значительной межмолекулярной агрегации в растворах она достигает аномально высоких значений [22].

Из табл. 2 следует, что с ухудшением качества растворителя наблюдается закономерное возрастание константы Хаггинса. Исключением является ТМФ. Необычно малую величину k_H для растворов Ф-42 в ТМФ можно объяснить наличием специфических взаимодействий полимера с растворителем. В частности, в работе [18] указывается на образование комплексов в растворах фторполимеров (например, между ПВДФ и ТМФ), в работе [23] отмечается возможность межмолекулярной агрегации в растворах фторсодержащих полимеров.

Было также определено максимальное количество нерастворителя, которое может быть введено в систему. Эту величину называют числом осаждения. Его определяют титрованием 1%-ного раствора полимера нерастворителем до появления видимого помутнения [18]. В качестве титранта для исследуемых систем использовали воду. Из данных табл. 2 видно, что в целом ход изменения числа осаждения совпадает с рядом $[\eta]$, за исключением аномально высокого значения числа осаждения для МП. Это можно объяснить тем, что вклад в величину числа осаждения также вносят дополнительные взаимодействия между растворителем и нерастворителем.

Изучение вязкости концентрированных растворов Ф-42 показало, что в зависимости от используемого растворителя их вязкость различается на два десятичных порядка. Данный факт свидетельствует о разной структуре и упорядоченности растворов. Наиболее вязкие растворы получаются в полярных растворителях (ТМФ, МП). Известно, что при плохом качестве растворителя предпочтительнее образование связей между макромолекулами, чем связей между макромолекулами и растворителями [22]. Поэтому ряд изменения вязкости концентрированных растворов также может служить мерой взаимодействия в системе полимер–растворитель. Сопоставительный анализ вязкости разбавленных и концентрированных растворов показывает, что вязкость концентрированных растворов изменяется в обратном порядке по сравнению со значениями $[\eta]$. Из приведенной выше закономерности

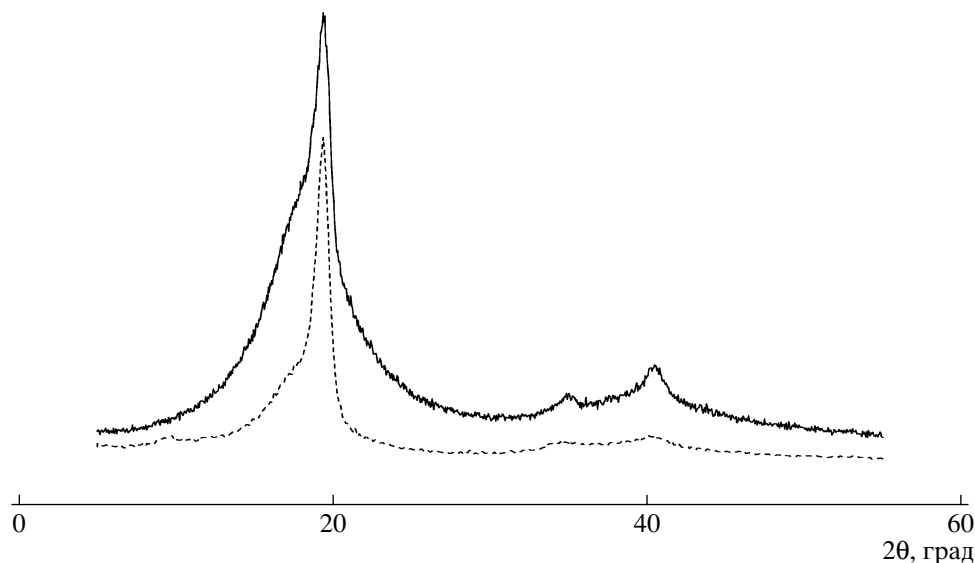


Рис. 1. Дифрактограмма исходного полимера (сплошная линия) и пленки, полученной осаждением 10%-ного раствора Ф-42 в МП (штриховая).

выпадают концентрированные растворы Ф-42 в ТМФ и МП. Аномально высокое значение вязкости 10%-ного раствора Ф-42 в ТМФ также может быть приписано специфическим взаимодействиям, на которые уже указывалось при обсуждении значений константы Хаггинса.

Величины активационных параметров вязкого течения характеризуют структуру растворов полимеров [16]. При вязком течении одновременно протекают процессы разрушения структуры и ориентации макромолекул. Оба процесса требуют затраты энергии, поэтому ΔH , характеризующая затраты энергии на разрушение структуры раствора, всегда положительна, а $T\Delta S$, в зависимости от того, который из процессов превалирует, может иметь разные значения. Для изученных растворителей значения теплоты активации вязкого течения лежат в сравнительно широком диапазоне (25–37 кДж/моль), что свидетельствует о различной и весьма высокой степени структурирования растворов. Наиболее структурированы растворы Ф-42 в ТМФ. Величины свободной энергии активации вязкого течения для всех растворителей меняются симбатно с изменением характеристической вязкости. Однако изменения величин энтальпий и энтропий активаций не коррелируют с рядом качества растворителей. Таким образом отсутствует явная корреляция между качеством растворителя и активационными параметрами вязкого течения растворов полимеров.

Известно [23–25], что качество растворителя влияет не только на конформацию полимера в растворе, но и отражается на свойствах получаемых изделий. Специфическое действие растворителей на конформацию ПВХФ в растворах и полученных из них изделиях подробно рассмотрено в работе [25]. Известно, что конформации цепей в ПВХФ чувствительны к наличию в растворителе ионогенных примесей (например, хлорида лития) [23, 24], изменению температуры приготовления раствора, температуры отливки пленок, качества растворителя [25].

Исследуемый сополимер характеризуется высокой степенью кристалличности. Известно [26], что кристаллическая фаза Ф-42 характеризуется наличием как минимум трех полиморфных модификаций α , β и γ , различающихся по конформационной структуре цепи и характеру упаковки макромолекул в элементарной ячейке кристаллитов. Для α -фазы характерна конформация $TGTG^-$, для γ -фазы $T3GT\ 3G^-$, а для β -фазы – конформация плоского зигзага. На дифрактограммах исходного сополимера и пленок наблюдаются три рефлекса при углах $2\theta = 19^\circ 30'$, $35^\circ 0'$ и $40^\circ 22'$ (рис. 1). В соответствии с работой [26], рефлекс при $19^\circ 30'$ состоит из двух перекрывающихся рефлексов при $2\theta = 18^\circ$ и $20^\circ 3'$. По отнесению этих рефлексов к тем или иным плоскостям различных кристаллических форм существуют разногласия. В работе [26] утверждается, что рефлекс

в области $2\theta = 18^\circ$ можно отнести к двум перекрывающимся рефлексам α -фазы: 010 и 200. Рефлекс при $2\theta = 20^\circ 3'$ соответствует межплоскостному расстоянию $d = 4.36 \text{ \AA}$ и связан с отражением от плоскости 110, 200 β -фазы, хотя нельзя исключить вклад в него рефлекса 110 α -фазы. Приведенные ниже данные по ИК-спектрам свидетельствуют о присутствии в данном сополимере участков γ -фазы. Поэтому вклад в рефлекс при $2\theta = 18^\circ$ может возникать и при отражении от плоскости 020 этой фазы. Степень кристалличности исходного сополимера и пленок, сформованных из различных растворителей, приведена в табл. 3. Степень кристалличности полученных пленок выше, чем у исходного полимера, а кристаллическая структура более однородна, что видно по меньшей ширине полосы в спектре пленки (рис. 1). Поскольку на дифрактограммах пики, относящиеся к различным фазам, неразличимы, было дополнительно проведено исследование пленок методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры исходного сополимера и пленки, изготовленной из ацетона, приведены на рис. 2.

Для каждой конформации существует ряд характерных полос поглощения, что может быть использовано для оценки содержания той или иной модификации в кристаллической фазе сополимера. На основании данных [26–28] в качестве таких полос были выбраны полосы при 535 (α -фаза), 510 (β -фаза) и 822 см^{-1} (γ -фаза). Отношение ин-

Таблица 3. Степень кристалличности и отношение интенсивности полос в ИК-спектрах пленок Ф-42, полученных из различных растворителей

Растворитель	I_{535}/I_{535} (α -фаза)	I_{535}/I_{510} (β -фаза)	I_{535}/I_{822} (γ -фаза)	Степень кристалличности, %
Исходный образец	1.0	1.51	1.00	63.0
ТМФ	1.0	1.42	0.65	68.4
ДМФА	1.0	1.50	0.72	70.4
ДМАА	1.0	1.47	0.83	69.6
Ацетон	1.0	1.60	0.85	71.8
МП	1.0	2.07	0.64	71.3

тенсивностей полос, характерных для разных полиморфных модификаций в исходном сополимере и пленках, полученных из разных растворителей, приведено в табл. 3.

Следует отметить, что во всех спектрах пленок зафиксированы лишь незначительные сдвиги по некоторым полосам в зависимости от использованного растворителя. В то же время различия в интенсивности характеристических полос для спектров пленок, полученных из различных растворителей, весьма заметны. Сопоставив соотношения интенсивности полос I_{535}/I_{510} и I_{535}/I_{822} в разных пленках, можно утверждать, что конформационная структура исходного полимера и всех

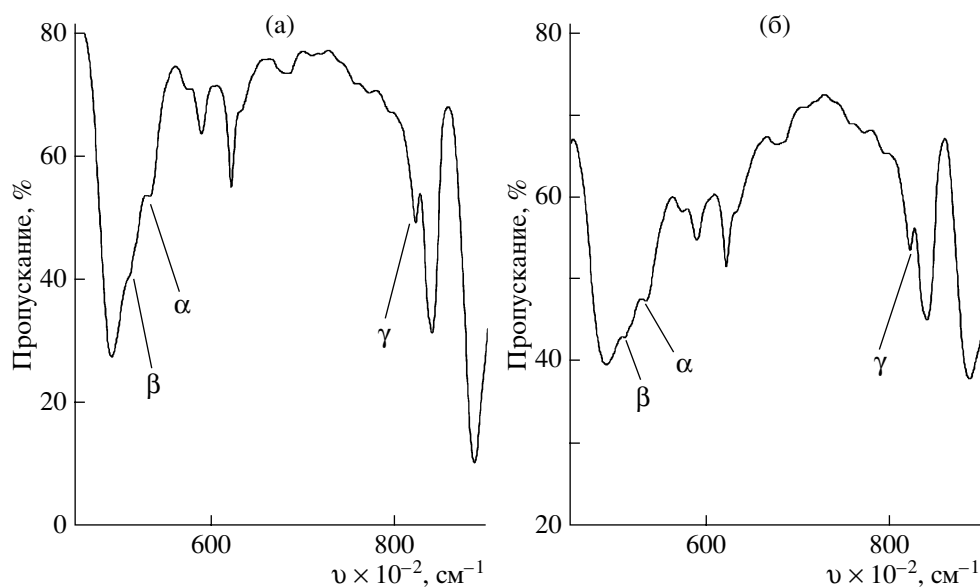


Рис. 2. ИК-спектры исходного сополимера (а) и пленки, полученной из ацетона (б). Пояснения в тексте.

пленок представлена тремя полиморфными модификациями. В исходном сополимере интенсивность полос поглощения, отвечающих α - и γ -фазам, одинаковы, а растворение и последующая коагуляция полимера уменьшает долю цепей в конформации $TZGT\ 3G^-$. Увеличение отношения I_{535}/I_{510} для пленки, отлитой из ТМФ, указывает на конформационные переходы $TZGT\ 3G \rightarrow \rightarrow$ плоский зигзаг.

Дополнительно проведено скрининговое исследование возможности получения пористых материалов на основе рассмотренных растворителей. Пленки, изготавливаемые из бикомпонентных систем полимер–растворитель, характеризуются малыми величинами гидравлической проницаемости. Было исследовано влияние добавок различной природы (изопропанола, этиленгликоля и глицерина, муравьиной, фосфорной и уксусной кислот и воды) на фазовое состояние растворов в зависимости от природы растворителя. Введение осадителей может инициировать как жидкостное, так и кристаллическое расслоение в системе. Муравьиная кислота, изопропиловый спирт и уксусная кислота способствуют студнеобразованию, которое обусловлено протеканием в системе процессов кристаллического фазового расслоения. Добавки этиленгликоля, воды и глицерина приводят к жидкостному расслоению. Тип фазового расслоения зависит только от природы осадителя и не зависит от выбора растворителя. Это позволяет сделать вывод о том, что именно взаимодействие полимер–нерастворитель определяет инициирование фазового расслоения того или иного типа. На проницаемость мембран, сформированных из систем полимер–растворитель–осадитель, влияет природа и растворителя, и добавок. Для изготовления высокопроизводительных мембран перспективно введение осадителей, инициирующих жидкостное расслоение. Наибольшая производительность была у мембран, полученных введением осадителей, инициирующих жидкостное расслоение, в растворы Ф-42 в ДМАА и ДМФА (13 мл/см² мин) и в ацетон (15 мл/см² мин). Введение осадителей в растворы Ф-42 в плохих растворителях (МП и ТМФ) приводит к формированию пленок с удельной производительностью по изопропиловому спирту не более 3 и 5 (мл/(мин см² атм)). Поэтому перспективными для последующей переработки

в пористые проницаемые структуры оказались растворы Ф-42 в хороших растворителях (ДМФА, ДМАА и ацетоне).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications. New York: Wiley, 2004.
2. *Bottino A., Munari S.* // J. Membr. Sci. 1991. V. 57. P. 1.
3. *Yeow M.L., Liu Y.T., Li K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 90. P. 2150.
4. *Yeow M.L., Liu Y.T., Li K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. P. 1782.
5. *Mulder M.* Basic Principles of Membrane Technology. The Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1991.
6. *Lin D.-J., Chang Ch.-L., Huang F.-M., Cheng L.-P.* // Polymer. 2003. V. 44. P. 413.
7. *Fontananova E., Jansen J. C., Cristiano Al., Curcio Ef., Drioli En.* // Desalination. 2006. № 192. P. 190.
8. *Ruaan R.-C., Chang T., Wang Da-M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 1495.
9. *Li Z., Jiang C.* // J. Membr. Sci. 2000. V. 174. № 1. P. 87.
10. *Smolders C.A.* // Ultrafiltration Membranes and Applications / Polymer Science and Technology/Ed. by A.R. Cooper. New York: Plenum Press, 1980. V. 13.
11. *Панишин Ю.А., Малкевич С.Г.* Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
12. *Smallwood I. M.* Handbook of Organic Solvent Properties. London: Arnold, 1996.
13. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие. Л.: Химия, 1986.
14. *Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
15. Инструкция по эксплуатации: Вискозиметр Хепплера, тип ВН-2. Дрезден, 1979.
16. *Тагер А.А., Ботвинник Т.О.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1284.
17. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978.
18. *Кестинг Р.Е.* Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991.
19. *Gharagheizi F.* // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 103. P. 31.

20. *Bustamante P., Navarro-Lupion J., Escalera B.* // Eur. J. Pharm. Sci. 2005. № 24. P. 229.
21. *Gharagheizi F., Sattari M., Angaji M.T.* // Polym. Bull. 2006. № 57. P. 377.
22. *Молодцова Е.Д.* // Пласт. массы. 1991. № 8. С. 47.
23. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
24. *Salimi A., Yousefi A.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. P. 3487.
25. *Бараи А.Н., Литовченко Г.Д., Зверев М.П., Костина Т.Ф., Кручинин Н.П.* // Хим. волокна. 1975. № 3. С. 25.
26. *Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Ромдин В.Ф., Мурашева Е.М., Овчинников Ю.К., Трофимов Н.А., Локишин Б.В.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1969.
27. *Кочервинский В.В., Мурашева Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2096.
28. *Вайтенков А.И., Коваленко О.Е.* // Журн. техн. физики. 1998. Т. 68. № 12. С. 101.

Effect of a Solvent on the Solution Behavior of Teflon-42 and the Structure of Related Films

T. M. Ermolinskaya, L. A. Fen'ko, and A. V. Bil'dyukevich

*State Research Institution, Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus*

e-mail: uf@ifoch.bas-net.by

Abstract—The viscosity characteristics of dilute and concentrated solutions of Teflon-42 in acetone, DMF, DMAA, N-methylpyrrolidone, and trimethyl phosphate have been studied. Films based on Teflon-42 prepared by precipitation from concentrated aqueous solutions are investigated by IR spectroscopy and X-ray analysis. The analysis of intrinsic viscosity and viscosity of concentrated solutions shows that, with respect to Teflon-42, solvent quality changes in the following order: acetone > DMF > DMAA > trimethyl phosphate ≥ N-methylpyrrolidone. Films prepared from polymer solutions in various solvents are characterized by a highly crystalline structure (the degree of crystallinity is ~70%) that involves three polymorphic modifications.

УДК 541.64:539.2:536.4

ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© 2008 г. **В. И. Селихова***, **Н. П. Бессонова***, **Е. В. Конюхова***,
Я. И. Одарченко*, **Е. А. Синевич***, **С. Н. Чвалун***, **В. Rieger****

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10*

***University of Ulm, Albert-Einstein-Aller 11, 89081, Ulm, Germany*

Поступила в редакцию 30.08.2007 г.

Принята в печать 01.02.2008 г.

Изучено строение, теплофизические и термомеханические свойства изотактического полипропилена различной молекулярной массы, синтезированного на металлоценовых катализаторах и содержащего разное количество стереодефектов. Тремя независимыми методами (РСА, ДСК и из макроскопической плотности) определены степень кристалличности и доля α - и γ -модификаций в медленно охлажденных и закаленных из расплава пленках, проанализированы изменения их фазовой структуры при отжиге и ориентации. Установлено, что увеличение числа стереодефектов приводит к росту доли кристаллитов γ -модификации и понижению кристалличности пленок (вплоть до 5%). Предположено, что образование γ -фазы связано с эпитаксиальной кристаллизацией и этому способствуют напряжения в цепях, возникающие при медленной кристаллизации расплава, а также после отжига ориентированных образцов. На основании полученных данных проведен анализ структурных и термодинамических характеристик как термопластичных, так и эластичных образцов изотактического полипропилена.

ВВЕДЕНИЕ

Использование металлоценовых катализаторов для синтеза изотактического ПП позволяет регулировать как молекулярную массу, так и число молекулярных изомерных дефектов и получать композиционно однородный полимер с их статистическим распределением вдоль цепи [1–3]. В зависимости от специфики металлоценового катализатора и от условий полимеризации полимер может содержать разное количество и комбинации стереодефектов (первичный энантиоморфизм) и региодефектов (вторичные мезо- и рацемические включения). Беспорядочное распределение дефектов в свою очередь влияет на среднюю длину кристаллизующихся полностью изотактических сегментов. Повышение концентрации дефектов, снижение степени изотактич-

ности приводят к изменению структурных и теплофизических характеристик ПП, в частности, к понижению степени кристалличности за счет уменьшения размеров и совершенства кристаллитов, а также к изменению надмолекулярной структуры, что проявляется в понижении температуры и теплоты плавления полимера [2, 4–6]. При этом коренным образом меняются и механические свойства. Наблюдается переход от жестких термопластичных материалов к высокоэластическим с большим удлинением при вытяжке. Так, при содержании изотактических пентад менее 40% кристалличность понижается до 10%, и полимер начинает проявлять эластомерные свойства [3, 5, 6]. Таким образом, изменяя концентрацию дефектов, можно получить набор полимеров с непрерывным изменением механических свойств от термопластов до эластомеров, в которых аморфная матрица усилена трехмерной сеткой, образованной кристаллитами. Для формирования такой сетки важны размер, строение кристаллитов и их теплофизические характеристики.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32942).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич);
besson@cc.nifhi.ac.ru (Бессонова Наталья Павловна).

Изотактический ПП имеет сложное фазовое строение. Известны три различные кристаллические формы (α -, β -, γ -фазы). Обнаруживается в ПП и мезоморфная (сметическая) форма [7–11]. Промышленный изотактический ПП, полученный с применением традиционных гетерогенных каталитических систем Циглера–Натта, обычно кристаллизуется в наиболее распространенной моноклинной α -форме, а гексагональная β - и орторомбическая γ -формы появляются только при определенных условиях кристаллизации. В то же время образцы изотактического ПП, полученные на гомогенных металлоценовых катализаторах, легче образуют γ -форму. Обычно такие образцы состоят из смеси α - и γ -фаз. Структура орторомбической ячейки γ -фазы своеобразна – она имеет необычно большой размер, а оси макромолекул в соседних бислоях не параллельны, а наклонены под углом 80° . Исследование ПП различной ММ при постоянной концентрации дефектов, а также образцов с разным содержанием дефектов (изотактичность 95 и 90.8%, стерео- и региодефекты) показало, что дефекты, статистически распределенные вдоль цепи, благоприятствуют образованию γ -фазы [12]. В работе установлено, что содержание α - и γ -модификаций связано и с условиями кристаллизации. При изотермической кристаллизации доля γ -фазы проходит через максимум при определенной температуре кристаллизации в зависимости от содержания дефектов и ММ образцов. Там же рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты образования γ -фазы. Отмечено, что быстрая кристаллизация расплава в ледяной воде или при 25°C приводит к образованию α -фазы, а в более тонких пленках – сметической формы. Аналогичный вывод был сделан в работах [3, 13]. Обнаружено, что неизотермическая кристаллизация при высоких скоростях охлаждения расплава дает α -фазу, в то время как низкие скорости охлаждения приводят к увеличению количества γ -фазы, при этом с ростом концентрации стереодефектов эта зависимость усиливается. Анализ плавления ПП [12, 13] привел к различным выводам. Так, в работе [12] было предположено, что пики плавления γ -фазы появляются при более низких температурах, чем α -фазы, хотя небольшая часть γ -кристаллитов может сохраняться вплоть до полного плавления. В то же время в работе [13] в образцах со степенью изотактичности 94, 93 и 91% не было обнаружено отдельных пиков плавления α - и γ -фазы, и был

сделан вывод о том, что эти модификации имеют очень близкие температуры плавления.

Изучение полиморфизма и кристалличности изотактического ПП с высоким содержанием стереодефектов (изотактичность 37, 48, 57 и 98%) и относительно невысокой ММ было проведено в работе [3]. Однако в ней отсутствуют данные о теплофизическом поведении образцов. Таким образом, несмотря на значительное число проведенных исследований, многие вопросы остаются невыясненными, например, механизм возникновения и роста кристаллитов γ -фазы, соотношение процессов плавления и рекристаллизации, зависимость степени кристалличности образцов ПП от изотактичности и ММ.

В настоящей работе проведено изучение структуры и теплофизических свойств изотактического ПП с различными ММ, количеством стереодефектов, термической предысторией (медленное охлаждение, закалка, отжиг) и соответственно с разной морфологией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи были исследованы образцы изотактического ПП, синтезированные с применением металлоценовых катализаторов. Детали синтеза представлены в работе [3]. Степень изотактичности образцов определяли по содержанию пентад [mmmm], и она изменялась от 25 до $>95\%$ (**M25–M95**), а $M_w = (0.8–15.0) \times 10^5$ при $M_w/M_n \sim 2$. Исследования проводили на пленках толщиной 0.5–0.7 мм, полученных прессованием расплава исходных образцов в рамке на полиимидной пленке под давлением 15 МПа с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры (средняя скорость охлаждения в интервале $120–50^\circ\text{C}$ составляла ~ 3 град/мин) либо быстрой закалкой расплава в ледяной воде. В зависимости от степени изотактичности температура прессования составляла $100–205^\circ\text{C}$. Для сравнения использовали пленки ПП с $M_w = 3 \times 10^5$ и изотактичностью $>95\%$, синтезированного с использованием катализатора Циглера–Натта (**ЦН95**).

Условные обозначения образцов, их изотактичность и значения M_w приведены в таблице. Медленно закристаллизованные образцы изотактического ПП разной степени изотактичности

Значения плотности, теплоты плавления, доли γ -фазы и степени кристалличности медленно охлажденных и закаленных образцов изотактического ПП разной стереорегулярности и ММ

Образец	Изотактичность*, %	$M_w \times 10^{-5}$	ρ , г/см ³	ΔH , Дж/г	X_γ , %	K_χ , %	K_ρ , %		$K_{\Delta H}$, %
							K_ρ^V	K_ρ^m	
M25-K	25	1.5	0.855	5.0	0	0	5.7	6.2	3
M29-K	29	10	0.854	0	0	0	5.0	5.4	0
M50-K	50	0.8	0.880	54.5	89	38	36	38	33
M72-K	72	10	0.897	89.1	82	62	56	59	54
M78-K	78	13	0.900	87.5	90	59	61	63	53
M82-K	82	2	0.900	90.8	79	63	60	63	55
M95-K	>95	15	0.910	113.0	29	69	72	73	68.5
ЦН95-K	>95	3	0.915	145.2	19	75	76	77	80
M25-3	25	1.5	0.854	0	0	0	5.0	5.5	0
M29-3	29	10	0.856	0	0	6	6.8	7.4	0
M50-3	50	0.8	0.873	44.6	0	29	26.0	27.8	27
M78-3	78	13	0.883	54.0	0	35	35.5	40.8	32.7
M82-3	82	2	0.880	63.0	0	44	35.1	37.2	38.2
M95-3	>95	15	0.896	84.2	0	52	53.7	56.1	51
ЦН95-3	>95	3	0.900	97.4	0	64	58.2	60.5	59

* Доля стереорегулярных сегментов цепей по данным ЯМР.

(25, 29, 50, 72, 78, 82 и >95%) обозначены как M25-K–M95-K, а закаленные образцы – теми же символами, но с буквой “3” вместо “K”.

Структурные и теплофизические характеристики образцов измеряли с применением рентгеновских и термических (ДСК и ТМА) методов. Картину рентгеновского рассеяния (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) фиксировали на пленку (плоскокассетная камера, установка УРС-3), а большеугольные дифрактограммы получали с помощью установки ДРОН-3 (CuK_α -излучение, изогнутый кварцевый монохроматор). Размер кристаллитов определяли по формуле Селякова–Шерера с учетом инструментального уширения пиков.

Рентгеновскую степень кристалличности K_χ рассчитывали из полученных дифрактограмм, вычитая из общей картины рассеяния аморфное гало. В качестве аморфного образца использовали M29-K, у которого отсутствовал пик плавления на кривых ДСК, а аморфное гало было более симметричное, чем у M25-K. Как для аморфного, так и для кристаллических образцов сначала вычитали базовую линию в диапазоне углов $2\theta = 9^\circ$ – 27° . Аморфное гало нормировали таким образом, чтобы крылья кривых рассеяния совпадали. Ве-

совой коэффициент определяли из отношения минимума интенсивности между рефлексами 110 и 040 α -фазы и максимумом аморфного гало, которые близки по положению. Однако интенсивность рассеяния в этой области складывается не только из аморфного гало, но и из крыльев соседних пиков, что особенно заметно для образцов с широкими перекрывающимися пиками. По этой причине, а также вследствие наличия мезофазы аморфное гало многих образцов, особенно закаленных, в максимуме не касается минимума между пиками общей кривой рассеяния.

Относительную долю γ -фазы X_γ в образцах определяли по отношению площади рефлекса 117 γ -формы к суммарной площади этого пика и рефлекса 130 α -модификации. Для повышения точности результатов использовали программу PEAKSOLVE для разделения пиков, при этом форма пика представляла собой смешанное распределение Гаусса и Лоренца.

Малоугольные исследования проводили на установке КРМ-1 со щелевой коллимацией (CuK_α -излучение). Коллимационную поправку рассчитывали с помощью программы SYRENA с учетом ширины щели и расстояния образец–счетчик.

Характеристики фазовых переходов в ПП (температуру и теплоту плавления) получали с помощью микрокалориметров “Perkin-Elmer” (модель DSC-7) и “Mettler TA-3000”. Точность измерения температуры и теплоты плавления ΔH составляла $\pm 2^\circ\text{C}$ и $\pm 5\%$ соответственно. Значение ΔH оценивали по площади эндотермических пиков. Степень кристалличности $K_{\Delta H}$ определяли по отношению измеренной теплоты плавления к теплоте плавления α -фазы ПП (165 Дж/г) [14].

Плотность образцов ρ измеряли флотационным методом в смесях воды и этилового спирта при 20°C , погрешность – не более 0.002 г/см^3 . По значениям плотности рассчитывали K_p^m и K_p^v – массовую и объемную степень кристалличности. Для этого использовали значения плотности кристаллической α -модификации изотактического ПП ($\rho_k = 0.936 \text{ г/см}^3$ [7]) и рассчитанное из параметров элементарной ячейки γ -фазы [11] $\rho_k = 0.931 \text{ г/см}^3$, а также плотности аморфной фазы $\rho_a = 0.850 \text{ г/см}^3$. Кроме того, при определении степени кристалличности по плотности учитывали долю α - и γ -фазы в исследуемом материале.

Термомеханические испытания проводили на установке ТМА-40, входящей в комплект “Mettler TA-3000”, по стандартной методике. Величина нагрузки составляла 0.02 и 0.05 Н, скорость нагревания – 10 град/мин, температурный интервал измерений 100–200°C.

Для уменьшения эффекта дополнительной кристаллизации или рекристаллизации образцов, связанной с хранением, все измерения выполняли на свежеприготовленных образцах, а закаленные образцы хранили в холодильнике при 0°C . Для оценки изменений, связанных с хранением, некоторые образцы исследовали повторно через определенный промежуток времени. Образцы отжигали в вакуумном термошкафу с последующим медленным охлаждением под вакуумом либо закалкой в ледяной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурные исследования в больших углах показали, что пленки ПП содержат кристаллические α - и γ -модификации и аморфную фазу (рис. 1). В медленно охлажденных образцах ЦН95-К и М95-К наблюдаются (рис. 1а)

достаточно узкие и хорошо разрешимые рефлексы, которые с увеличением количества стереодефектов расширяются, что свидетельствует о понижении размеров и(или) возрастании дефектности кристаллитов. Исключение составляет второй интенсивный пик, который с уменьшением изотактичности не расширяется. Одновременно вследствие появления большого количества γ -фазы и наложения этих рефлексов на пики α -фазы происходит перераспределение интенсивности, изменяется и высота изолированных рефлексов 130 α -формы и 117 γ -формы. Пики двух первых перекрывающихся рефлексов 110 $_\alpha$ и 111 $_\gamma$ заметно смещаются в сторону меньших углов дифракции при росте числа стереодефектов, что соответствует увеличению межплоскостных расстояний, однако из-за перекрывания рефлексов α - и γ -фазы точно определить их значения не представляется возможным. Доля γ -фазы X_γ увеличивается с 19% в образце ЦН95-К до 27% в М95-К и далее повышается до 80–90% в образцах от М82-К до М50-К (таблица). На дифрактограммах М29-К и М25-К кристаллические рефлексы отсутствуют, наблюдается широкое аморфное гало, более асимметричное в М25-К.

На дифрактограммах закаленных образцов (рис. 1б) рефлексы даже в М95-З сильно расширены и перекрываются. Отсутствие заметного рассеяния в области рефлекса 117 γ -фазы позволяет сделать вывод о том, что в закаленных образцах от М95-З до М50-З присутствуют α -фаза и смектическая форма, количество которой изменяется в зависимости от изотактичности и ММ. На фоне сильного аморфного гало видны кристаллические рефлексы α -фазы: узкое кольцо 040 и другие более широкие рефлексы, при этом близко расположенные дифракционные кольца α -фазы 111 и 041, 131 перекрываются, образуя один максимум при $2\theta = 21.54^\circ$. Закаленные пленки М29-З и М25-З аморфны и показывают асимметричное гало с максимумом при $2\theta = 15.8^\circ\text{C}$, как и в медленно охлажденных образцах. Образцы с низкой изотактичностью нестабильны и кристаллизуются при хранении: в М25 и М29 через некоторое время (около 30 суток) появляется небольшое количество α -фазы, в закаленных пленках М50-З доля образующейся α -фазы заметно выше.

Таким образом, сопоставление структуры образцов, полученных медленным охлаждением

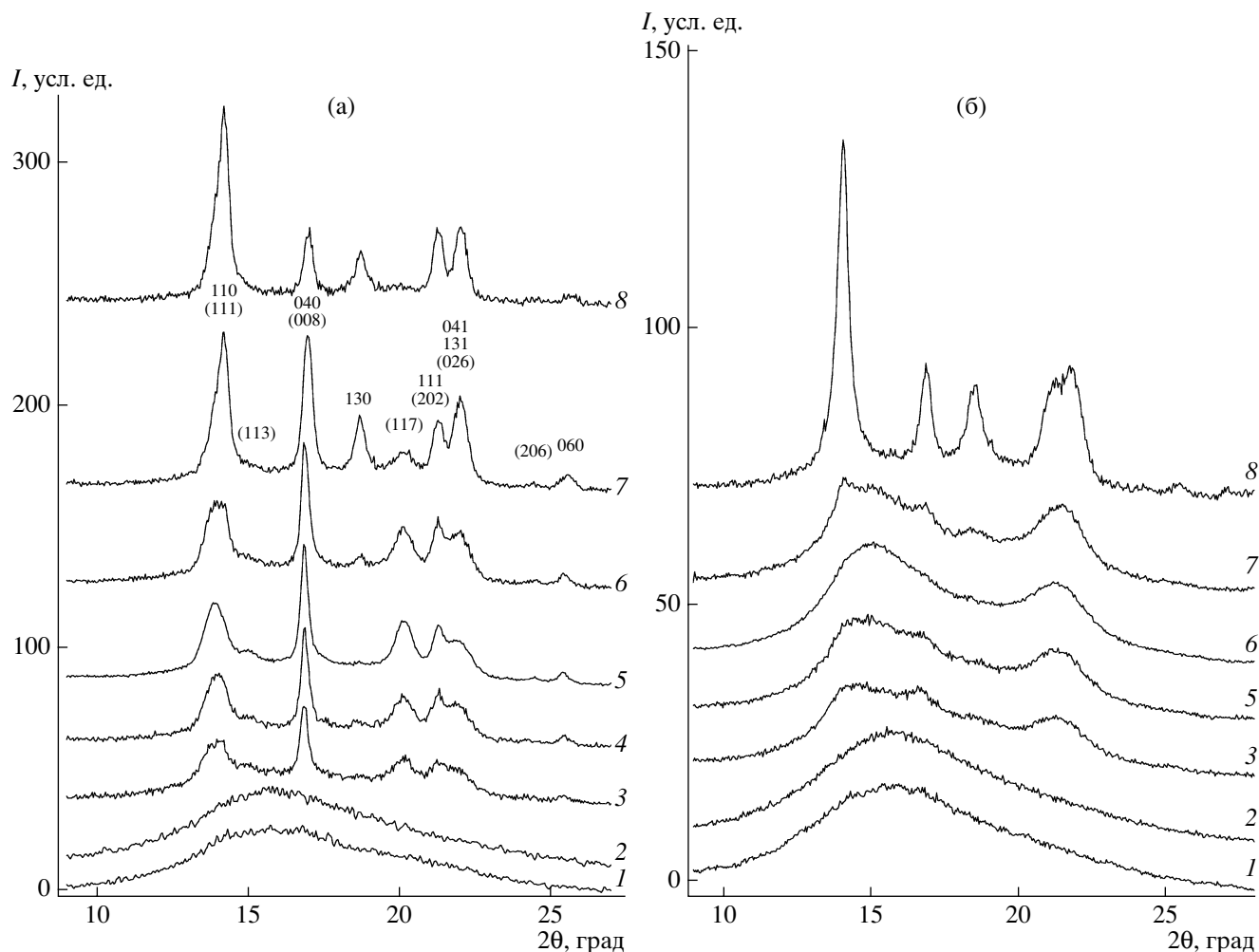


Рис. 1. Дифрактограммы медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М25 (1), М29 (2), М50 (3), М72 (4), М78 (5), М82 (6), М95 (7) и ЦН95 (8). Цифры у пиков – индексы hkl для α -фазы и γ -фазы (в скобках).

или закалкой расплава, показывает, что кроме существенного отличия в надмолекулярной структуре (размерах и(или) дефектности кристаллитов) они различаются и по фазовому составу – первые содержат смесь α - и γ -фаз, а вторые – лишь α -модификацию.

Изменение структуры исследуемых образцов связано не только с разной изотактичностью и с различными условиями кристаллизации, но и с влиянием ММ, роль которой проявляется в кинетике кристаллизации или рекристаллизации. Так, закалка низкомолекулярных образцов более эффективна, чем высокомолекулярных. Например, в образце М82-3 (рис. 1б) кристаллические рефлексы α -фазы из-за расширения, перекрывания и присутствия мезофазы выражены заметно хуже, чем в других закаленных образцах. Образец

достаточно стабилен – его дифракционная кривая не изменяется даже после хранения в течение 140 суток. Высокие значения ММ благоприятны для образования γ -фазы в медленно охлажденных образцах. Наибольшее количество γ -фазы содержит высокомолекулярный М78-К. Но даже в М95-К доля γ -фазы значительна. Меньше всего γ -модификации, как и следовало ожидать, наблюдается в ЦН95-К (таблица).

Рассчитанная из дифрактограмм степень кристалличности K_χ для медленно охлажденных образцов понижается при уменьшении степени изотактичности с 69% для М95-К до 38% для М50-К. Отметим, что K_χ для ЦН95-К составляет около 75% (таблица). Для закаленных образцов значения K_χ ниже, чем для медленно охлажденных той же изотактичности.

Средний эффективный размер кристаллитов, полученный из интегральной полуширины второго наиболее узкого интенсивного максимума, включающего в себя рефлексы 040 α -фазы и 008 γ -фазы, составил около 30 нм. Неизменность положения этой линии и ее малая полуширина указывают на то, что межплоскостные расстояния 040 α -фазы и 008 γ -фазы практически не зависят от стереорегулярности цепи. Попытки оценить размер кристаллитов из полуширины первой дифракционной линии (рис. 1а), которая представляет собой два перекрывающихся рефлекса 110_{α} и 111_{γ} , не имеют смысла из-за того, что рефлексы отличаются не только положением максимумов, но и относительной интенсивностью. Размеры кристаллитов α -фазы для двух наиболее регулярных образцов М95-К и ЦН95-К были определены также из полуширины изолированного рефлекса 130, они составили 24 и 28 нм соответственно. Размеры кристаллитов γ -фазы в направлении, перпендикулярном плоскости (117), были оценены для менее регулярных образцов М50-К до М82-К, и они оказались значительно меньшими и равными 10–14 нм. Таким образом, кристаллиты и в α -, и в γ -фазах характеризуются хорошим упорядочением лишь в направлении, перпендикулярном плоскостям бислоев – плоскость (0k0) в первой и (00l) во второй фазах. Наблюдаемый факт можно объяснить особенностями строения кристаллической решетки ПП, структурной единицей которой является бислоем, состоящий из правых и левых спиралей. Направление цепей в соседних бислоях α -фазы параллельно и характеризуется регулярным чередованием правых и левых спиралей, в то время как в γ -фазе соседние цепи в смежных бислоях обладают одинаковым направлением вращения спиралей. При уменьшении изотактичности и возникновении как трансляционных, так и поворотных дефектов упаковки цепей в слоях порядок в направлении, перпендикулярном им, практически не меняется. Появление смектической фазы в образцах закаленного ПП также связано с отсутствием корреляции между соседними слоями.

О разной надмолекулярной структуре образцов свидетельствуют картины малоуглового рентгеновского рассеяния. На кривых рассеяния всех образцов за исключением некоторых закаленных наблюдали малоугловые максимумы различной интенсивности. Лучше всего максимумы

были выражены на кривых для низкомолекулярных образцов М50 и М82, а также ЦН95 (рис. 2). В медленно охлажденных образцах большой период составляет 10–13 нм для образцов от М25-К до М82-К, повышаясь до 16 и 20 нм в М95-К и ЦН95-К. Интенсивность малоуглового рефлекса понижалась по мере роста числа стереодефектов. Однако даже при степени кристалличности менее 5% наблюдался слабый малоугловой максимум. Такое поведение малоуглового рассеяния связано с особенностями надмолекулярной структуры исследуемых образцов, в которых стопки дефектных кристаллических ламелей находятся в аморфной матрице, и доля последней монотонно растет с увеличением числа стереодефектов. Важно отметить, что в закаленных образцах большой период слегка меньше и равен 9–10 нм для всех образцов, кроме ЦН95-З, в котором он составляет 12 нм. Заметим, что интенсивность рассеяния закаленными образцами ниже, чем медленно охлажденными, вероятно, из-за меньшего контраста в электронных плотностях кристаллических и аморфных областей. Таким образом, на основании малоугловых данных можно сделать заключение о большей толщине ламелей складчатых кристаллитов в медленно охлажденных образцах по сравнению с закаленными, а также о росте толщины ламелей складчатых кристаллитов с увеличением степени изотактичности.

Обнаруженные рентгеновским методом изменения степени кристалличности при понижении изотактичности как в медленно охлажденных, так и в закаленных образцах ПП находят свое подтверждение и в изменении макроскопической плотности образцов ρ . Значения ρ уменьшаются, причем при той же степени изотактичности в закаленных пленках они существенно ниже, чем в медленно охлажденных (таблица). Рассчитанная из плотности степень кристалличности K_p соответственно понижается с уменьшением изотактичности образцов и находится в хорошем соответствии с K_x . Отметим, что при хранении образца М50 наблюдается увеличение плотности как медленно охлажденных, так и закаленных пленок, которое составляет соответственно 5 и 7% при хранении в течение 1 года, что выше точности определения плотности. Интересно отметить, что несмотря на разный фазовый состав исследуемых образцов (содержание α -, γ -модификаций и

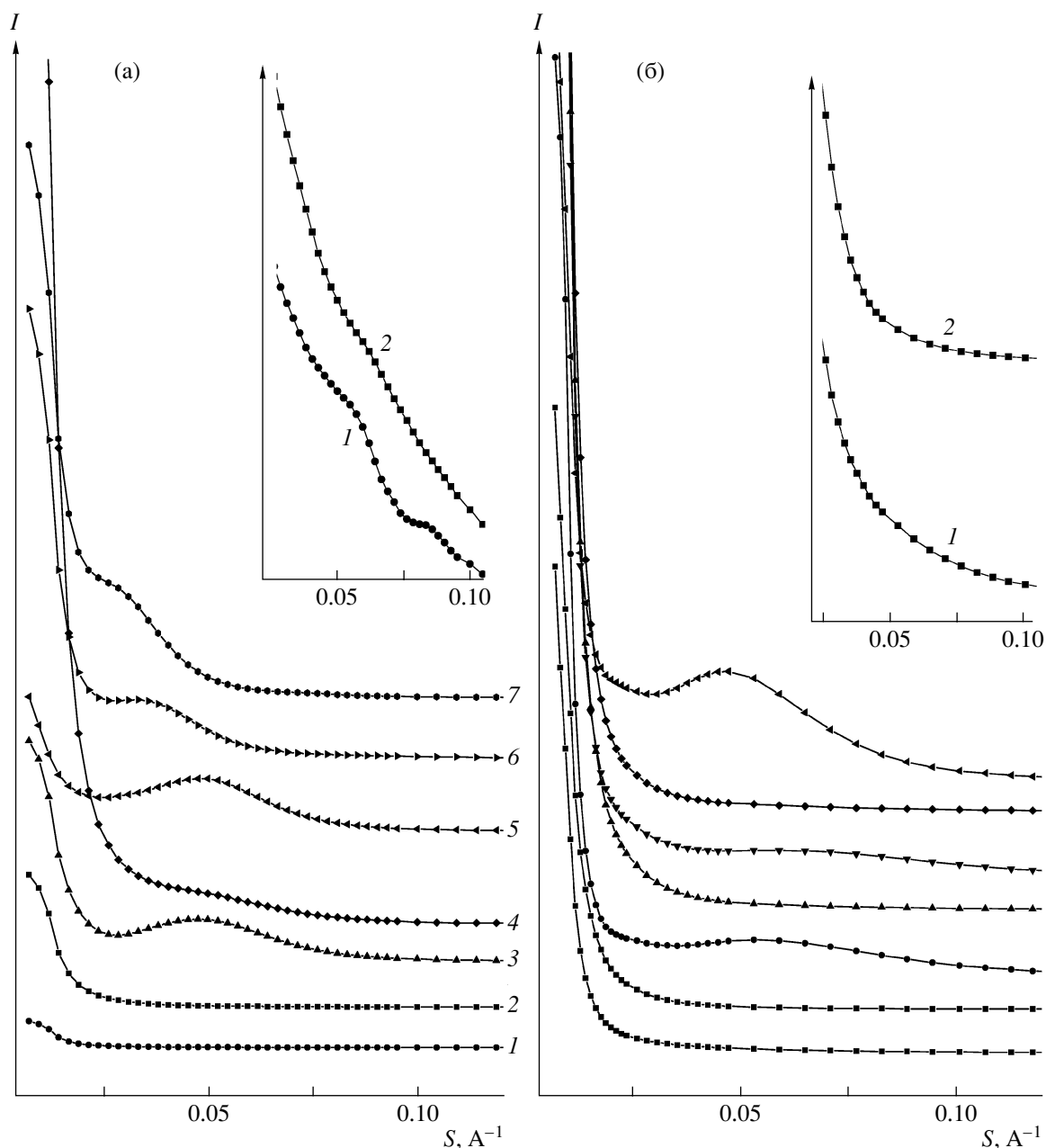


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М25 (1), М29 (2), М50 (3), М78 (4), М82 (5), М95 (6) и ЦН95 (7). На вставках изображены увеличенные кривые для образцов М25 и М29 в логарифмическом масштабе, указывающие на существование максимумов в М25-К и М29-К.

сметической фазы) значения кристалличности, определенные различными способами, совпадают, что указывает на близость значений плотности данных фаз.

Как отмечено ранее, исследуемые образцы характеризуются наличием по крайней мере двух кристаллических модификаций, однако несмотря на значительное количество работ, посвященных их температурному поведению, многие вопросы,

в том числе истинные значения теплоты плавления, остаются не ясными. Для решения этих проблем было проведено детальное изучение процесса плавления образцов и полученные характеристики были сопоставлены со структурными результатами.

Термограммы нагревания образцов ПП (рис. 3) имели характерные особенности, связанные как с изменением степени изотактичности образцов,

так и с термической предысторией образцов. Общим для всех образцов низкой изотактичности (25 и 29%) является отсутствие пиков плавления после расстекловывания (вблизи 0°C) вплоть до 200°C , что свидетельствует об их аморфном фазовом состоянии. При повторном нагревании наблюдается аналогичная картина. Заметный эндотермический пик с максимумом $50\text{--}53^{\circ}\text{C}$ появляется в образце М25 лишь через месяц хранения при комнатной температуре (рис. 3а, кривая 1), а в высокомолекулярном М29 – через несколько месяцев хранения, что, очевидно, связано с затрудненной кристаллизацией ПП с большим количеством стереодефектов при высокой ММ.

В свежеприготовленном низкомолекулярном образце М50-К с высоким содержанием γ -фазы (89%) присутствуют два примерно равных по площади пика плавления – низкий и широкий с максимумом при 72°C и более узкий при 118°C (рис. 4а). Похожее поведение обнаруживается в образце и после охлаждения из расплава со скоростью 3 град/мин, в ходе которого фиксируются два пика кристаллизации с максимумами при 57 и 87°C ; их форма и площадь соответствуют пикам последующего плавления. Существование двух эндотермических пиков на кривых нагревания этих образцов не может быть связано с рекристаллизацией при сканировании. Такие эффекты следует относить либо к плавлению двух типов кристаллитов с разной степенью дефектности и разными размерами, либо к плавлению кристаллитов различной морфологии. Отметим, что подобное поведение мы наблюдали ранее при плавлении и кристаллизации разветвленного ПЭ [15]. Эти эндо-пики не относятся к плавлению кристаллитов разных модификаций (α - и γ -фазы), о чем свидетельствуют данные ДСК для образцов с более высокой степенью изотактичности (М72-К, М78-К и М82-К) (рис. 3а), которые также содержат большое количество γ -фазы. Однако на термограммах указанных образцов имеются одиночные пики плавления при 110 , 114 и 120°C и с началом плавления при $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$. Пики плавления образцов М95-К и ЦН95-К наблюдаются при 152 и 160°C соответственно (рис. 3а). Небольшие низкотемпературные пики плавления при $50\text{--}53^{\circ}\text{C}$, так же, как и в образце М50-К, связаны с рекристаллизацией наиболее мелких и дефектных кристаллитов при хранении. Их высота и площадь уменьшаются с увеличением степени изотактич-

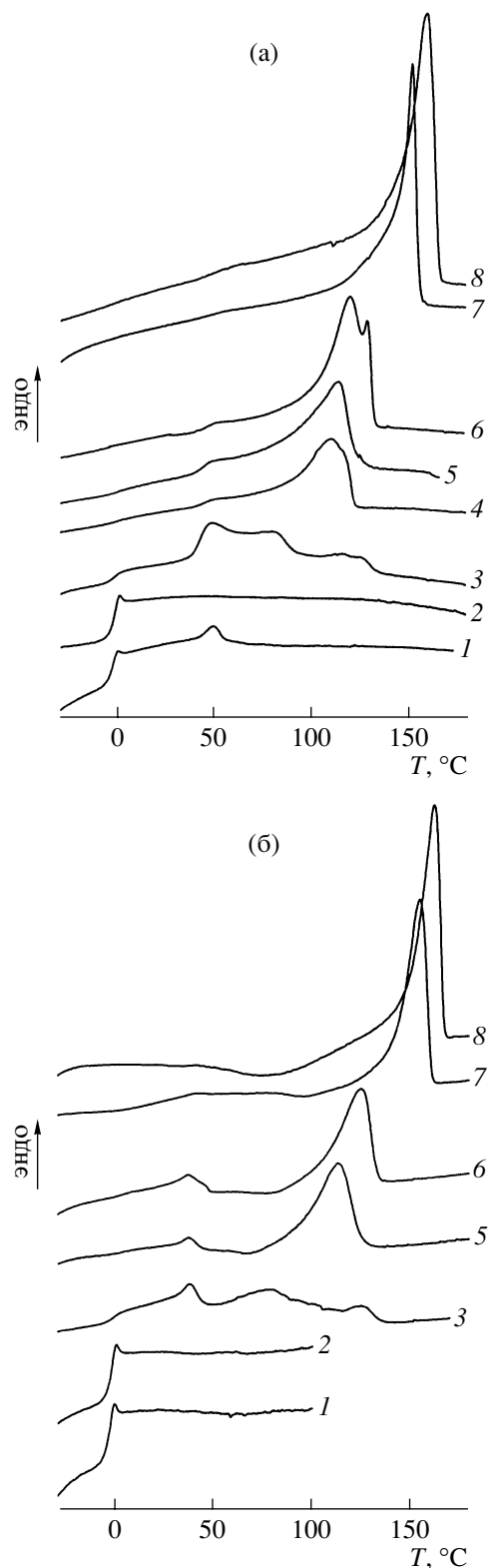


Рис. 3. ДСК-кривые нагревания медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М25 (1), М29 (2), М50 (3), М72 (4), М78 (5), М82 (6), М95 (7) и ЦН95 (8) после их хранения при 20°C в течение 30 суток (а) и при 0°C в течение 15 суток (б). Скорость нагревания 20 град/мин.

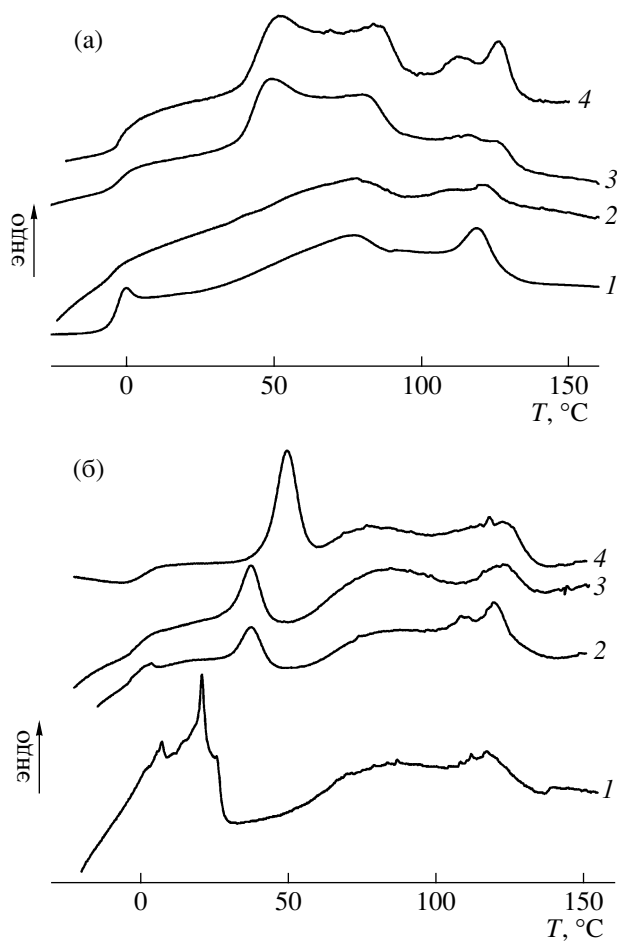


Рис. 4. ДСК-кривые нагревания образцов М50-К (а) и М50-З (б). а: 1 – сразу после охлаждения расплава со скоростью 3 град/мин, 2–4 – после хранения в течение 5 (2), 30 (3) и 50 суток (4) при 20°C; б: 1 – сразу после закалки расплава, 2–4 – после хранения в течение 3 (2), 180 суток (3) при 0°C и 180 суток при 20°C (4). Скорость нагревания 20 град/мин.

ности. Более того, в закаленных пленках, согласно рентгеновским данным, γ -фаза отсутствует, однако на кривых ДСК отчетливо видны низкотемпературные пики (рис. 3б).

Кривые нагревания закаленных (рис. 3б) и медленно охлажденных (рис. 3а) образцов достаточно похожи. Основные высокотемпературные пики плавления закаленных образцов соответствуют аналогичным пикам медленно охлажденных, однако их температура на 2–3 градуса выше, а низкотемпературные пики выражены более четко. Эти факты, а также форма кривой нагревания закаленных образцов с характерным прогибом перед основным пиком свидетельствуют о

рекристаллизации в ходе сканирования, в результате которой мелкие и дефектные кристаллиты увеличивают свои размеры и(или) степень совершенства практически вплоть до самого пика плавления.

Появление множественных пиков плавления при хранении было изучено на примере образца М50. При хранении в течение месяца при комнатной температуре в образце М50-К постепенно появляется дополнительный низкотемпературный пик с максимумом при 50°C (рис. 4а), а в М50-З, хранящемся при 0°C, через 15 суток наблюдается пик при 38°C (рис. 4б). При более длительном хранении температура и высота пиков увеличиваются. Особенно отчетливо это проявляется для медленно охлажденного образца М50-К: со временем низкотемпературный пик при 70°C, расщепляясь на два, возрастает по площади, тогда как высокотемпературный пик при 120°C уменьшается, также расщепляясь на два (рис. 4а). Можно предположить, что при хранении происходит фракционирование полимера, и низкотемпературный пик связан с плавлением мелких кристаллитов, сформировавшихся в результате отжига при комнатной температуре.

Аналогичный процесс рекристаллизации наблюдается и при хранении закаленного образца М50-З (рис. 4б). На термограмме плавления закаленного в ледяной воде и помещенного в калориметрическую ячейку при $T = -100^\circ\text{C}$ образца имеются два широких частично перекрывающихся пика с максимумами при 70 и 117°C. После хранения образца при 0°C в течение 3 суток появляется хорошо выраженный дополнительный пик плавления при 38°C, который в дальнейшем увеличивается (рис. 4б). Хранение закаленного образца при комнатной температуре приводит к смещению этого низкотемпературного пика в область 50°C. Высокотемпературный пик плавления в результате рекристаллизации также расщепляется. Следует отметить, что увеличение высоты и площади низкотемпературных пиков плавления сопровождается уменьшением площади двух первоначальных пиков плавления, что так же, как и для медленно охлажденных образцов, можно связать с перераспределением цепей в структурных элементах. При этом поскольку высокотемпературная часть второго пика плавления сохраняется, а при хранении возрастают его площадь и температура, можно предположить, что кристаллиты с

более высокой температурой плавления в результате рекристаллизации увеличивают свой размер и становятся более совершенными.

С аналогичным процессом рекристаллизации можно связать и возникновение небольшого высокотемпературного пика плавления в низкомолекулярном М82-К, хорошо заметного на основном пике плавления после хранения образца при комнатной температуре в течение месяца (рис. 3а, кривая б). Отметим, что при более низкой скорости сканировании (2 град/мин) площадь высокотемпературных пиков в образцах М82-К и М50-К возрастает, что, очевидно, обусловлено большей скоростью процесса рекристаллизации в этих условиях.

Понижение степени изотактичности (при переходе от М95 до М50) приводит к существенному уменьшению теплоты плавления как в медленно охлажденных образцах (от 113 до 54 Дж/г), так и в закаленных (от 84 до 44 Дж/г), что соответствует понижению кристалличности $K_{\Delta H}$ от 68 до 33% для первого ряда и от 51 до 27% для второго (таблица).

Зависимости $K_{\Delta H}$ и K_{χ} от измеренной плотности ρ линейны для всех исследуемых образцов (рис. 5). Полученные рентгеновские и калориметрические данные дали возможность определить плотность полностью аморфного ($\rho_a = 0.852 \pm 0.003$ г/см³) и полностью кристаллического ($\rho_k = 0.933 \pm 0.003$ г/см³) образцов. В медленно охлажденных образцах рентгенографически наблюдается значительное количество γ -фазы, однако ее присутствие на соответствующих термограммах ДСК не проявляется. Это позволяет заключить, что параметры плавления (теплота и температура), плотности кристаллической фазы для α - и γ -модификации близки между собой. Отметим также, что наличие смектической фазы и рекристаллизация в процессе сканирования не оказывают сколько-нибудь значительного влияния на зависимость $K_{\Delta H}$ и K_{χ} от плотности (рис. 5). Значения $K_{\Delta H}$ и K_{χ} для всех закаленных образцов совпадают в пределах ошибки измерения. Таким образом, можно сделать предположение, что теплофизические свойства и плотность смектической фазы не сильно отличаются от характеристик кристаллических модификаций ПП.

Большое содержание γ -фазы в медленно охлажденных стереонерегулярных образцах можно

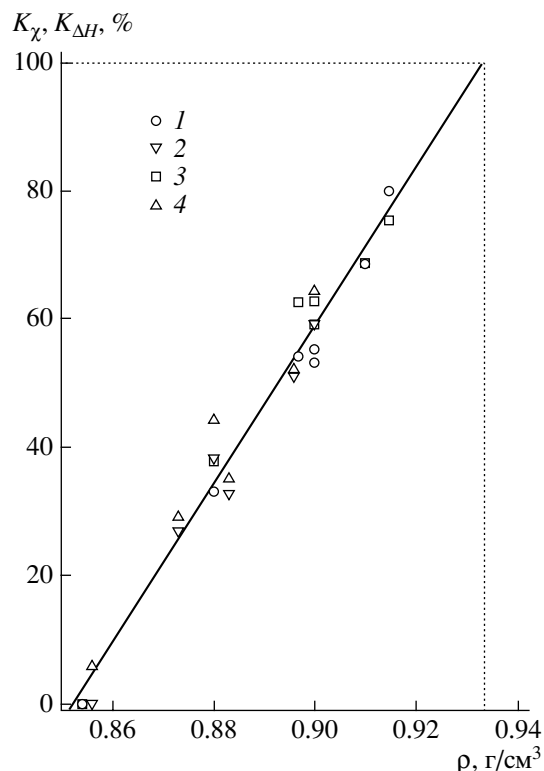


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности $K_{\Delta H}$ (1, 2) и K_{χ} (3, 4) от макроскопической плотности медленно охлажденных (1, 3) и закаленных образцов (2, 4).

объяснить следующим образом. При высокой концентрации стереодефектов, статистически распределенных по цепи, образование регулярных бислоев, построенных из чередующихся левых и правых спиралей, становится невозможным даже в условиях сегрегации регулярных сегментов макромолекул. Причины образования γ -модификации могут заключаться и в напряжениях, развивающихся при охлаждении расплава. При невысокой скорости охлаждения в наиболее длинных стереорегулярных участках при относительно небольшом переохлаждении возникает и далее растет складчатый зародыш α -формы. В результате образуется складчатый кристаллит, однако по мере роста ламели в цепях накапливаются напряжения из-за небольшой длины изотактических последовательностей, дальнейший рост продолжается с наклоном цепей, и образуется γ -форма с близкой по расчетам энергией упаковки [9].

Интересно, что отжиг медленно охлажденных образцов при температурах вблизи пика плавления

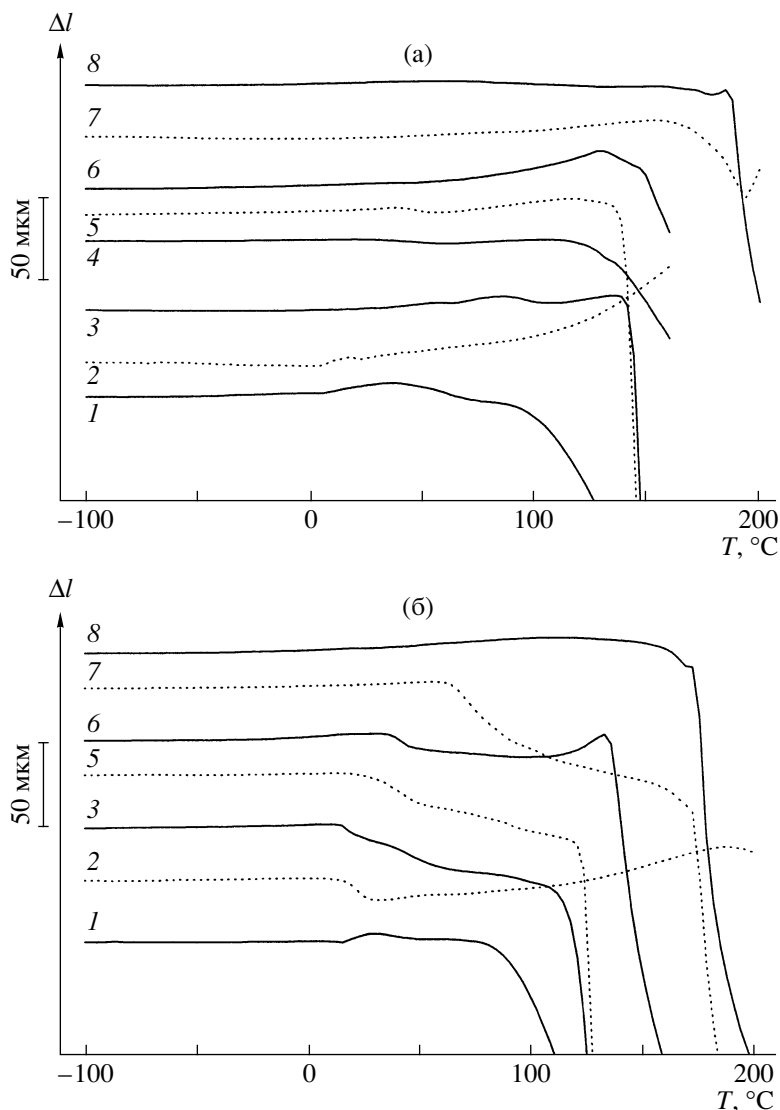


Рис. 6. Кривые ТМА медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М25 (1), М29 (2), М50 (3), М72 (4), М78 (5), М82 (6), М95 (7) и ЦН95 (8). Нагрузка 0.02 Н.

ния не приводит к исчезновению γ -фазы независимо от условий последующего охлаждения, т.е. напряжение в цепях сохраняется в той или иной степени за счет нерасплавленных совершенных кристаллитов как α -, так и γ -форм. В то же время при отжиге закаленных пленок, в которых в результате хранения развивается α -фаза, γ -фаза не возникала.

Исследования ориентированных образцов показало, что закаленные образцы М50, растянутые при комнатной температуре на 500%, имеют рефлексы только α -фазы. Отжиг в изометрическом состоянии при 115 $^{\circ}\text{C}$ (что на несколько градусов ниже высокотемпературного пика плавления)

приводил к появлению сильных рефлексов γ -фазы в дополнение к α -рефлексам. Следует отметить, что образовавшаяся γ -фаза характеризуется высокой степенью ориентации, такой же, как и исходная моноклинная α -структура. После охлаждения до комнатной температуры образцы удлинялись на 5–7%. Неотожженные ориентированные образцы после освобождения из зажимов сокращались в 2 раза. На рентгенограмме наблюдали интенсивные рефлексы α -модификации и слабый рефлекс 111 γ -фазы. Можно утверждать, что образование γ -фазы вызвано эпитаксиальной кристаллизацией коротких регулярных сегментов ПП на боковых гранях α -кристаллитов. При этом напряжения в цепях, возникающие в ориен-

тированных образцах после отжига вблизи температуры пика плавления, благоприятствуют процессу эпитаксии.

Структурные особенности и специфика плавления исследуемых образцов подтверждены термомеханическими испытаниями, результаты которых представлены на рис. 6. Как видно, в медленно охлажденных образцах после расстекловывания наклон кривой (скорость роста толщины Δl) возрастает, заметно увеличиваясь при приближении к пику плавления, а затем понижается и резко падает, что соответствует течению образца под действием нагрузки (рис. 6а). В М50-К заметны две отдельные области роста толщины образца, что согласуется с двумя пиками плавления. Особенностью кривых ТМА закаленных образцов (рис. 6б) является понижение температуры максимального изменения Δl , а также начала течения с увеличением числа стереодефектов. Это подтверждает данные о большей дефектности кристаллитов (в закаленных образцах) и их рекристаллизации в процессе нагревания и является свидетельством существования в материале единой трехмерной сетки, включающей аморфную и кристаллическую фазу. Сравнение кривых ТМА для образцов ПП, синтезированных на катализаторах Циглера–Натта и металлоценовых катализаторах, показало, что последние характеризуются большим изменением Δl из-за низкой кристалличности и большей дефектности кристаллитов, что приводит к большему тепловому расширению [16].

Для образцов М95-К, М29-К и М29-З после уменьшения Δl , связанного с частичным плавлением и размягчением материала, течения не наблюдается, а дальнейшее нагревание сопровождается значительным ростом Δl , характерным для расплава этих высокомолекулярных ПП с достаточно плотной молекулярной сеткой зацеплений. В закаленном М95-З такой эффект отсутствует, и после окончания плавления сразу наблюдается течение. По-видимому, в образце М95-З по сравнению с М95-К образуется менее прочная сетка, которая не сохраняется в расплаве. Следует отметить, что увеличение нагрузки с 0.02 до 0.05 Н не влияет на форму кривых ТМА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена структура и параметры фазовых переходов образцов изотактического ПП, получен-

ных с использованием металлоценовых катализаторов и содержащих разное количество молекулярных стереодефектов. Степень изотактичности образцов изменялась в широком диапазоне от 25 до >95%, а $M_w = (0.8-15.0) \times 10^5$. Были получены два ряда пленок, отличающихся термической предысторией (медленное охлаждение или закалка расплава), надмолекулярной структурой (размер и(или) дефектность кристаллитов) и составом кристаллической фазы. Обнаружено, что для медленно охлажденных образцов характерно наличие α -модификации с большой долей γ -фазы, закаленные образцы содержат α -фазу с примесью смектической формы.

Тремя независимыми методами (на основе данных рентгеноструктурного анализа, ДСК и плотности) определена степень кристалличности образцов. Полученные значения совпадают в пределах погрешности ($\pm 5\%$).

Установлено, что структура образцов с низкой степенью изотактичности нестабильна и подвержена самопроизвольной кристаллизации или отжигу при хранении, в результате чего образуется заметное количество α -фазы.

В образцах не обнаружено отдельных пиков плавления, соответствующих плавлению γ -фазы, так как ее параметры (теплота и температура плавления) и плотность кристаллической фазы близки к соответствующим характеристикам α -фазы.

Изучение влияния отжига и ориентации на фазовую структуру показало, что при отжиге изотропных медленно охлажденных образцов вблизи пика плавления γ -фаза сохраняется. Отжиг при той же температуре в изометрическом состоянии ориентированных образцов приводит к появлению γ -фазы дополнительно к изначально имеющейся α -фазе.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что теплофизические свойства изотактического ПП в значительной степени определяются его молекулярным строением и надмолекулярной структурой, тогда как скорость процессов кристаллизации и рекристаллизации зависит от ММ, что в свою очередь отражается на строении кристаллической и аморфной фазы, однако в меньшей степени, чем влияние стереодефектов и термической предыстории образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
2. De Rosa C., Auriemma F., Spera C., Talarico G., Tarallo O. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1441.
3. Dietrich U., Hackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskelä M. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 18. P. 4348.
4. J. Van der Burgt F.P.T., Rastogi S., Chadwick J.C., Rieger B. // J. Macromol. Sci., Phys. 2002. V. 41. № 4–6. P. 1091.
5. Boger A., Heize B., Troll C., Marti O., Rieger B. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 2. P. 634.
6. Hild S., Cobzaru C., Troll C., Rieger B. // Macromol. Chem. Phys. 2006. V. 207. № 7. P. 665.
7. Natta G., Corradini P. // Nuovo Cimento Suppl. 1960. V. 15. P. 40.
8. Turner-Jones A., Aizlewood J.M., Beckett D.R. // Makromol. Chem. 1964. B. 75. S. 134.
9. Brückner S., Meille S.V., Petraccone V., Pirozzi B. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. № 2–3. P. 361.
10. Lotz B., Graff S., Straupe S., Wittmann J.C. // Polymer. 1991. V. 32. № 16. P. 2902.
11. Meille S.V., Brückner S., Porzio W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4114.
12. Alamo R.G., Kim Man-Ho, Galante M.J., Isasi J.R., Mandelkern L. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4050.
13. Perez E., Zucchi D., Sacchi M.C., Forlini F., Bello A. // Polymer. 1999. V. 40. № 3. P. 675.
14. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1980. V. 3.
15. Селихова В.И., Неверов В.М., Синеви́ч Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.
16. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.

Effect of Stereoregularity on the Structure and Thermophysical Characteristics of Isotactic Polypropylene

V. I. Selikhova^a, N. P. Bessonova^a, E. V. Konyukhova^a, Ya. I. Odarchenko^a,
E. A. Sinevich^a, S. N. Chvalun^a, and B. Rieger^b

^a Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

^b University of Ulm, Albert-Einstein-Aller, 89081, Ulm, Germany
e-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru; besson@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The structure, thermophysical, and thermomechanical characteristics of metallocene-synthesized isotactic PPs of different molecular masses containing different amounts of stereodefects have been studied. The degree of crystallinity and the content of α and γ modifications in slowly cooled and melt quenched films are estimated by three independent methods, i.e., X-ray analysis, DSC, macroscopic density measurements, and changes in their phase structure upon annealing and orientation are analyzed. As the content of stereodefects increases, the fraction of γ crystallites in the films increases, while the degree of crystallinity decreases (down to 5%). The formation of the γ phase is assumed to be related to the epitaxial crystallization; this process is assisted by stresses induced on chains upon slow melt crystallization and after annealing of the oriented samples. This evidence allows the analysis of structural and thermodynamic characteristics of thermoplastic and elastic samples of the isotactic PP.

УДК 541.64:539.199:532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ КРЕМНИЙЗАМЕЩЕННОГО АДДИТИВНОГО ПОЛИНОРБОРНЕНА¹

© 2008 г. Н. П. Евлампиева*, И. И. Зайцева*, М. Л. Грингольц**, П. П. Хлябич*,
Ю. В. Роган**, Е. И. Рюмцев*

*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.
Принята в печать 19.02.2008 г.

Методами поступательной изотермической диффузии и вискозиметрии исследованы семь образцов полинорборнена с триметилсилильными боковыми группами, полученных реакцией аддитивной полимеризации 5-триметилсиллил-2-норборнена в присутствии каталитических систем $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2$ –метилалюмоксан и нафтенат никеля–метилалюмоксан. Определены ММ, соотношения Марка–Куна–Хаувинка для коэффициентов диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$ образцов в толуоле при 25°C: $D = 6.94 \times 10^{-4} \text{M}^{-0.61}$, $[\eta] = 1.53 \times 10^{-3} \text{M}^{0.82}$, а также равновесная жесткость цепей полимера $A = 47 \pm 9 \text{ \AA}$. Конформационные особенности кремнийсодержащего полинорборнена проанализированы квантово-химическим полуэмпирическим методом PM3 на основе моделирования декамерных фрагментов его цепей. По особенностям микроструктуры и величине равновесной жесткости полученный указанным выше способом аддитивный политриметилсиллилнорборнен близок к политриметилсиллилпропину, синтезируемому с использованием пентахлорида ниобия в качестве катализатора, что объясняет сходные мембранные газоразделительные свойства этих полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Аддитивные полинорборнены (ПНБ) известны как материалы, хорошо зарекомендовавшие себя для применения в электронике и оптоэлектронике [1]. Они имеют низкую диэлектрическую проницаемость, высокий показатель преломления, обладают высокой температурой стеклования ($>300^\circ\text{C}$) и механической прочностью в пленках. Такое сочетание свойств привлекает внимание к этим полимерам уже более десяти лет [1–5]. На сегодняшний день разработаны различные способы каталитического синтеза как аддитивных (полимеризующихся без раскрытия норборненового цикла), так и метатезисных ПНБ (полимеризу-

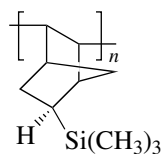
ющихся с раскрытием бициклической структуры). Введение различных функциональных групп в качестве заместителей атомов водорода норборненового цикла позволяет получать ПНБ с необходимыми или улучшенными в требуемом направлении качествами [1, 5].

Недавно было показано [6], что химическая модификация аддитивного ПНБ триметилсилильными боковыми группами $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в качестве заместителя у пятого атома углерода норборненового цикла придает пленкам этого полимера новые практически важные свойства, а именно, газопроницаемость и газоразделительную селективность, близкие по количественным параметрам к дизамещенному полиацетилену – политриметилсиллилпропину (ПТМСП), наиболее широко используемому в настоящее время в производстве высокоэффективных газоразделительных мембран [7].

¹ Часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32686).

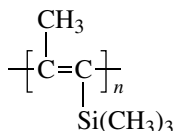
E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

Аддитивный поли-5-триметилсилилнорборнен



ПТМСНБ

и ПТМСП



относятся к разным классам полимеров, но несмотря на это оба соединения в пленках характеризуются близкими величинами свободного объема, типичными и для других полимеров, применяемых в мембранных технологиях [6–8].

Экспериментальное доказательство того, что массивные триметилсилильные боковые заместители вызывают уменьшение плотности и увеличение свободного объема пленок ПТМСНБ, было получено методом аннигиляции позитронов в сравнении с пленками аддитивных ПНБ, модифицированных другими боковыми группами [6]. Однако конкретные причины такого влияния триметилсилильных групп на свойства аддитивных ПНБ оставались в общем невыясненными, поскольку модифицированный ими ПНБ оказался полностью аморфным (подобно ПТМСП [7]) и поэтому трудно поддающимся детальному рентгеноструктурному анализу. ПТМСНБ не проявил и каких-либо явно выраженных особенностей в спектрах ЯМР ^{13}C , которые были интерпретированы как более всего соответствующие атактической структуре его цепей [6].

Для изученного ранее ПТМСП было установлено, что существенное влияние на конформационные свойства его молекул и, как следствие, на свойства его пленок (в том числе, и на газоразделительные) оказывают равновесная жесткость и микроструктура (стереоблочность) цепей полимера, которые непосредственно проявляются в характеристиках индивидуальных макромолекул в разбавленных растворах [7–9]. В связи с этим представляется актуальным экспериментальное определение равновесной жесткости, конформационных и других молекулярных характеристик

новых кремнийсодержащих ПНБ в растворах, а также их сравнение с соответствующими характеристиками молекул ПТМСП, которые исследовали в течение двух последних десятилетий [7–12]. Следует отметить, что в настоящее время свойства ПТМСНБ известны пока в основном в пленках и в массе [6].

С целью изучения особенностей строения молекул ПТМСНБ в данной работе был синтезирован и исследован в растворах методами вискозиметрии и поступательной изотермической диффузии [13] ряд образцов аддитивных ПНБ, химическая структура мономерного звена которых показана выше. Были определены ММ образцов и соотношения, связывающие характеристическую вязкость и коэффициент поступательной диффузии с ММ в гомологическом ряду ПТМСНБ в толуоле, а также равновесная жесткость (длина сегмента Куна) цепей этого полимера. Проведено компьютерное моделирование декамеров ПТМСНБ полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3 в рамках программы МОРАС [14]. С использованием результатов моделирования осуществлен сравнительный анализ микроструктурных особенностей цепей ПТМСНБ и ПТМСП. Полученные закономерности и молекулярные параметры аддитивных кремнийсодержащих ПНБ сопоставлены с соответствующими зависимостями и молекулярными параметрами, определенными ранее для ПТМСП нами [9, 10] и другими авторами [7, 11, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономера 5-триметилсилил-2-норборнена осуществляли путем высокотемпературной конденсации дициклопентадиена с винилтриметилсиланом по реакции Дильса–Альдера [15]. Полимеризацию данного мономера проводили по аддитивной схеме в присутствии каталитических систем $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2$ –метилалюмоксан (MAO) и нафтенат никеля–метилалюмоксан $(\text{Ni}(\text{Nph})_2)/\text{MAO}$ при комнатной температуре [16, 17]. Полученный полимер осаждали этанолом, подкисленным соляной кислотой ($\text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 10$), и сушили в вакууме при 90°C до постоянной массы, пересаждали из толуола этанолом и снова сушили в вакууме.

Согласно проведенному хроматографическому анализу, исходный мономер представлял со-

Таблица 1. Условия синтеза образцов ПТМСНБ, полученных аддитивной полимеризацией 5-триметилсиллил-2-норборнена (ТМСНБ)

Образец	Каталитическая система	Мольное соотношение [Ni] : [MAO] : [ТМСНБ]	Продолжительность реакции, ч
1	(π -C ₅ H ₉ NiCl) ₂ -MAO	1 : 100 : 200	144
2	(π -C ₅ H ₉ NiCl) ₂ -MAO	1 : 100 : 1000	19
3	Ni(Nph) ₂ -MAO	1 : 100 : 600	24
4	Ni(Nph) ₂ -MAO	1 : 100 : 900	24
5	Ni(Nph) ₂ -MAO	1 : 60 : 600	48
6	Ni(Nph) ₂ -MAO	1 : 300 : 3000	24
7	Ni(Nph) ₂ -MAO	1 : 500 : 4500	24

бой эквимольную смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров. После полимеризации непрореагировавшим оставался в основном *эндо*-изомер мономера, следовательно, в составе полученных аддитивных ПТМСНБ должны преобладать звенья *экзо*-изомера 5-триметилсиллил-2-норборнена с ориентацией связи C–Si в направлении седьмого углеродного атома, образующего мостиковую связь в норборненовом цикле, как показано выше.

В табл. 1 приведены условия синтеза ПТМСНБ, которые варьировались с целью получения образцов, различающихся степенью полимеризации. Спектры ЯМР ¹³C, ЯМР ¹H и ИК-спектры полимеров, синтезированных с использованием близких по составу каталитических систем (табл. 1), различий не имели, что свидетельствовало об отсутствии существенных отличий в их микроструктуре и позволяло рассматривать полученные образцы как гомологический ряд.

Растворы образцов ПТМСНБ готовили при комнатной температуре в растворителях квалификации ч.д.а. без дополнительного перемешивания в течение 1–2 суток. В качестве растворителей использовали толуол и ТГФ со следующими характеристиками (при 25°C): плотность $\rho_0 = 0.863$ г/см³, вязкость $\eta_0 = 0.550$ сП (толуол); $\rho_0 = 0.888$ г/см³, $\eta_0 = 0.475$ сП (ТГФ). Кроме одного образца (табл. 1 и 2, образец 1), который не растворялся в ТГФ, остальные образцы хорошо растворялись в обоих растворителях. Гидродинамические исследования проводили при 25°C.

Поступательную изотермическую диффузию полимеров исследовали в толуоле в диффузомере Цветкова [13]. Диффузионную границу формировали подслаиванием раствора под растворитель и путем подслаивания раствора большей

концентрации под раствор меньшей концентрации. Особенности данного гидродинамического метода подробно описаны в работе [13], параметры установки приведены в работе [12].

Коэффициенты поступательной диффузии D определяли из экспериментальных зависимостей квадрата дисперсии диффузионной кривой σ^2 от времени, применяя затем экстраполяцию к нулевой концентрации c раствора $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$. Коэффициенты диффузии D_0 использовали для оценки радиуса гидродинамически эквивалентной сферы R_h , согласно уравнению Стокса–Эйнштейна

$$R_h = kT / (6\pi\eta_0 D_0), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η_0 – вязкость растворителя.

Вискозиметрические измерения выполняли в толуоле и ТГФ в капиллярном вискозиметре

Таблица 2. Гидродинамические характеристики аддитивных ПТМСНБ

Образец	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$D \times 10^7$, см ² /с	dn/dc^*	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	k'
1	75	8.1	0.038	0.13/н.р	0.414/н.р
2	180	4.3	0.042	0.37/0.41	0.41/0.40
3	230	3.7	0.039	0.45/0.43	0.437/0.32
4	300	3.3	0.042	0.49/0.48	0.50/0.31
5	320	3.3	0.034	0.45/0.46	0.46/0.37
6	440	2.5	0.038	0.81/0.98	0.332/0.47
7	490	2.5	0.042	0.68/0.70	0.518/0.40

Примечание. В числителе – в толуоле при 25°C, в знаменателе – в ТГФ при 25°C.

* Инкремент показателя преломления, определенный по данным диффузии.

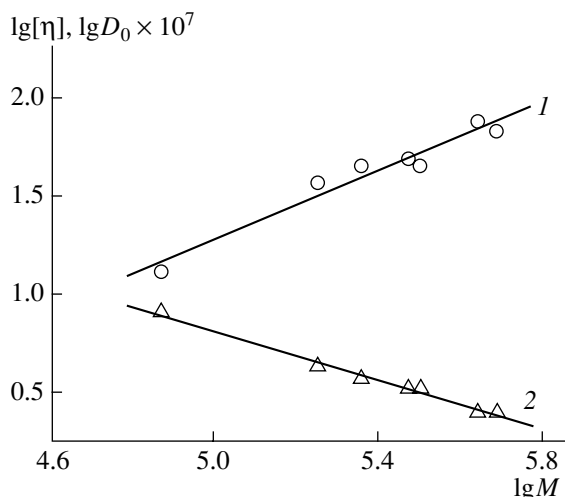


Рис. 1. Зависимости $\lg[\eta]$ (1) и $\lg D_0$ (2) от $\lg M$ для исследованного полимер-гомологического ряда.

Оствальда со временем течения растворителей 89.2 и 79.0 с соответственно. Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$ определяли по соотношению Хаггинса $\eta_{уд}/c = [\eta] + [\eta]^2 k' c$ [13], где k' – постоянная Хаггинса.

Для двух образцов ПТМСНБ $[\eta]$ измеряли при 16, 25 и 35°C и определяли их температурные коэффициенты вязкости $\delta = d \ln[\eta]/dT$.

ММ полимеров $M_{D\eta}$ находили по формуле [13]

$$M_{D\eta} = (1/[\eta] D_0^3) (A_0 T / \eta_0)^3 \quad (2)$$

Здесь $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг K^{-1} моль $^{1/3}$ – типичное значение гидродинамического инварианта для подавляющего числа систем полимер–растворитель винилового ряда полимеров, к которым принадлежит и ПТМСНБ [13].

Полученные экспериментально значения $[\eta]$, k' , D_0 и $M_{D\eta}$ для исследованных образцов ПТМСНБ приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных табл. 2, образцы ПТМСНБ различались по значениям $[\eta]$ и D_0 . Расчет по формуле (2) показал, что $M_{D\eta}$ образцов изменяется в интервале $(75-490) \times 10^3$, т.е. для данного гомологического ряда при вариации условий синтеза удалось получить семикратное изменение ММ.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости $\lg[\eta] = f_1(\lg M)$ и $\lg D_0 = f_2(\lg M)$ для исследованного полимер-гомологического ряда в толуоле при 25°C, из которых были получены соотношения типа Марка–Куна–Хаувинка, связывающие характеристическую вязкость $[\eta]$ и коэффициент поступательной диффузии D_0 с ММ молекул ПТМСНБ:

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1.53 \times 10^{-3} M^{0.82 \pm 0.13} \\ D_0 &= 6.94 \times 10^{-4} M^{-0.61 \pm 0.04} \end{aligned} \quad (3)$$

Аддитивный ПТМСНБ имеет необычное строение мономерного звена, содержащего семичленный норборненовый бицикл с мостиковым атомом углерода и боковой триметилсилильной группой, которая превосходит норборнен по объему. Однако по типу своей основной цепи он относится к полимерам винилового ряда, поэтому гидродинамические свойства молекул ПТМСНБ логично обсудить в сравнении не с ПТМСП, а, например, с полистиролом (ПС) – типичным представителем указанного ряда, содержащим циклические боковые группы.

При 25°C в том же растворителе (толуоле) и в соответствующем интервале ММ полистирол характеризуется соотношениями [18]

$$\begin{aligned} [\eta] &= 8.48 \times 10^{-3} M^{0.75} \\ D_0 &= 2.15 \times 10^{-4} M^{-0.53}, \end{aligned} \quad (4)$$

численные значения параметров в которых, как видно, близки по порядку величины значениям коэффициентов и показателей степени в соотношениях (3). Такое соответствие, конечно, не случайно и отражает сходство гидродинамического поведения молекул ПТМСНБ и ПС, несмотря на их структурные отличия.

Подтверждением сделанного вывода является аналогия вязкостных свойств ПТМСНБ и ПС в толуоле и ТГФ. Величины $[\eta]$ образцов ПТМСНБ, экспериментально определенные в ТГФ и в толуоле, совпадают в пределах погрешности измерений (табл. 2). Точно такое же совпадение величин $[\eta]$, а следовательно, и размеров молекулярных клубков в ТГФ и толуоле, характерно и для ПС, что широко используется в хроматографии при градуировке по ПС-стандартам [19]. Таким образом, толуол и ТГФ близки по тер-

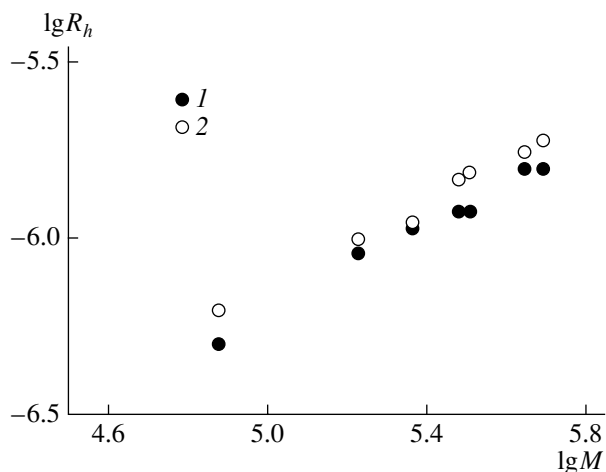


Рис. 2. Зависимость $\lg R_h$ от $\lg M$ для ПТМСНБ (1) и ПС (2) в толуоле.

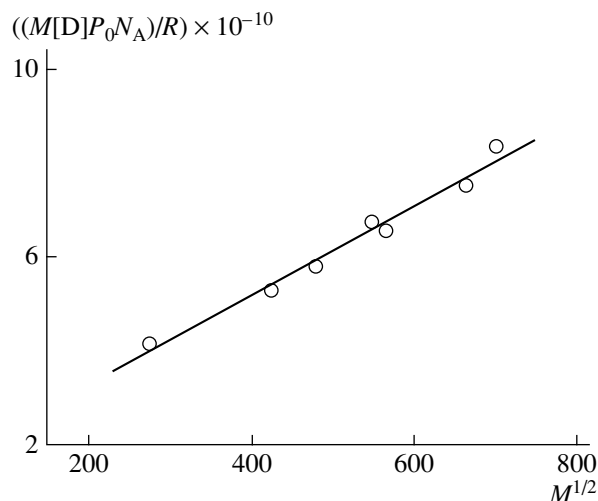


Рис. 3. Зависимость $M[D]P_0/R$ от $M^{1/2}$ для гомологического ряда ПТМСНБ.

модинамическому качеству для обоих полимеров и являются термодинамически хорошими растворителями как для ПС, так и для ПТМСНБ.

Полученные значения гидродинамических радиусов молекул ПТМСНБ R_h , рассчитанные по формуле (1) с использованием экспериментальных значений коэффициентов диффузии D_0 , и для молекул ПС в том же интервале ММ, согласно второму из соотношений (4) (рис. 2), позволяют заключить, что гидродинамические объемы, занимаемые молекулами этих полимеров в растворе, тоже близки. Но это означает, что степень свернутости сравниваемых макромолекул, очевидно, различается. При равной ММ степень полимеризации ПТМСНБ меньше из-за различия ММ мономерного звена M_0 . Она равна 166 для ПТМСНБ и 104 для ПС. Таким образом, цепь ПТМСНБ со степенью полимеризации P занимает в растворе примерно тот же объем, что и гораздо более длинная цепь ПС со степенью полимеризации, большей в ~ 1.5 раза ($1.6 \times P$). Этот факт можно рассматривать как свидетельство повышенной жесткости цепей ПТМСНБ по сравнению с ПС. Об этом свидетельствует также отрицательный по знаку температурный коэффициент вязкости $\delta = d \ln[\eta]/dT$, экспериментально определенный для образцов 3 и 7, для которых в толуоле в интервале 16–35°C были получены значения $\delta = -0.0026$ и -0.0025 соответственно, тогда как для ПС и многих других гибкоцепных полимеров характерны положительные температур-

ные коэффициенты вязкости. Как известно, отрицательный знак δ указывает на преобладание влияния близкодействия (равновесной жесткости) по сравнению с эффектами дальнего действия (объемными эффектами) на формирование конформационных свойств макромолекул в растворах, что свойственно в основном жесткоцепным полимерам [13].

Полученные значения коэффициентов поступательной диффузии молекул ПТМСНБ позволяют определить длину статистического сегмента Куна A , которая является количественным параметром, характеризующим равновесную жесткость макромолекул. С этой целью обычно используют теоретические закономерности гидродинамических теорий растворов полимеров. Для системы полимер–термодинамически хороший растворитель можно использовать приведенное на рис. 3 построение, выполненное согласно теории Хирста–Штокмайера, которая описывает гидродинамическое поведение цепи, моделируемой червеобразным ожерельем [20]:

$$\begin{aligned} (M[D]P_0 N_A)/R &= (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ &+ (M_L P_0 / 3\pi)(\ln(A/d) - \varphi(\epsilon)), \end{aligned} \quad (5)$$

где $[D] = D_0 \eta_0 / T$, $P_0 = 5.11$ – гидродинамический параметр Флори, R – универсальная газовая постоянная, A – длина сегмента Куна, d – гидродинамический диаметр цепи, $M_L = M_0 / \lambda = 66.4 \text{ \AA}^{-1}$ – ММ единицы длины цепи, определяемая отноше-

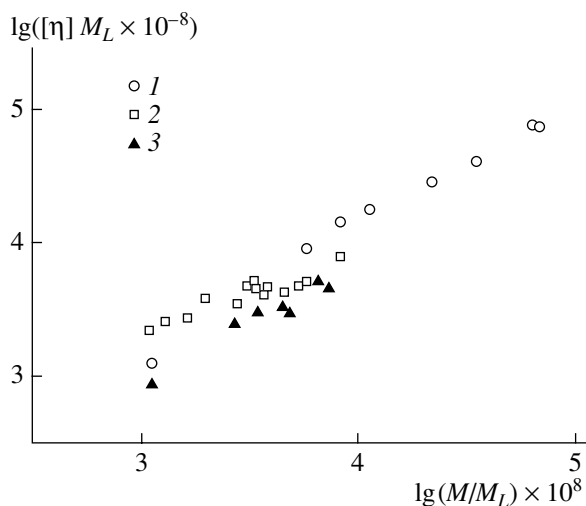


Рис. 4. Зависимость $\lg([\eta]M_L)$ от $\lg(M/M_L)$ для ПТМСР, синтезированного с использованием катализаторов TaCl_5 (1), NbCl_5 (2) и ПТМСНБ (3).

нием массы мономерной единицы M_0 к длине проекции λ мономерного звена на направление цепи, которая в данном случае была взята равной 2.5 \AA , т.е. соответствующей типичным виниловым полимерам [20]; $\phi(\epsilon) = 1.43$ – численный параметр теории [21].

Полученное из наклона прямой $(M[D]P_0N_A)/R = f(M^{1/2})$ (рис. 3) в соответствии с уравнением (5) значение равновесной жесткости для гомологического ряда ПТМСНБ составило $A = (47 \pm 9) \text{ \AA}$, что в 2.5 раза выше, чем для типично гибкоцепного ПС [20]. Это позволяет отнести исследованный полимер к классу полужестких цепных молекул. Численное значение длины сегмента Куна, полученное для ПТМСНБ, свидетельствует о том, что в его цепях в корреляционное взаимодействие вовлечены ~ 20 соседних мономерных звеньев, тогда как у ПС близкое действие распространяется только на 8 мономерных единиц.

Отсекаемый зависимостью $(M[D]P_0N_A)/R = f(M^{1/2})$ отрезок на оси ординат (рис. 3) связан с гидродинамическим диаметром d полимерной цепи (см. второе слагаемое в уравнении (5)). Оценка гидродинамического диаметра цепи ПТМСНБ из построения на рис. 3 не превышает 5 \AA , что хотя и соответствует структурно-геометрическому диаметру цепи ПТМСНБ – 5.6 \AA , однако должно рассматриваться как качественная оценка вслед-

ствие значительной погрешности из-за разброса экспериментальных данных.

На рис. 4 приведено нормализованное построение $\lg([\eta]M_L)$ от $\lg(M/M_L)$ для ПТМСНБ и ПТМСР, позволяющее различать эти полимеры по величине жесткости цепей. В работе [12] было показано, что ПТМСР, полученные на разных катализаторах, различаются по своей равновесной жесткости. Так, ПТМСР, синтезированный с использованием каталитической системы на основе пентахлорида тантала, характеризуется величиной $A = (60-65) \text{ \AA}$, тогда как ПТМСР, полученный на NbCl_5 в качестве катализатора, имеет среднее значение длины сегмента Куна 45 \AA . Хорошо видно, что экспериментальные точки на рис. 4, относящиеся к образцам аддитивных ПТМСНБ, ближе к зависимости, соответствующей менее жесткому ПТМСР (катализатор NbCl_5).

Таким образом, проведенное гидродинамическими методами исследование кремнийсодержащих ПНБ в растворах позволяет сделать однозначный вывод о том, что ПТМСНБ и ПТМСР по своим равновесным конформационным свойствам относятся к одному и тому же типу и являются полужесткими полимерами, статистический сегмент которых имеет порядок 50 \AA . Такая величина сегмента Куна для рассматриваемых полимеров объясняется разными причинами. У ПТМСР определяющий вклад в реализацию корреляционных взаимодействий вносит основная цепь, образованная чередующимися простыми и двойными углеродными связями [9], тогда как в качестве причины повышенной равновесной жесткости цепи ПНБ следует рассматривать стерические взаимодействия норборненовых циклов. Последнее следует из ряда работ, где методами молекулярной динамики было показано, что цепи ПНБ являются ротационно ограниченными и более кинетически жесткими, чем ПС [22, 23].

Сходство ПТМСР и ПТМСНБ в таком важном конформационном параметре, как равновесная жесткость, может быть подтверждено микроструктурными особенностями этих полимеров.

Оба рассматриваемых полимера являются статистическими в том смысле, что каталитический метод синтеза в обоих случаях не обеспечивает полностью регулярную структуру полимеров.

Таблица 3. Конформационные параметры декамеров ПТМСП и ПТМСНБ, полученные квантово-химическим полупирическим методом РМЗ

Декамер	Конформация	Шаг спирали, Å	Диаметр спирали, Å	Литература
<i>транс</i> -ПТМСП	Спираль 4 ₁	9.3	8.2	[9]
<i>цис</i> -ПТМСП	Спираль 3 ₁	5.4	9.5	[9]
<i>экзо</i> -ПТМСНБ (“голова-к-хвосту”)	Спираль 4 ₁	6.0	18.5	Настоящая работа
<i>экзо</i> -ПТМСНБ (6 присоединений “голова-к-хвосту” + 4 присоединения “голова-к-голове”)	Спираль 6 ₁	9	13.5	Настоящая работа

Для ПТМСНБ, как уже было отмечено выше, характерна атактичность расположения триметилсилильных групп относительно основной цепи при их синтезе с применением каталитических систем, указанных в табл. 1 [6]. Для ПТМСП при разных методах получения в целом характерно (по данным РСА и спектроскопии ЯМР ¹³C [24]) отсутствие достаточно длинных стереорегулярных только *цис*- или только *транс*-последовательностей двойных связей С=С основной цепи. Кроме того, регулярность цепей ПТМСП и ПТМСНБ может нарушаться присоединением мономерных звеньев “голова-к-голове” или “голова-к-хвосту”. Однако это не исключает возможности образования достаточно протяженных регулярных последовательностей мономерных единиц.

Так, в работе [9] было показано, что образцы ПТМСП, полученные на пентахлориде тантала и обладающие наилучшими характеристиками по газопроницаемости в пленках, могут содержать регулярные последовательности длиной 30–40 мономерных звеньев, образующие спирализованные участки цепей. В зависимости от того, только *транс*- или только *цис*-последовательности двойных связей С=С формируются при синтезе, для цепей ПТМСП характерны спиральные конформации 4₁ или 3₁ [9]. Оценка равновесной жесткости молекул ПТМСП хорошо коррелирует с оценкой длины регулярных последовательностей мономерных звеньев или стереоблоков, и более того, средняя длина стереоблоков, полученная разными методами, не превышает длину сегмента Куна из гидродинамических данных. Таким образом, равновесная жесткость является важным параметром, определяющим возможность проявления частичной стереорегулярности/тактичности в полимерах, только потенциально способных к ее проявлению за счет неодно-

родной микроструктуры, зависящей от метода синтеза.

Проведенное компьютерное моделирование регулярных декамерных последовательностей мономерных звеньев ПТМСНБ показало, что им тоже свойственны спиральные конформации, как и регулярным последовательностям мономерных звеньев ПТМСП. На рис. 5 приведена оптимизированная структура декамера ПТМСНБ, состоящая из присоединенных “голова-к-хвосту” *экзо*-мономеров и представляющая собой спираль 4₁. Хорошо видно, что спиральные конформации ПТМСНБ, как и ПТМСП [9], обладают цилиндрической симметрией и имеют внутреннюю полость с диаметром ~2.5 Å.

В табл. 3 содержатся расчетные данные для регулярных декамерных модельных фрагментов цепей *цис*- или *транс*-ПТМСП и *экзо*-мономеров ПТМСНБ с указанием длины периода и диаметра соответствующих им спиральных конформаций. Для ПТМСНБ, как было сказано выше, моделировали декамер с присоединением мономерных звеньев “голова-к-хвосту” (“хвостом” считали группу –С–Si(Me)₃), а далее в структуру этого декамера вводили включения мономерных звеньев “голова-к-голове”. В табл. 3 приведен результат моделирования декамера, имеющего состав 6 присоединений “голова-к-хвосту” + 4 присоединения “голова-к-голове”, который показывает, что нарушение регулярности присоединения мономеров “голова-к-хвосту” в цепи ПТМСНБ приводит к разворачиванию исходно компактной спирали декамера с 10 присоединениями “голова-к-хвосту”, т.е. конформация становится близкой к конформации статистического клубка.

Сравнение представленных в табл. 3 конформационных параметров показывает, что ПТМСП образует спирали с меньшим диаметром, чем

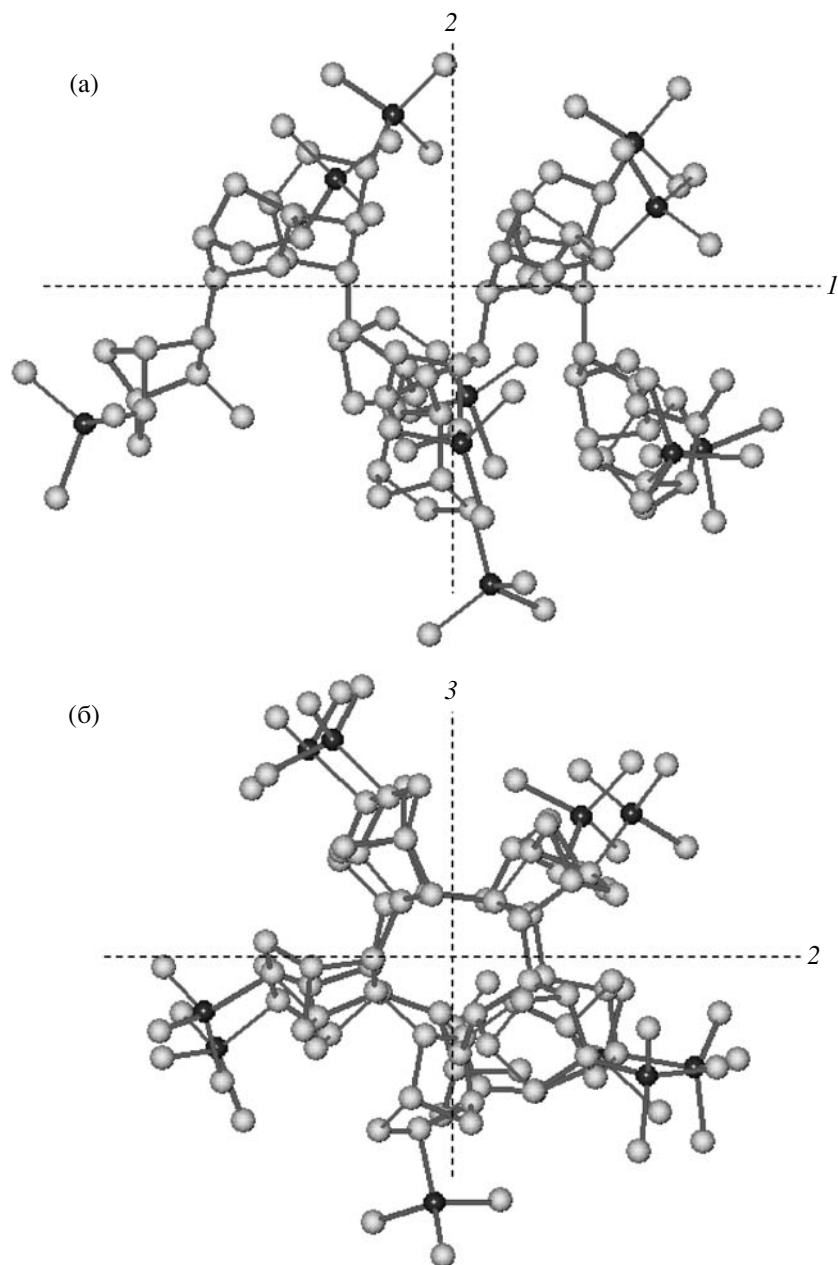


Рис. 5. Модельная конформация декамера ПТМСНБ с присоединением мономерных звеньев “голова-к-хвосту” в двух проекциях: в направлении роста цепи (а) и перпендикулярно направлению роста цепи (б). Атомы водорода не показаны.

ПТМСНБ. Однако, несмотря на это различие в строении регулярных фрагментов цепей ПТМСП и ПТМСНБ длина проекций декамерных спиральных участков на направление роста цепи у этих полимеров очень близка и составляет ~ 20 Å. Следовательно, формирующиеся за счет корреляционных взаимодействий (т.е. равновесной жесткости) участки в спиральных конформациях для этих полимеров тоже должны быть близкой протяженности в направлении роста цепи. Учи-

тывая прогнозируемое теоретически конформационное сходство (табл. 3), можно предположить, что наличие в цепях рассматриваемых полимеров включений в виде зафиксированных при синтезе нескольких витков спирали должно приводить и к сходной морфологии пленок, например, для *цис*-ПТМСП и *экзо*-ПТМСНБ – “голова-к-хвосту”, поскольку морфология пленок, в первую очередь, определяется микроструктурой цепей [8].

Таким образом, и на уровне микроструктурных особенностей цепи ПТМСП и ПТМСНБ обладают подобными чертами. Из проведенного сравнения становится понятна роль массивных групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в формировании при синтезе микроструктуры цепей ПТМСП и ПНБ. Она, очевидно, состоит в фиксации спиральных конформаций стереорегулярных участков (стереоблоков) в случае ПТМСП или же участков с однородной тактичностью в случае ПТМСНБ.

В целом показанное гидродинамическими и расчетными методами сходство молекулярных конформационных параметров цепей ПТМСП и ПТМСНБ, принадлежащих к разным классам полимеров, позволяет предположить, что модификация триметилсилильными боковыми группами и других стеклообразных полимеров, цепи которых частично образуют спиральные конформации, обусловленные тактичностью или стереоблочностью цепи, потенциально также может привести к созданию новых мембранных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J., Mol J.C.* Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. San Diego: Acad. Press, 1997.
2. *Grove N.R., Kohl P.A., Allen S.A.B., Jayaraman S., Shik R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. № 21. P. 3003.
3. *Kaminsky W., Bark A., Arndt M.* // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 47. № 1. P. 83.
4. *Kaminsky W.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
5. *Janiak C., Lassahn P.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 2001. V. 166. № 2. P. 193.
6. *Finkelshein E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M.L., Rogan Yu.V., Golenko T.S., Starannikova L.E., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P., Suzuki T.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 20. P. 7022.
7. *Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I.* // *Progr. Polym. Sci.* 2001. V. 26. № 5. P. 721.
8. *Odani H., Masuda T.* // *Polymer for Gas Separations / Ed. by N. Toshiya.* New York: VCH, 1991.
9. *Евлампијева Н.П., Якиманский А.В., Рюмцев Е.И.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2006. Т. 48. № 2. С. 376.
10. *Евлампијева Н.П., Якиманский А.В., Павлов Г.М., Зайцева И.И., Рюмцев Е.И.* // *Журн. прикл. химии.* 2002. Т. 75. № 10. С. 1699.
11. *Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Yakimansky A.V., Plate N.A., Khotimsky B.C., Litvinova E.G.* // *Eur. Polym. J.* 1999. V. 35. № 11. P. 2073.
12. *Pavlov G.M., Zaitseva I.I., Michailova N.A., Rjuntsev E.I.* // *Polymer.* 2004. V. 45. № 4. P. 1159.
13. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
14. *Stewart J.J.P.* // *J. Computer-Aided Mol. Design.* 1990. V. 4. № 1. P. 1.
15. *Finkelshtein E.Sh., Makovetskii K.L., Yampolskii Yu.P., Portnykh E.B., Ostrovskaya I. Ya., Kaliuzhnyi N.E., Pritula N.A., Gol'berg A.I., Yatsenko M.S., Plate N.A.* // *Makromol. Chem.* 1991. B. 192. № 1. S. 1.
16. *Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Грингольц М.Л., Роган Ю.В., Голенко Т.Г., Ямпольский Ю.П., Старанникова Л.Э.* // *Докл. РАН.* 2006. Т. 407. № 4. С. 496.
17. *Finkelshtain E.Sh., Makovetskii K.L., Gringolts M. L., Rogan Yu.V., Golenko T.S., Lakhtin V.G., Filatova M.P.* // *J. Mol. Cat.* 2006. V. 257. № 1–2. P. 9.
18. *Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut.* New York; London: Interscience, 1975.
19. *Hearst J.E., Stockmayer W.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
20. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
21. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
22. *Haselwander F.A., Heitz W., Krugel St. A., Wendorff J.H.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 18. P. 5345.
23. *Krugel S., Raubacher F., Wendorff J.H.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 5. P. 757.
24. *Поликарпов В.М., Антипов Е.Е., Разумовская И.В., Брянцева И.С., Литвинова Е.Г., Чиркова М.В., Королев Ю.М., Хотимский В.С., Антипов Е.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 4. С. 577.

Hydrodynamic and Conformational Properties of Silicon-Substituted Addition Polynorbornene Macromolecules

N. P. Yevlampieva^a, I. I. Zaitseva^a, M. L. Gringol'ts^b, P. P. Khlyabich^a,
Yu. V. Rogan^b, and E. I. Ryumtsev^a

^a Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

^b Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 11991 Russia

e-mail: yevlam@paloma.spbu.ru

Abstract—Seven polynorbornene samples containing trimethylsilyl side groups that were prepared by the addition polymerization of 5-trimethylsilyl-2-norbornene in the presence of catalytic systems (π -C₅H₉NiCl)₂–methylaluminumoxane and nickel naphthenate–methylaluminumoxane have been studied by translational isothermal diffusion and viscometry. The molecular masses of the polymers are measured. Kuhn–Mark–Houwink equations for diffusion coefficient D and intrinsic viscosity $[\eta]$ are determined for the polymer samples in toluene at 25°C: $D = 6.94 \times 10^{-4} M^{-0.61}$ and $[\eta] = 1.53 \times 10^{-3} M^{0.82}$. The equilibrium rigidity of polymers chains is estimated as $A = 47 \pm 9$ Å. The conformational features of the silicon-containing polynorbornene are analyzed by the PM3 quantum-chemical semiempirical method on the basis of simulation of its decamer chain fragments. In terms of microstructure and equilibrium rigidity, the above-described addition poly(trimethylsilylnorbornene) is close to poly(trimethylsilylpropyne) synthesized using niobium pentachloride as a catalyst. This finding explains similar membrane gas-separation properties of these polymers.

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕН(C₆₀)СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСТИРОЛОВ ПО ДАННЫМ НЕЙТРОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2008 г. В. Т. Лебедев*, Л. В. Виноградова**, Gy. Tögök***

**Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова Российской академии наук
188300 Гатчина, Ленинградская обл.*

***Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

****Research Institute for Solid State Physics and Optics
POB-49, 1525 Budapest, Hungary*

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.

Принята в печать 12.02.2008 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов в растворах в бензоле исследованы структурные особенности звездообразных прото(Н)- и дейтеро(Д)полистиролов с фуллереном C₆₀ в качестве центра ветвления. Полученные результаты сопоставлены с характеристиками линейных ПС с ММ, равной ММ луча в звездообразных макромолекулах. Определены ММ звездообразных полимеров. Установлена гексафункциональность их центра ветвления. При относительно низкой концентрации звездообразных полимеров в растворах проявляются эффекты исключенного объема, обусловленные присутствием областей с повышенной плотностью в центре макромолекулы. Методом фурье-преобразования сечения рассеяния получены пространственные корреляционные функции, на основании которых установлено регулярное строение “звезд”. Сделаны выводы о локальных корреляциях звеньев в пределах отдельного луча, усредненных корреляциях между звеньями соседних лучей в пределах отдельной “звезды”. На основании анализа пространственных корреляций показано, что центры масс лучей расположены по ортогональным осям, проходящим через C₆₀-центр ветвления звездообразной макромолекулы.

ВВЕДЕНИЕ

Звездообразные полимеры регулярной структуры представляют значительный интерес в связи с возможностью получения на их основе материалов с высокоупорядоченной морфологией. В ряду таких полимеров особого внимания заслуживают звездообразные полимеры, у которых центром ветвления служит фуллерен C₆₀. В фуллерен(C₆₀)содержащих звездообразных ПС обнаружены нелинейные оптические свойства, способность к ограничению лазерного излучения [1, 2]. На основе этих же полимеров получены пленки с морфологией “пчелиных сот” [3, 4]. Оптические и электрооптические свойства пленок из звездообразных полимеров с лучами из ПС и ПМ-МА на C₆₀-центре ветвления использованы при изготовлении оптических устройств [5].

При направленном синтезе звездообразных полимеров методами анионной полимеризации благодаря малым размерам и высокой симметрии C₆₀-центра ветвления потенциально могут образовываться макромолекулы, по структуре приближающиеся к “идеальным” моделям звездообразных полимеров. В реальных условиях вследствие многостадийности процессов формирования звездообразных полимеров, неизбежно сопровождающихся экспериментальными погрешностями, получение высокооднородных структур не всегда возможно. Несмотря на то, что уже синтезировано значительное число звездообразных гомо- и гибридных фуллеренсодержащих полимеров, надежные исследования структуры таких полимеров весьма ограничены. Так, в работах [6, 7] для характеристики звездообразных ПС использованы методы светорассеяния, седиментации и диффузии. Молекулярные свойства звездообразных поли-2-винилпиридинов [8] и гетеролучевых по-

E-mail: vlebedev@mail.pnpi.spb.ru (Лебедев Василий Тимофеевич).

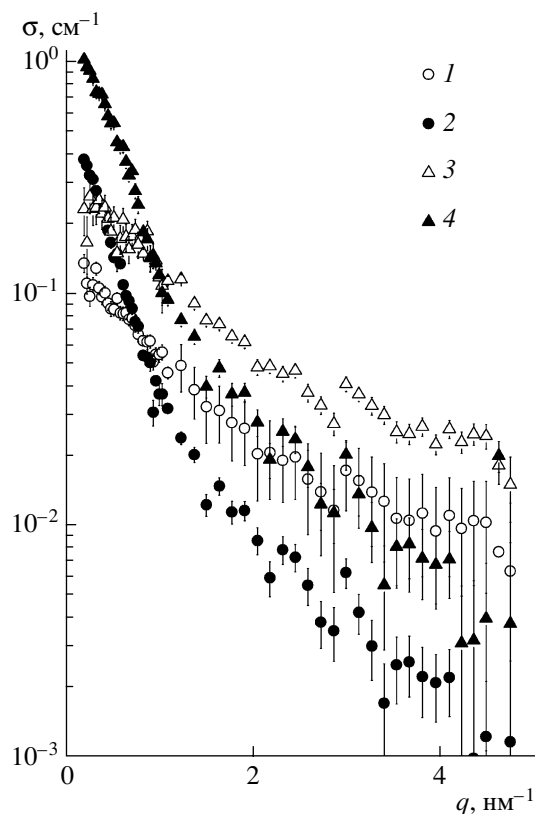


Рис. 1. Сечения нейтронного рассеяния для растворов протонированных линейного (1) и звездообразного (2) полистиролов в дейтеробензоле; дейтерированных линейного (3) и звездообразного (4) ПС в протобензоле. $T = 20^\circ\text{C}$, концентрация $c = 0.01 \text{ г/см}^3$.

лимеров с лучами из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата на общем C_{60} -ядре [9] исследованы диффузионно-вискозиметрическим методом. Данные работ [6–9] показали, что гидродинамические характеристики указанных полимеров по сравнению со свойствами их линейных аналогов изменяются в соответствии с особенностями архитектуры макромолекул.

Для изучения структуры полимеров на наноскопическом уровне возможности классических гидродинамических методов ограничены. Однако такая информация может быть получена с помощью высокочувствительных дифференциальных и интегральных методов рассеяния нейтронов, использующих невозмущающее изотопное контрастирование полимера без изменения его химической природы. В предшествующих работах [10, 11] представлены данные по изучению методами нейтронного рассеяния влияния фуллерена C_{60} как центра ветвления на динамические свойства

звездообразных ПС в блоке и формирование нано- и мезоструктур в растворах. Цель настоящей работы – изучение молекулярных характеристик и особенностей тонкой структурной организации звездообразных фуллеренсодержащих прото(Н)-ПС и дейтеро(Д)-ПС в растворах на наномасштабном уровне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров

Звездообразные фуллеренсодержащие ПС получали методом графтирования фуллерена C_{60} “живущими” цепями ПС с противоионом лития (полистириллитий, ПСЛ) в смеси бензол–толуол при комнатной температуре при соотношении реагентов ПСЛ : $\text{C}_{60} = 6 : 1$ [12, 13]. Синтез линейных ПСЛ-предшественников, использованных в качестве лучей в звездообразных полимерах, осуществляли методом анионной полимеризации прото(Н)- и дейтеро(Д)стирола в бензоле по методике [14].

Полимеры высаждали в метанол и сушили в вакууме.

Методика нейтронных исследований

Для нейтронных исследований растворы протонированных (Н) звездообразных и линейных ПС готовили в дейтеробензоле, а дейтерированных (Д) полимеров – в протобензоле при 20°C . Концентрация c полимеров в растворах составляла 0.01 г/см^3 . Малоугловое рассеяние нейтронов измеряли на дифрактометре “Yellow submarine” (Нейтронный центр, Будапешт, Венгрия) в диапазоне переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.2\text{--}5 \text{ нм}^{-1}$, где θ – угол рассеяния, длина волны $\lambda = 0.355 \text{ нм}$, ширина спектра $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$. Диапазон импульсов отвечал пространственным масштабам $1/q \sim (0.2\text{--}5) \text{ нм}$, т.е. от размера звена цепи полимера до диаметра макромолекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интенсивность рассеяния нейтронов измеряли в растворах (Н, Д) линейных и (Н, Д) звездообразных полимеров в дейтеро- и протобензоле. Сечение рассеяния σ для растворов полимеров определяли в расчете на 1 см^3 (рис. 1). Нормировку интенсивностей рассеяния проводили на данные для стандарта (слой H_2O толщиной 1 мм с известным сечением рассеяния).

Анализ нейтронного рассеяния
в приближении Гинье

При описании рассеяния нейтронов в области малых импульсов $q \leq 1 \text{ нм}^{-1}$ и оценке молекулярных параметров исследуемых объектов наиболее общим является приближение Гинье [15]. Данные гинье-приближения сечений рассеяния нейтронов σ для растворов (H и D) звездообразных и линейных ПС в дейтеро- и протобензоле при 20°C представлены на рис. 2. Чтобы оценить радиус инерции макромолекул R_G и ММ (М), проводили анализ рассеяния в области малых импульсов $q \leq 1 \text{ нм}^{-1}$ для сечений рассеяния σ в единицу телесного угла Ω :

$$\sigma = d\sigma(q)/d\Omega = \sigma_0 \exp[-(qR_G)^2/3] \quad (1)$$

Параметры R_G и M связаны с сечением $\sigma = \sigma_0$ в пределе малых импульсов [15] формулой

$$\sigma_0 = K^2 \phi M / N_A \rho, \quad (2)$$

где K – фактор контраста по плотности длины когерентного рассеяния для полимера в растворе, ϕ – объемная доля полимера, $M/N_A \rho = V_d$ – сухой объем макромолекулы, ρ – плотность полимера, N_A – число Авогадро.

Гинье-приближение корректно при определении параметров R_G и M макромолекул в разбавленных растворах и выполняется для линейного ПС при его объемном содержании в растворе $\phi \approx 1\%$. При такой же объемной концентрации полимерных “звезд” в растворах их исключенный объем выше сухого объема полимера. Это обусловлено существованием градиента концентрации, направленного от центра “звезды” к периферии. Внутри “звезд” существует осмотическое давление, которое вызывает их отталкивание при контакте. Полагая, что ядро звездообразной макромолекулы недоступно для проникновения лучей других “звезд”, а его диаметр соответствует удвоенному радиусу инерции “звезды”, в функции рассеяния σ , включающей квадрат форм-фактора звезды

$$F^2(q) = \exp[-(qR_{Gst})^2/3] \quad (3)$$

(подстрочный индекс st здесь и далее относится к звездообразным полимерам) следует учесть также и структурный фактор $S(q)$:

$$\sigma = d\sigma(q)/d\Omega = \sigma_0 F^2(q) S(q) \quad (4)$$

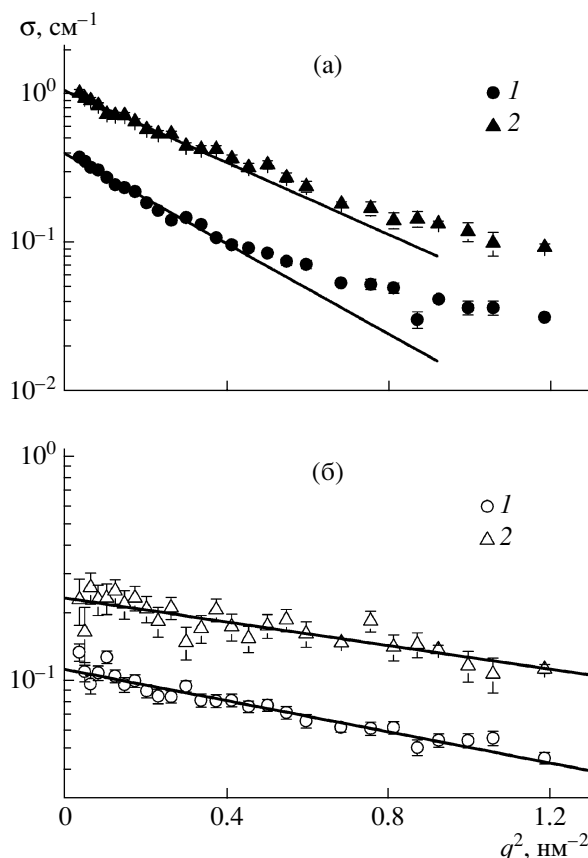


Рис. 2. Аппроксимация данных нейтронного рассеяния по Гинье [15] для растворов звездообразных (а) и линейных (б) протонированных (1) и дейтерированных (2) ПС в дейтеро- и протобензоле соответственно.

$$S(q) = [1 + 8\psi\Phi(z)]^{-1} \quad (5)$$

В формулу (5) входит величина радиуса инерции “звезды” R_{Gst} , суммарный исключенный объем ансамбля из N звездообразных макромолекул в 1 см^3 раствора $\psi = V_{ex}N$, где $V_{ex} = (4\pi/3)R_{Gst}^3$ – исключенный объем “звезды” (подстрочный индекс ex относится к исключенному объему).

Функция $\Phi(z) = (3/z^3)[\sin(z) - z\cos(z)]$ аргумента $z = 2R_{Gst}q$ (из формулы (5)) является форм-фактором сферы радиуса $2R_{Gst}$ [15, 16]. Величина N равна отношению массовой концентрации c к массе одной макромолекулы m , $N = c/m$, где m определяется ММ и числом Авогадро N_A , $m = M/N_A$. С учетом сечения рассеяния $\sigma_0 = K^2cm/\rho^2$, пропорционального массе m , получена зависимость параметра ψ от сечения σ_0 и радиуса инерции R_{Gst} :

Таблица 1. Параметры сечений рассеяния для растворов и молекулярные характеристики линейных Н-ПС и D-ПС и звездообразных полимеров (Н-ПС)_fC₆₀ и (D-ПС)_fC₆₀

Полимеры	$\sigma_e, \text{см}^{-1}$	$R_{Ge}, \text{нм}$	$\sigma_0, \text{см}^{-1}$	$R_G, \text{нм}$	$M \times 10^{-3}$	f
Н-ПС	0.114 ± 0.003	1.55 ± 0.05	0.114 ± 0.003	1.55 ± 0.05	4.4 ± 0.1	–
(Н-ПС) _f C ₆₀	0.406 ± 0.007	3.24 ± 0.04	0.699 ± 0.020	4.60 ± 0.15	27.1 ± 0.8	6.1 ± 0.2
D-ПС	0.236 ± 0.011	1.35 ± 0.08	0.236 ± 0.011	1.35 ± 0.08	6.5 ± 0.3	–
(D-ПС) _f C ₆₀	1.074 ± 0.031	2.89 ± 0.08	1.277 ± 0.038	3.22 ± 0.13	35.4 ± 0.9	5.4 ± 0.3

$$\psi = V_{ex} c^2 K^2 / \rho^2 \sigma_0, \quad V_{ex} = (4\pi/3) R_{Gst}^3 \quad (6)$$

При расчетах использовано значение плотности Н-ПС $\rho_{(H)} = 1.05 \text{ г/см}^3$. Плотность D-ПС оценивается величиной $\rho_{(D)} = 1.13 \text{ г/см}^3$.

В области малых импульсов функция рассеяния $\sigma = \sigma_0 F^2(q) S(q)$ удовлетворяет приближению Гинье $\sigma = \sigma_e \exp[-(qR_{Ge})^2/3]$ с экспериментальными параметрами σ_e, R_{Ge} (подстрочный индекс e относится к экспериментальным данным), зависящими от исключенного объема:

$$\sigma_e = \sigma_0 / [1 + 8\psi], \quad (7)$$

$$R_{Ge} = R_G \{1 - (48/5)\psi / [1 + 8\psi]\}^{1/2}$$

Аппроксимацией экспериментальных данных по формуле Гинье получены значения σ_e, R_{Ge} , а с помощью уравнений (7) определены сечения рассеяния σ_0 и радиусы инерции звездообразных макромолекул R_G (табл. 1).

Для нахождения ММ полимеров рассчитаны факторы контраста Н- и D-полистирола в дейтеро- и протобензоле соответственно, равные $K_{(H)} = 4.14 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $K_{(D)} = 5.27 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ по данным о когерентных длинах рассеяния ядер элементов в составе полимеров и растворителя [17]. Из отношений ММ “звезд” M_{st} к массе луча M_a (индекс a относится к лучам в “звезде”) была определена функциональность звезд, $f = M_{st}/M_a \sim 6$ (табл. 1), что согласуется с данными молекулярной гидродинамики [6, 7].

Сравнение радиусов инерции линейных и звездообразных макромолекул показывает, что изотопное замещение приводит к сжатию макромолекул. Это сопровождается ухудшением растворимости полимеров.

В приближении Гинье звездообразные макромолекулы рассматриваются как частицы с непро-

нищаемым центральным ядром с радиусом $\sim R_{Gst}$, которое включает молекулу фуллерена C₆₀ и ближайшие фрагменты полимерных лучей. Поэтому в рассеянии на ансамбле частиц проявляются эффекты исключенного объема, определяющие поведение структурного фактора системы на масштабах размера частицы, т.е. в области малых импульсов $q \leq \pi/R_{Gst}$.

Анализ нейтронного рассеяния в приближении Бенуа

В области больших импульсов ($q > \pi/R_{Gst}$) рассеяние нейтронов несет информацию о цепном строении макромолекул. Поэтому в качестве следующего приближения в настоящей работе был выбран закон рассеяния для звездообразных молекул в виде функции Бенуа (F_B^2) [18]:

$$F_B^2(q) = (2/x^2) [(f/2)(f-1) \exp(-2x/f) - f(f-2) \exp(-x/f) + x + (f/2)(f-3)] \quad (8)$$

Входящая в функцию Бенуа переменная $x = (qR_{Gst})^2 f^2 / (3f-2)$ зависит от импульса q , радиуса инерции звездообразной макромолекулы R_{Gst} и числа ее лучей f .

При контакте “звезд” в растворе возникают эффекты исключенного объема, поэтому в выражение для сечения рассеяния раствора $\sigma(q) = \sigma_{0st} F^2(q) S(q)$ включен структурный фактор $S(q) = [1 + 8\psi \Phi(2rq)]^{-1}$. В формулу, описывающую структурный фактор $S(q)$, входит величина минимально возможного расстояния между центрами звезд $2r$ (r – радиус ядра звездообразной макромолекулы), являющаяся свободным параметром, определяемым из аппроксимации данных функцией $\sigma(q)$. Суммарный исключенный объем $\psi = V_{ex} c^2 K^2 / \rho^2 \sigma_{0st}$ пропорционален исключенному объему одной звезды $V_{ex} = (4\pi/3)r^3$. С помощью этого приближения определяли не только радиу-

сы инерции и функциональности звезд, но и радиусы ядра макромолекулы. Для расчетов использовали сечение рассеяния в пределе малых импульсов $\sigma_{0st} = f\sigma_{0ps}$, где σ_{0ps} – сечение рассеяния, полученное для линейных полистиролов (подстрочный индекс *ps* относится к ПС) (табл. 1).

Функция рассеяния с учетом структурного фактора $S(q)$ описывает данные рассеяния во всем экспериментальном диапазоне импульсов (рис. 3) при подгоночных параметрах, приведенных в табл. 2. Величины R_{Gst} , M_{st} и функциональность f звездообразных макромолекул (табл. 2) в пределах погрешности измерения согласуются с данными, полученными в приближении Гинье (табл. 1). Однако приближение Бенуа более точное и может быть применено к результатам во всем q -диапазоне на масштабах от размера звена цепи до диаметра звездообразной макромолекулы.

Параметры звездообразных полимеров r и R_{Gst} (табл. 2) свидетельствуют о том, что звездообразные ПС в растворе ведут себя как плотные частицы с непроницаемым для других макромолекул центральным ядром, радиус которого близок к радиусу инерции звездообразной макромолекулы. У протонированных звездообразных полимеров, обладающих лучшей растворимостью по сравнению с дейтероаналогами, радиус ядра r меньше радиуса инерции частицы, $r/R_{Gst} \sim 0.9$. У дейтерированных “звезд” соотношение обратное, радиус ядра превосходит значение радиуса инерции, $r/R_{Gst} \sim 1.1$, что характеризует их как более однородные частицы (для однородной сферы $r/R_{Gst} \sim 1.3$ [16]). Следует отметить следующее: в растворе протонированных “звезд” суммарный исключенный объем равен 6%, а для дейтерированных “звезд” – 5%, что соответственно в 6 и 5 раз выше сухого объема полимера, составляющего 1%.

Радиус инерции “звезды” $R_{Gst} = [(3f - 2)/f]^{1/2} R_{Ga}$ определяется ее функциональностью f и радиусом инерции луча R_{Ga} . Из этого соотношения найдены радиусы инерции протонированных и дейтерированных лучей, равные $R_{Ga}^{(H)} \sim 2.8$ нм и $R_{Ga}^{(D)} \sim 2.3$ нм. Диаметр лучей (среднеквадратичное расстояние между концами), который составляет $d_a^{(H)} = \sqrt{6}R_{Ga}^{(H)} \sim 6.8$ нм $\sim R^{(H)}$, $d_a^{(D)} = \sqrt{6}R_{Ga}^{(D)} \sim$

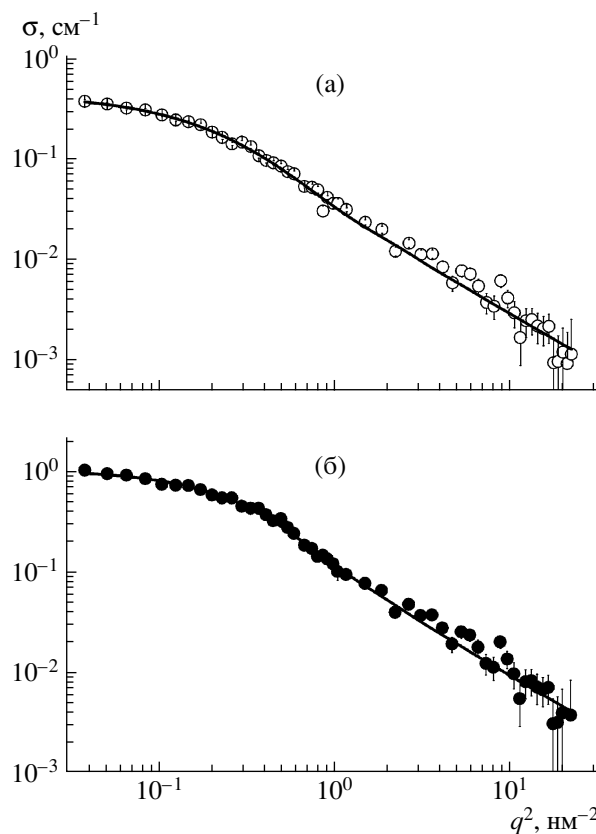


Рис. 3. Аппроксимация данных нейтронного рассеяния функцией Бенуа [18] с учетом структурного фактора для звездообразных протонированных (а) и дейтерированных (б) ПС в дейтеро- и протобензоле соответственно.

~ 5.5 нм $\sim R^{(D)}$, представляет собой характерный радиус “звезд” $R^{(H)}$ и $R^{(D)}$.

Особенности строения звездообразных полимеров

Особенности строения звездообразных фуллеренсодержащих ПС наглядно проявляются при анализе нейтронного рассеяния в графическом представлении данных по Кратки [18]. На рис. 4 представлены зависимости сечений рассеяния, умноженных на квадрат импульса ($q^2\sigma$), от импульса q для Н и D линейных и звездообразных

Таблица 2. Параметры звездообразных полимеров, полученные при аппроксимации экспериментальных данных функцией Бенуа

Полимеры	R_{Gst} , нм	f	$M_{st} \times 10^{-3}$	r , нм
(Н-ПС) $_fC_{60}$	4.54 ± 0.07	5.82 ± 0.16	25.6 ± 0.6	3.90 ± 0.19
(D-ПС) $_fC_{60}$	3.69 ± 0.04	6.18 ± 0.13	40.2 ± 2.0	4.18 ± 0.24

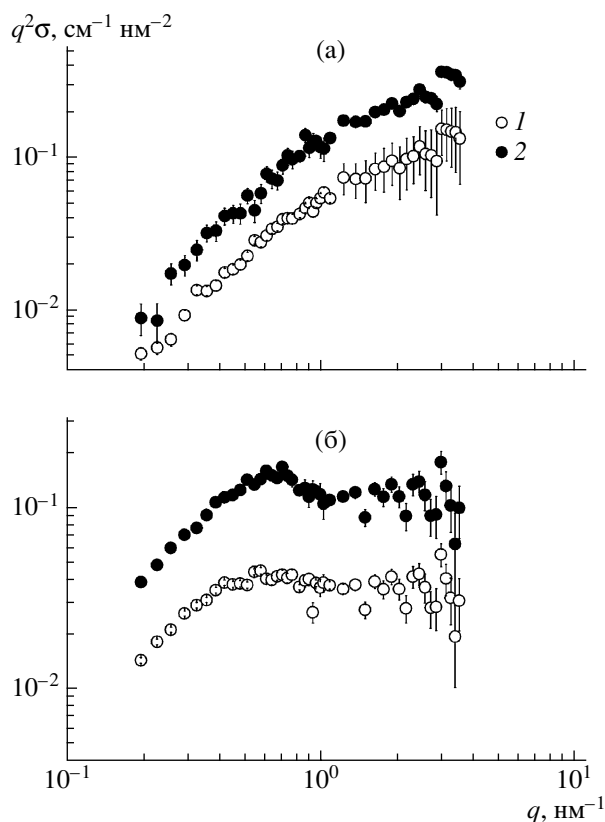


Рис. 4. Представление данных нейтронного рассеяния по Кратки [18] для линейных (а) и звездообразных (б) протонированных (1) и дейтерированных ПС (2).

полимеров. Для линейных полимеров зависимости ($q^2\sigma$) от импульса q имеют монотонный характер (рис. 4а). В случае звездообразных полимеров на кривых наблюдается максимум при $q_{max} \sim 0.6-0.7 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 4б). Как известно [18], немонотонное (с экстремумом) поведение функции $q^2\sigma(q)$ характерно для звездообразных полимеров, причем максимум проявляется при функцио-

Таблица 3. Параметры сечений рассеяния (A и D) для растворов линейных и звездообразных полимеров при аппроксимации экспериментальных данных степенной функцией $\sigma(q) = A/q^D$

Полимеры	$A \times 10^3, \text{cm}^{-1}$	D
Н-ПС	52.1 ± 1.1	1.14 ± 0.07
(Н-ПС) $_f$ C ₆₀	37.2 ± 0.6	2.07 ± 0.04
Д-ПС	128.8 ± 2.3	1.21 ± 0.02
(Д-ПС) $_f$ C ₆₀	121.7 ± 2.3	2.10 ± 0.05

нальности “звезд” $f \sim 4$ [18]. При увеличении f амплитуда пика растет, а его ширина уменьшается [18], что свидетельствует об усилении пространственных корреляций между лучами.

Положение максимума позволяет определить радиус инерции “звезды” R_{Gst} . Так, по результатам работы [18], при $f \sim 6$ значение $q_{max} \sim 2.3/R_{Gst}$. Из наших экспериментальных данных для изученных звездообразных полимеров найдено, что соотношение $q_{max} \sim 2.7/R_{Gst}$, т.е. константа превышает указанную выше величину (2.3). Этот факт можно объяснить тем, что лучи “звезд”, присоединенные к центру C₆₀, имеют большие размеры, чем свободные цепи линейного ПС той же массы. При сопоставлении радиусов инерции свободных линейных ПС (табл. 1) и лучей в звездообразных макромолекулах видно, что размер прото- и дейтеролучей в ~ 1.6 и ~ 1.4 раза выше по сравнению с аналогичными параметрами их свободных линейных аналогов. Из этого следует, что в растворе Н- и Д-“звезды” с центром ветвления C₆₀ имеют объем, увеличенный в ~ 6 и 4 раза по сравнению с тем, что можно было бы ожидать, исходя из размеров линейных ПС с ММ луча в тех же условиях, исходя из модели Бенуа.

Полученные данные для звездообразных макромолекул были сопоставлены с результатами исследования конформации лучей. При импульсах порядка обратного размера сегмента сечение рассеяния для линейных и звездообразных полимеров описывается степенной функцией $\sigma(q) = A/q^D$. Параметр A зависит от фактора контраста и концентрации полимера в растворе. Показатель D характеризует конформационные свойства цепи полимера. На рис. 5 приведены аппроксимации сечений рассеяния степенными функциями. Параметры сечений рассеяния даны в табл. 3.

На масштабах $1/q \leq L_S \sim 2 \text{ nm}$, где L_S – размер сегмента цепи, конформационные свойства лучей “звезд” и линейных аналогов существенно различаются. Линейные цепи в хорошем растворителе (бензол) вытянуты, что видно из величины параметра $D \sim 1.1-1.2$, близкой к значению $D = 1$ для полностью вытянутой цепи [16, 18]. Напротив, конформации лучей в “звездах” близки к конформациям гауссовых цепей даже для фрагментов сегментального масштаба. Несмотря на это, размеры лучей, связанных с ядром, превышают размеры свободных линейных цепей той же длины.

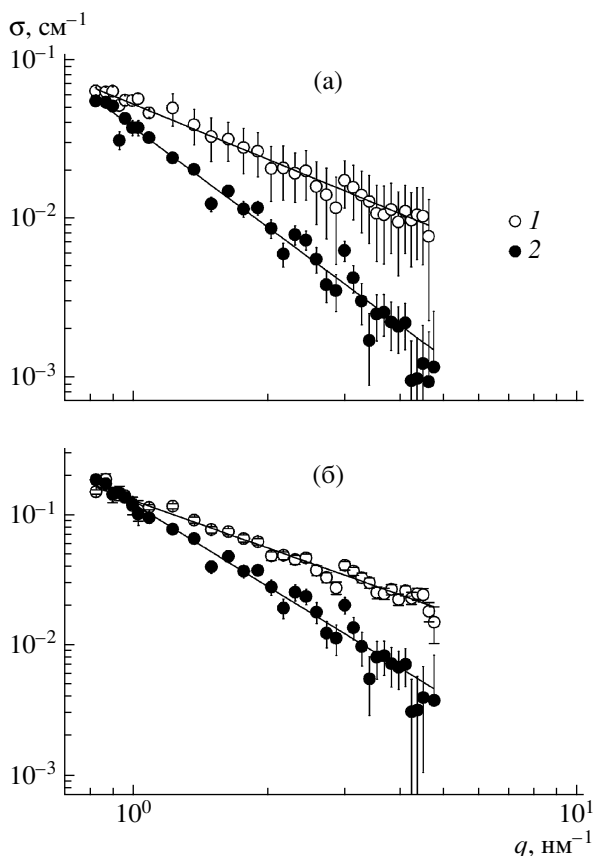


Рис. 5. Аппроксимация сечений рассеяния $\sigma(q)$ степенной функцией для протонированных (а) и дейтерированных (б) линейных (1) и звездообразных ПС (2).

Отсюда следует логический вывод, что лучи представляют собой последовательности областей сегментального масштаба L_b , выстроенных по радиальному направлению r согласно модели Дауда–Коттона [19]:

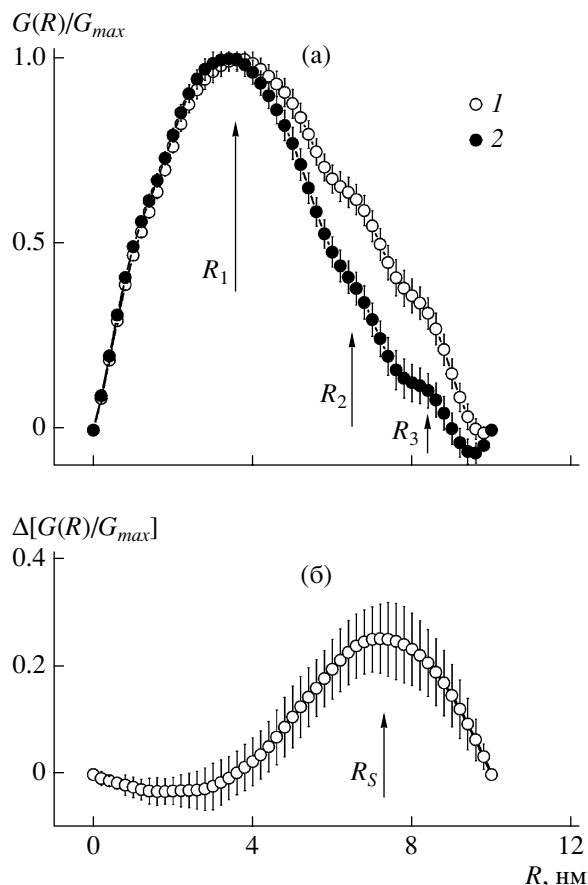
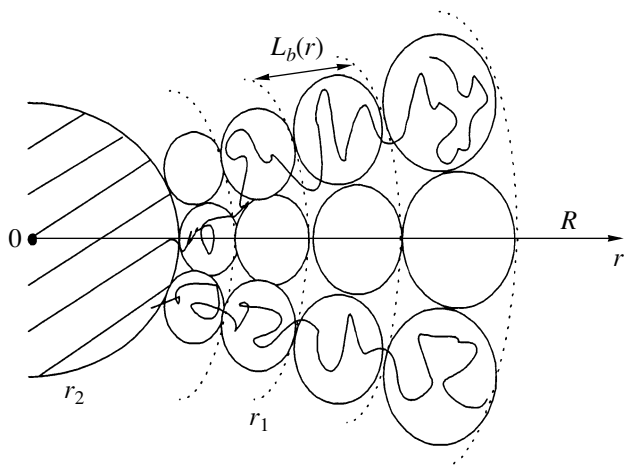


Рис. 6. Зависимость корреляционных функций рассеяния протонированных (1) и дейтерированных (2) звездообразных ПС (а) и разности указанных функций (б) от радиуса R .

Здесь R – внешний радиус “звезды”, r_2 – радиус ядра, r_1 – граница одного из сферических слоев толщиной L_b .

Это обстоятельство является причиной наблюдаемого увеличения диаметра “звезд” в растворе относительно размеров, которые имели бы такие “звезды” при отсутствии радиального упорядочения сегментов лучей. Реальные звездообразные макромолекулы ПС по размерам значительно больше “звезд”, соответствующих модели Бенуа. Ранее подобную закономерность наблюдали лишь для звезд с высокой степенью ветвления ~ 100 [19].

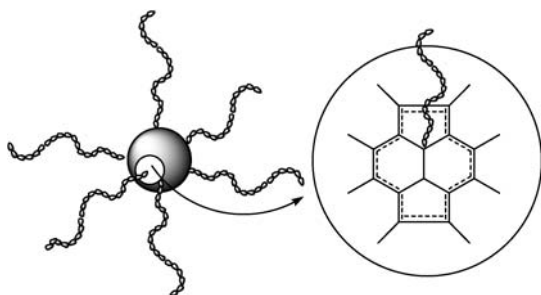
Корреляционные функции нейтронного рассеяния в реальном пространстве

Особенности строения “звезд” были установлены путем фурье-преобразования данных ней-

тронного рассеяния из пространства импульсов в реальное пространство с помощью пакета программ ATSAS [20]. Корреляционные функции $\gamma(R)$ [16] были получены для Н- и D-“звезд” в зависимости от радиуса молекулярных корреляций R . Эти функции, умноженные на фактор R^2 , $\gamma(R)R^2 = G(R)$, представлены рис. 6а. Функции $G(R)$ нормированы на собственные значения в максимуме. На масштабах $R \leq R_c = R_{Ga}/\sqrt{3} \sim 1.5$ нм, где R_c – радиус корреляции лучей, поведение функции $G(R)$ близко к линейному и подчиняется зависимости

$$G(R) \sim RR_c \exp(-R/R_c) \approx RR_c [1 - R/R_c],$$

отвечающей закону рассеяния Зимма $\sigma(q) = \sigma_0/[1 + (R_c q)^2]$ [16]. На масштабах порядка радиуса инерции “звезды” на зависимостях $G(R)$ наблюдается главный максимум при $R \sim R_1 \sim 4$ нм (рис. 6а), что согласуется с представлениями о звездообразной макромолекуле как квазисферической частице с радиусом ~ 4 нм. В области значений радиусов, превышающих радиус инерции “звезды”, видны менее отчетливые максимумы при $R_2 \sim 6.5$ нм и $R_3 \sim 8.5$ нм (рис. 6а). Первый из них отражает корреляции между центрами масс соседних лучей, а второй – диаметрально противоположных лучей. При расположении центров масс шести лучей на ортогональных осях координат (X, Y, Z), проходящих через центр ветвления, расчетное отношение R_3/R_2 должно составлять $\sqrt{2}$. Экспериментальное значение отношения R_3/R_2 близко к 1.3 (рис. 6а), что сопоставимо с расчетным значением R_3/R_2 . Таким образом, данные, полученные методом рассеяния нейтронов в виде пространственных корреляций лучей, убедительно подтверждают структуру “звезды” с симметричным расположением шести лучей по ортогональным осям относительно C_{60} -центра ветвления. Это полностью соответствует представлениям о механизме образования регулярных звездообразных шестилучевых полимеров [6, 7, 12]:



Сравнение корреляционных функций для Н- и D-звездообразных полимеров, представленное на рис. 6б, позволяет судить о взаимодействии звезд в растворе. Зависимость разности (рис. 6б)

$$\Delta[G(R)/G_{max}] = G^{(H)}(R)/G_{max}^{(H)} - G^{(D)}(R)/G_{max}^{(D)}$$

от радиуса имеет широкий максимум на масштабе $R_S \sim 7.5$ нм, положение которого характеризует расстояние R_S между парой “звезд” при их контакте в растворе. Величина R_S соответствует найденному ранее значению удвоенного радиуса плотного ядра в центре звезды ($r \sim 4$ нм, табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода малоуглового нейтронного рассеяния предоставляет более широкие возможности исследования полимеров сложной организации по сравнению с классическими гидродинамическими методами. С его помощью можно не только оценивать молекулярные массы и функциональность звездообразных макромолекул, но и наблюдать тонкие структурные эффекты на пространственных масштабах сегмента, отдельного луча и макромолекулы в целом, фиксировать корреляции между звеньями соседних лучей в пределах отдельной “звезды”, а также устанавливать упорядоченность в расположении центров масс соседних и диаметрально противоположных лучей и наблюдать корреляционные эффекты при взаимодействии “звезд” в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koudoumas E., Konstantaki M., Mavromanolakis A., Couris S., Ederle Y., Mathis C., Seta P., Leach S. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 335. P. 533.
2. Venturini J., Koudoumas E., Couris S., Janot J.M., Seta P., Mathis C., Leach S. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2071.
3. Francois B., Ederle Y., Mathis C. // Synth. Met. 1999. V. 103. P. 2362.
4. Stensel M.H., Davis T.P., Fane A.G. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2090.
5. Lee T.-W., Park O., Kim J., Kim Y.Ch. // Chem. Mat. 2002. V. 14. P. 4281.
6. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.

7. Weber V., Duval M., Ederle Y., Marhis C. // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 839.
8. Лавренко П.Н., Коломиец И.П., Ратникова О.В., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1664.
9. Виноградова Л.В., Лавренко П.Н., Амшаров К.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 750.
10. Lebedev V.T., Torok Gy., Cser L., Orlova D.N., Sibilev A.I., Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Sibilev A.I. // Appl. Phys. A. (Suppl.) 2002. V. 74. P. 475.
11. Török Gy., Lebedev V.T., Cser L., Orlova D.N., Gy. Kali, Sibilev A.I., Alexeev V.L., Bershtein V.A., Budtov V.P., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu. // Physica B. 2001. V. 297. P. 45.
12. Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4262.
13. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибеев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
14. Еремина М.А., Эренбург Е.Г., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
15. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. New York: Wiley; London: Chapman and Hall, 1955.
16. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
17. Sears V.F. // Neutron News. 1992. V. 3. № 3. P. 26.
18. Rawiso M. // J. phys. (France). IV. 1999. V. 9. P. 174.
19. Daoud M., Cotton J.P. // J. phys. (France). 1982. V. 43. P. 531.
20. Svergun D.I. // J. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.

Structural Features of Star-Shaped Fullerene (C₆₀)-Containing Polystyrenes: Neutron Scattering Experiments

V. T. Lebedev^a, L. V. Vinogradova^b, and Gy. Török^c

^a Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences, Gatchina, Leningradskaya oblast, 188300 Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^c Research Institute for Solid State Physics and Optics, POB-49, 1525 Budapest, Hungary

e-mail: vlebedev@mail.pripi.spb.ru

Abstract—Structural features of star-shaped polystyrene and polydeuterostyrene containing fullerene C₆₀ as a branching center have been studied by small-angle neutron scattering in benzene solutions. The results are compared with the corresponding characteristics of linear PSs, the molecular mass of which is equal to the molecular mass of one star arm in star-shaped macromolecules. The molecular masses of star-shaped polymers are estimated, and their branching center is shown to be hexafunctional. At relatively low concentrations of star-shaped polymers in solutions, one can observe excluded volume effects, which are related by the presence of regions with higher densities at the center of a macromolecule. Using the Fourier transform of the scattering cross section, three-dimensional correlation functions are obtained, and the regular structure of stars is proved. Conclusions about the local correlations of units within one star arm and averaged correlations between units of neighboring arms within a given star are derived. An analysis of three-dimensional correlations shows that the centers of mass of all star arms are directed along orthogonal axes passing through the C₆₀ branching center of a star-shaped macromolecule.

РЕКОМЕНДАЦИИ ИЮПАК ПО НОМЕНКЛАТУРЕ МАКРОМОЛЕКУЛ (ПОЛИМЕРОВ)

Руководство для авторов статей и сообщений
в области полимерной науки и технологии

Титулярный член комиссии ИЮПАК по номенклатуре макромолекул
Edward S. Wilks

E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.
Barley Mill Plaza, Wilmington, Delaware, 19880, USA

Данному руководству¹ легко следовать, и оно написано менее формально, чем официальные рекомендации ИЮПАК по номенклатуре макромолекул, опубликованные ранее в журнале “Pure and Applied Chemistry”.

Целью комиссии ИЮПАК по номенклатуре макромолекул является улучшение взаимодействия между специалистами в области науки о полимерах путем выработки рекомендаций для однозначного, стандартизованного и универсального представления названий и структур полимеров.

А. Рекомендации Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК)

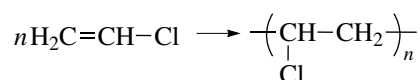
Вещество, называемое полимером, обычно отличается от низкомолекулярного соединения (не полимера) тем, что оно неоднородно по своей структуре; точнее, оно представляет собой смесь индивидуальных макромолекул. Каждая макромолекула в смеси отличается от других своей структурой и длиной. Такие различия обусловлены проявлением следующих особенностей: нерегулярностью последовательности мономерных звеньев в цепи, наличием разветвлений, различиями

в ориентации мономерных звеньев и структуре концевых групп.

Для всех типов полимеров (однотяжных органических, двутяжных органических, однотяжных неорганических и координационных) руководство по номенклатуре обычно описывает структуры, которые являются идеализированными или теоретическими. При этом из рассмотрения исключаются разветвления, дефектность или нерегулярность цепи.

В свете перечисленных проблем попытки дать строгое определение полимерным веществам бесполезны; следовательно, графическое представление и номенклатура полимеров требуют иного подхода. Наименование полимера частично известной или неизвестной структуры с использованием номенклатурной системы, основанной на структуре, может оказаться трудным или невозможным без определенных допущений. Тем не менее, полимеру можно дать название, используя номенклатурную систему, основанную на происхождении (номенклатурные системы, базирующиеся на структуре и на происхождении, описаны ниже).

Реакцию полимеризации мономера, например винилхлорида, обычно изображают [1] следующим образом:



Такое графическое представление полимера является скорее идеальным, чем реальным. Оно

¹ Это руководство опубликовано в 2001 г. и сейчас признается ИЮПАК частично устаревшим из-за некоторых противоречий с “Красной книгой” – Номенклатурными правилами по неорганической химии (рекомендации ИЮПАК 2005 г.) Тем не менее данное руководство продолжает оставаться наиболее практически полезным изданием ИЮПАК в отношении номенклатуры полимеров.

Пер. с англ. доц. Е.В. Черниковой под ред. проф. И.М. Папинова. Оригинальный английский текст доступен на сайте ИЮПАК <http://old.iupac.org/reports/IV/guide-for-authors.pdf>

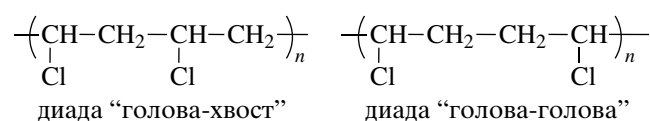
Таблица 1. Примеры названий гомополимеров

Название полимера*	Название полимера**	Название полимера*	Название полимера**
Полиакрилонитрил	Полиакрилонитрил	Поли(метакриловая кислота)	Полиметакриловая кислота
Поли(<i>n</i> -бромстирол)	Поли- <i>n</i> -бромстирол	Поли(винилпропиловый эфир)	Поливинилпропиловый эфир
Полибут-1-ен	Полибут-1-ен	Поливинилацетат	Поливинилацетат
Поли(1,1-дифторэтилен)	Поли-1,1-дифторэтилен	Поли(виниловый спирт)	Поливиниловый спирт
Полиэтилакрилат	Полиэтилакрилат	Поливинилфторид	Поливинилфторид
Полиэтилен	Полиэтилен	Поливинилиденфторид	Поливинилиденфторид

* По номенклатуре ИЮПАК.

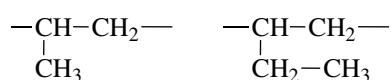
** Принятые в русскоязычной литературе.

не содержит информации о том, что полимер состоит из макромолекул (индивидуальных цепей) различной длины. Кроме того, предполагается, что все повторяющиеся звенья соединены идеальным образом, а именно по принципу “голова-к-хвосту”. В реальной полимерной цепочке каждая макромолекула содержит некоторое количество диад, образованных по принципу “голова-к-голове” и “хвост-к-хвосту”.



Точная последовательность повторяющихся звеньев “голова-к-хвосту”, “голова-к-голове” и “хвост-к-хвосту” в каждой макромолекуле, как правило, неизвестна.

Подобная проблема возникает и для сополимеров; любой асимметричный сомономер, из-за которого в цепи возникают асимметричные повторяющиеся звенья, усложняет ситуацию. Каждое повторяющееся звено может быть ориентировано в цепи более чем одним способом, кроме того, может различаться и порядок расположения в цепи повторяющихся звеньев, образованных из сомономеров. Например, сополимер, полученный из сомономеров 1-пропена и 1-бутена, содержит два составных², или мономерных звена:



² Составное звено – атом или группа атомов, входящих в состав цепи олигомера или полимера. Термин “составное звено” употребляется традиционно, хотя по существу повторяющееся звено является “составляющим” (т.е. структурным) элементом полимерной цепи, – прим. переводчика.

Различная комбинация этих звеньев дает несколько типов сополимеров: чередующиеся, блочные, привитые, периодические, случайные, статистические или сополимеры, структура которых не установлена.

В таких ситуациях используется номенклатура, основанная на происхождении, что позволяет избежать указанных проблем. Обсуждение номенклатурных систем, основанных на структуре и на происхождении, приведено ниже.

A1. Рекомендации ИЮПАК для номенклатурной системы, основанной на происхождении.

A1.1. Номенклатура гомополимеров.

Гомополимер, как следует из названия, представляет собой полимер, полученный из мономерных молекул только одного типа. Это может быть или реальный мономер (т.е. реагент), или гипотетический мономер; примером последнего служит гомополимер, полученный модификацией другого гомополимера.

Гомополимеры именуют, записывая после приставки “поли” название реального или гипотетического мономера. При этом названия мономеров, содержащих заместители или состоящих по меньшей мере из двух слов, берут в круглые скобки³. Некоторые примеры приведены в табл. 1.

Если требуется многократное использование скобок, ИЮПАК рекомендует ставить скобки разных типов в такой последовательности: для обозначения внутреннего содержимого – круглые, затем квадратные и далее фигурные. Скобки применяют в “циклической” последовательно-

³ В русскоязычной литературе в подобных названиях не принято ставить скобки (см. табл. 1) – прим. переводчика.

Таблица 2. Классификация сополимеров по номенклатурной системе ИЮПАК, основанной на происхождении

Тип сополимера	Тип соединительного слова	Пример
Не уточненный или неизвестный	<i>-со-</i>	поли(А- <i>со</i> -В)
Случайный (распределение звеньев описывается законом Бернулли)	<i>-сл-</i>	поли(А- <i>сл</i> -В)
Статистический (распределение звеньев описывается известным законом статистики)	<i>-стат-</i>	поли(А- <i>стат</i> -В)
Чередующийся (для двух мономерных звеньев)	<i>-чер-</i>	поли(А- <i>чер</i> -В)
Периодический (упорядоченная последовательность из более, чем двух мономерных звеньев)	<i>-период-</i>	поли(А- <i>период</i> -В- <i>период</i> -С)
Блок (линейная последовательность блоков)	<i>-блок-</i>	поли(А- <i>блок</i> -В)
Привитой (боковые цепи соединены с основной цепью)	<i>-прив-</i>	поли(А- <i>прив</i> -В)

Таблица 3. Примеры номенклатуры сополимеров, основанной на происхождении

Название полимера	Название полимера
Поли(пропен- <i>со</i> -метакрилонитрил)	Полиакрилонитрил- <i>блок</i> -полибутадиен- <i>блок</i> -полистирол
Поли[(акриловая кислота)- <i>сл</i> -этилакрилат]	Поли(этиленоксид- <i>период</i> -этиленоксид- <i>период</i> -тетрагидрофуран)
Поли(бутен- <i>стат</i> -этилен- <i>стат</i> -стирол)	
Поли[(себациновая кислота)- <i>чер</i> -бутандиол]	Полиизопрен- <i>прив</i> -поли(метакриловая кислота)

сти, т.е. (...), [(...)], {[(...)}], {{{(...)}}}, [{{{(...)}}}] и т.д. В отличие от этого реферативная служба по химии (CAS) Американского химического общества использует круглые скобки для внутренних обозначений, квадратные скобки во всех остальных случаях, т.е. (...), [(...)], [[(...)]] и т.д. Такой способ расстановки скобок в ряде случаев используется при написании названий, выдержанных в стиле ИЮПАК, хотя официально ИЮПАК этого не одобряет.

Все полимеры, приведенные в табл. 1, за исключением полиэтилена, содержат асимметричные составные звенья, и ориентация каждого из них в цепи, как правило, неизвестна. Более того, различные образцы любого заданного гомополимера, представленного одним и тем же составным звеном, могут иметь различные химические и физические характеристики, например, средняя молекулярная масса или молекулярно-массовое распределение.

A1.2. Номенклатура сополимеров.

Любой полимер, полученный из мономеров более чем одного типа, обычно относят к сополимерам [2]. Как и в случае гомополимеров, каждый из сомономеров может быть реальным моно-

мером, т.е. реагентом, либо гипотетическим мономером.

Сополимеры именуют, записывая после приставки “поли” названия реальных или гипотетических мономеров. Для обозначения характера последовательности расположения структурных единиц в цепи между названиями мономеров вставляют инфикс, т.е. соединительное слово⁴.

В табл. 2 перечислены семь типов соединительных слов, используемых для обозначения последовательности структурных единиц в цепи; отдельные примеры названий сополимеров (по номенклатуре ИЮПАК) приведены в табл. 3.

Таблица 3 содержит примеры тривиальных, или полусистематических названий сополимеров. Можно также использовать и систематические названия: например, полиакрилонитрил-*блок*-полибутадиен-*блок*-полистирол (табл. 3) можно также назвать поли(проп-2-еннитрил)-*блок*-полибута-1,3-диен-*блок*-полиэтиленбензолом.

ИЮПАК не требует располагать в алфавитном порядке названия сомономеров при наимено-

⁴ В русскоязычной литературе подобные обозначения для указания типа сополимеров не приняты – прим. переводчика.

Таблица 4. Примеры номенклатуры сополимеров, основанной на происхождении (альтернативный вид)

Название полимера
сополи(пропен/метакрилонитрил)
<i>сл</i> -сополи(акриловая кислота/этилакрилат)
<i>стат</i> -сополи(бутен/этилен/стирол)
<i>чер</i> -сополи(себаценовая кислота/бутандиол)
<i>блок</i> -сополи(акрилонитрил/бутадиен/стирол)
<i>период</i> -сополи(этиленоксид/этиленоксид/тетрагидрофуран)
<i>прив</i> -сополи(изопрен/метакриловая кислота)

Таблица 5. Соединительные слова для нелинейных макромолекул и макромолекулярных агрегатов

Тип	Соединительное слово	Тип	Соединительное слово
Разветвленный (неопределенного типа)	<i>разв</i>	Сетчатый	<i>сет</i>
Разветвленный с точкой ветвления функциональности <i>f</i>	<i>f-разв</i>	Полимерная смесь	<i>смесь</i>
Гребнеобразный	<i>греб</i>	Полимер-полимерный комплекс	<i>компл</i>
Сшитый	<i>v</i>	Полувазаимопроникающая полимерная сетка	<i>пвп-сет</i>
Циклический	<i>цикло</i>	Короткоцепной разветвленный	<i>к-разв</i>
Взаимопроникающая полимерная сетка	<i>вп-сет</i>	Звездообразный	<i>зв</i>
Длинноцепной разветвленный	<i>d-разв</i>	Звездообразный с <i>f</i> лучами	<i>f-зв</i>

вании сополимера, поэтому для некоторых сополимеров допустимы несколько вариантов названий. ИЮПАК также рекомендует альтернативную схему для наименования сополимеров, которая включает использование приставки “сополи” перед названием сомономеров; использование косой черты для разделения названий сомономеров; добавление перед приставкой “сополи” любого из соединительных слов, перечисленных в табл. 2, кроме -со-.

В табл. 4 приведены некоторые примеры из табл. 3, записанные с использованием альтернативной схемы. Названия сомономеров при этом не нужно брать в скобки.

A1.3. Номенклатура нелинейных макромолекул и макромолекулярных агрегатов.

Выпущенный ИЮПАК в 1997 г. документ [3] описывает номенклатуру нелинейных макромолекул (разветвленных, гребнеобразных, циклических, привитых, сетчатых и звездообразных) и макромолекулярных агрегатов (взаимопроника-

ющих полимерных сеток, полимерных смесей и полимер-полимерных комплексов), основанную на происхождении. Типы полимеров данных классов, а также соответствующие соединительные слова⁵, приведены в табл. 5. Указанные термины можно использовать в качестве соединительных слов, префиксов, либо и того и другого для указания характерных особенностей строения макромолекул.

Нелинейные полимеры именуют, используя в названии полимерного компонента или компонентов в качестве префикса соединительное слово, написанное курсивом. Некоторые примеры приведены в табл. 6.

Агрегаты макромолекул, существующие за счет взаимодействий, отличных от ковалентных связей, именуют путем введения подходящего соединительного слова, написанного курсивом,

⁵ Примеры соответствуют номенклатуре ИЮПАК, в русскоязычной литературе данные обозначения не приняты (см. также табл. 6 и 7) – прим. переводчика.

Таблица 6. Примеры соединительных слов, используемых как префиксы в названиях нелинейных макромолекул

Название полимера	Структурные особенности полимера
Поли(акриловая кислота)- <i>греб</i> -полиакрилонитрил	Гребнеобразный полимер с основной цепью из полиакриловой кислоты и ответвлениями из полиакрилонитрила
<i>Греб</i> -поли(этилен- <i>стат</i> -винилхлорид)	Гребнеобразный полимер с основной цепью неустановленного строения и ответвлениями из статистического сополимера этилена и винилхлорида
Полибутадиен- <i>греб</i> -(полиэтилен; полипропилен)	Гребнеобразный полимер с основной цепью из полибутадиена и ответвлениями из полиэтилена и полипропилена
<i>Зв</i> -(полиА; полиВ; полиС; полиD)	Звездообразный полимер, каждый луч которого содержит сомомеры А, В, С и D
<i>Зв</i> -(полиА-блок-полиВ-блок-полиС)	Звездообразный полимер, каждый луч которого состоит из триблок-сополимерных сегментов, содержащих момеры А, В и С
<i>Зв</i> -полиэтиленоксид	Звездообразный полимер, полученный из этиленоксида
6- <i>Зв</i> -полиэтиленоксид	Звездообразный шестилучевой полимер, полученный из этиленоксида
<i>Зв</i> -(полиакрилонитрил; полиэтилен) (M_r 20000 : 50000)	Звездообразный полимер, содержащий лучи из полиакрилонитрила с $M_w = 20000$ и полиэтилена с $M_w = 50000$

Таблица 7. Примеры соединительных слов, используемых в названиях полимерных смесей и сеток

Название полимера
полиэтилен- <i>смесь</i> -полибутен
поли(метакриловая кислота)- <i>смесь</i> -полиметилметакрилат
<i>сет</i> -поли(4-метилстирол- <i>v</i> -дивинилбензол)
<i>сет</i> -поли[стирол- <i>чер</i> -(малеиновый ангидрид)]- <i>v</i> -(полиэтиленгликоль; полипропиленгликоль)
<i>сет</i> -полиэтилакрилат- <i>вп-сет</i> -полиэтилен
[<i>сет</i> -поли(бутадиен- <i>стат</i> -4-этилстирол)]- <i>вп-сет</i> -[<i>сет</i> -поли(4-этилстирол- <i>v</i> -дивинилбензол)]

между названиями индивидуальных компонентов данного агрегата. Соответствующие примеры приведены в табл. 7.

А2. Рекомендации ИЮПАК для номенклатурной системы, основанной на структуре.

А2.1. Номенклатура регулярных однотяжных органических полимеров.

Регулярные однотяжные органические полимеры, состоящие из последовательно соединенных составных повторяющихся звеньев⁶ (СПЗ) одного типа, именуют следующим образом:

поли(составное повторяющееся звено).


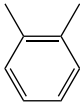
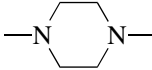
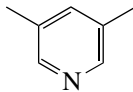
Повторяющуюся группу целиком называют как двухвалентную органическую группу в соответствии с рекомендациями ИЮПАК по наименованию органических соединений [4]. Любое СПЗ включает одну или более субъединиц, каж-

дая из которых может содержать заместитель. Некоторые примеры субъединиц приведены в табл. 8.

Перед тем как СПЗ может быть названо, оно должно быть идентифицировано (т.е. определены субъединицы, из которых оно состоит) и должна быть определена его ориентация, т.е. СПЗ должно быть записано в соответствии с правилами, которые разрабатывают как ИЮПАК [4], так и CAS [5]. Для составных повторяющихся звеньев ИЮПАК использует термин “поли(составное повторяющееся звено)”, или поли(СПЗ), а CAS – поли(структурное повторяющееся звено), или поли(СПЗ); эти термины фактически идентичны. Номенклатурные принципы ИЮПАК и CAS почти одинаковы, однако названия СПЗ, устанавливаемые этими организациями, могут различаться, поскольку ИЮПАК и CAS используют разные наименования некоторых субъединиц. Примером такого противоречия является субъединица “изопропилиден”, которая согласно требованиям CAS называется 1-метилэтилиден,

⁶ Составное повторяющееся звено – наименьшее звено, повторением которого может быть описано строение регулярного полимера, – *прим. переводчика*.

Таблица 8. Примеры двухвалентных компонентов, обычно используемых в качестве структурных субъединиц^а

Название	Структура	Название	Структура
1-бромэтилен	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	1-метилэтан-1,1-диил ^г	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{—C—} \end{array}$
бутан-1,4-диил	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	1-оксоэтан-1,2-диил	$\begin{array}{c} \text{—C—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{O} \end{array}$
1-(хлорметил)этилен	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	окси	—O—
циклогексан-1,2-диил		1,2-фенилен ^д	
диметилсиландиил	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{—Si—} \end{array}$	пиперазин-1,4-диил	
этан-1,1-диил ^б	$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	пропилимино	$\begin{array}{c} \text{—N—} \\ \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$
этен-1,2-диил ^в	—CH=CH—	пиридин-3,5-диил	
этилен	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	силандиил	$\text{—SiH}_2\text{—}$
гидразо	—NH—NH—	сукцинил ^е	$\begin{array}{c} \text{—C—(CH}_2\text{)}_2\text{—C—} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
имино	—NH—	сульфандиил ^ж	—S—
метилен	$\text{—CH}_2\text{—}$	сульфонил	$\text{—SO}_2\text{—}$

^а Даже при наличии замещения предпочтительно выбирать для наименования наибольшую из возможных субъединиц. Например, этилен не называют “метиленметиленом”; терефталойл не называют “карбонил-*para*-фениленкарбонилем”; $\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ называют 2-оксобутан-1,4-диил, а не “метиленкарбонилэтилен”.

^б ИЮПАК уже не рекомендует использовать в качестве названия субъединицы этилиден, когда эта субъединица соединена с двумя другими атомами.

^в ИЮПАК по-прежнему разрешает использовать в качестве названия субъединицы термин “винилен”, но предпочтительным является термин “этен-1,2-диил”.

^г ИЮПАК уже не рекомендует использовать в качестве названия субъединицы изопропилиден.

^д Разрешается использовать как термин *o*-фенилен, так и 1,2-фенилен. ИЮПАК подобным же образом допускает использование терминов *m*-фенилен и 1,3-фенилен, а также *para*-фенилен и 1,4-фенилен.

^е Допустимые названия подобных субъединиц: адипойл, глутарил, изофталойл, малонил, оксалил, фталойл и терефталойл.

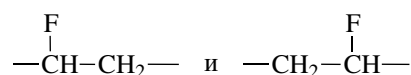
^ж ИЮПАК по-прежнему разрешает использовать “тио” в качестве названия этой субъединицы, но предпочтительным является термин “сульфандиил”.

в то время как ИЮПАК использует название 1-метилэтан-1,1-диил.

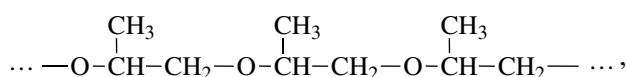
существуют два варианта написания СПЗ:

Для большинства полимерных структур СПЗ может быть записано более чем одним способом.

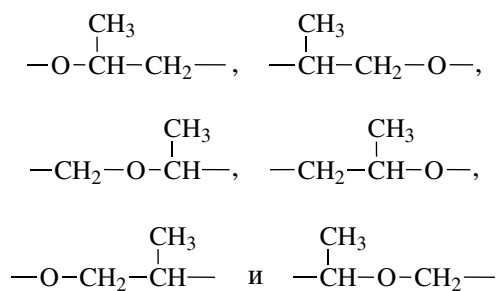
Пример 1. Для простого полимера, такого как



Пример 2. Для полимера более сложной структуры, такого как



можно выделить шесть вариантов написания СПЗ:



В примере 1 нужно выбрать в качестве предпочтительного один из двух вариантов; аналогичным образом, в примере 2 – один из шести вариантов. В каждом из примеров выбранное СПЗ должно быть сориентировано, после чего ему можно дать правильное название.

Весь процесс идентификации, ориентации и наименования СПЗ включает три шага, которые необходимо выполнить в указанном порядке.

Шаг А. Идентификация СПЗ. Данный шаг выполняется лучше всего путем изображения протяженного отрезка цепи, содержащего по меньшей мере два составных повторяющихся звена.

Шаг Б. Ориентация СПЗ. Это наиболее трудный этап. Для большинства типов СПЗ порядок действий приведен ниже, однако исчерпывающее рассмотрение данного вопроса выходит за рамки этой статьи.

Шаг В. Наименование всего СПЗ. После выбора ориентации звена (шаг Б) его называют как двухвалентную органическую группу, согласно обычным требованиям номенклатуры органических соединений.

Принципы, представленные ниже, разработаны для возможности определения старшинства в субъединицах, т.е. выбора той субъединицы, которая будет записана в крайнем левом положении полного СПЗ, и направления вдоль цепи, в котором следует продолжать наименование вплоть до конца СПЗ.

Старшинство

Среди двухвалентных субъединиц, из которых состоит однотяжное СПЗ, порядок старшинства следующий.

Субъединица типа (а): компонент, включающий гетероцикл

Примеры:

пиперидин-3,5-диил

тиофен-2,5-диил

Субъединица типа (б): ациклический компонент, включающий гетероатом

Примеры:

имино

окси

сульфандиил

сульфонил

Субъединица типа (в): компонент, включающий карбоциклы

Примеры:

1,3-фенилен

циклогексан-1,3-диил

Субъединица типа (г): компонент, включающий углеродные цепи

Примеры:

1-хлорэтилен

пропан-1,3-диил

Старшинство внутри типов субъединиц (а)–(г) определяется такими принципами.

Субъединица типа (а): гетероциклы. Старшинство азотсодержащих циклов выше, чем циклов, содержащих другой гетероатом [4, 6]. Дальнейшее снижение старшинства определяется наибольшим количеством колец в системе циклов, наибольшим размером индивидуального цикла в системе циклов, наибольшим количеством гетероатомов и наибольшим разнообразием гетероатомов.

Субъединица типа (б): гетероатомный ациклический компонент. Старшей двухвалентной субъединицей будет та, которая располагается ближе к правому верхнему углу периодической таблицы элементов; в порядке убывания по старшинству: O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Hg.

Субъединица типа (в): карбоциклические компоненты. Старшинство [4] определяется наибольшим количеством колец в системе циклов, наибольшим размером индивидуального цикла в системе циклов и степенью насыщенности цикла; ненасыщенный цикл старше, чем насыщенный цикл того же размера.

Пример 3. Трехкольцевая система старше, чем двухкольцевая.

Пример 4. Двухкольцевая система, состоящая из двух шести-членных циклов, старше, чем двухкольцевая система, состоящая из одного шести-членного и одного пяти-членного циклов.

Пример 5. Система из двух конденсированных колец (два атома являются общими для обоих колец) старше, чем система из двух спироколец (один атом общий для обоих колец) [7].

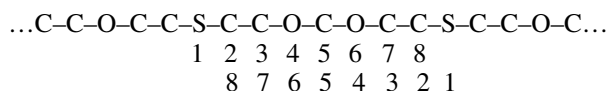
Субъединица типа (г): углеродсодержащие ациклические группы. Снижение старшинства определяется длиной цепи (длинная цепь старше, чем короткая), числом заместителей (чем больше, тем старше), порядком заместителей (чем меньше номер положения, в котором находится заместитель, тем старше) и алфавитным порядком названий заместителей.

Рассмотренные выше правила определения старшинства применяются только к субъединицам основной цепи, или скелета. Заместители в субъединицах основной цепи любого из типов (а), (б), (в) или (г) не влияют на выбор СПЗ, если только не требуется дифференцировать идентичные субъединицы цепи или по числу заместителей или по их алфавитному порядку.

Направление

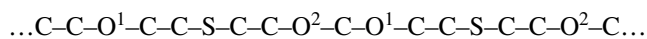
Предпочтительным является вариант, когда написание СПЗ начинают со старшей субъединицы и продолжают цепь в направлении (1) следующей такой же субъединицы или (2) следующей по старшинству субъединицы. Если в случае (1) существует несколько вариантов местонахождения такой же субъединицы, то предпочтительнее тот вариант, в котором расстояние между двумя повторяющимися субъединицами короче.

Рассмотрим повторяющееся звено

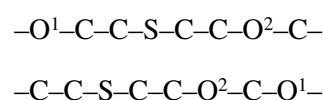


Идентификация СПЗ. Данное СПЗ содержит регулярно повторяющуюся последовательность из восьми атомов. Таким образом, начиная от одного из атомов серы и двигаясь вдоль цепи в любом направлении до следующего атома серы (но не включая его), получаем СПЗ, содержащее восемь атомов. Эта последовательность также содержит два атома кислорода.

Ориентация СПЗ. Данное СПЗ не содержит гетероциклов (субъединиц типа (а)); следовательно, один из двух гетероатомов (субъединиц типа (б)) должен быть старшей субъединицей. Атом О старше атома S (см. выше), поэтому один из двух атомов кислорода выбирают в качестве старшей субъединицы. Нумеруя атомы кислорода произвольным образом как O^1 и O^2 , получим



Начиная от местонахождения любого O^1 и двигаясь вдоль цепи в направлении другой субъединицы O^2 такого же старшинства до следующего местонахождения O^1 (но не включая его), получаем два возможных варианта, каждый из которых включает по восемь атомов в повторяющемся звене (на этом шаге любое из двух направлений движения допустимо):



В соответствии с правилами предпочтительнее более короткий путь от O^1 к O^2 , поэтому из двух только что представленных возможностей следует выбрать последовательность (2) $-\text{C-C-S-C-C-O}^2\text{-C-O}^1\text{-}$. Обратная к ней последовательность $-\text{O}^1\text{-C-O}^2\text{-C-C-S-C-C-}$ и становится предпочтительным СПЗ.

Итак, определенным и сориентированным составным повторяющимся звеном является $-\text{O-C-C-S-C-C-}$. Теперь можно назвать его. Для этого нужно выбрать названия субъединиц (например из табл. 8) в порядке, в котором они расположены в последовательности слева направо; записать их в выбранном порядке; перед названи-

ем субъединицы поместить приставку “поли” и при необходимости использовать в названии круглые, квадратные или и те и другие скобки.

Следовательно, предпочтительное название данного СПЗ, записанное в виде “поли(составное повторяющееся звено)”, есть поли(оксиметиленоксиэтиленсульфандиилэтилен); приемлемой альтернативой является название поли(оксиметиленоксиэтилентиоэтилен).

Применяя данное руководство к примеру 2 (...-O-CH(CH₃)-CH₂-...), получим

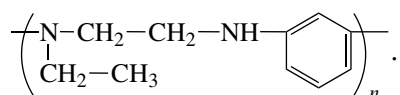
– старшая субъединица – O;

– для замещенной субъединицы этилена предпочтительным является размещение метильной группы у крайнего слева атома углерода, т.е. эта группа ставится в положение с наименьшим номером при чтении слева направо.

Таким образом, полимер называется поли[окси(1-метилэтилен)] [8].

Использование данного руководства иллюстрируется еще двумя примерами.

Пример 6. Поли[(этилимино)этилимино-1,3-фенилен] имеет следующую структуру



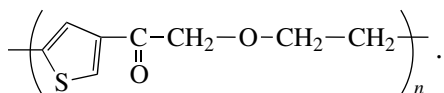
Чтобы сориентировать и назвать этот полимер, был проведен следующий анализ.

1. Один из двух атомов азота является старшей субъединицей.

2. Замещенный атом азота является более старшим по отношению к незамещенному (субъединица типа (г)).

3. Более короткий путь от старшего атома N к незамещенному атому N лежит через субъединицу этилена (два атома между двумя атомами азота), а не через кольцо (три атома между двумя атомами азота).

Пример 7. Поли[тиофен-2,4-диил(1-оксоэтилен)оксиэтилен] имеет структуру



Чтобы сориентировать и назвать этот полимер, был проведен следующий анализ.

1. Гетероцикл является старшей субъединицей.

2. Расстояние от старшей субъединицы к следующей по старшинству субъединице -O- одинаково в обоих направлениях вдоль СПЗ. Для выбора между двумя путями используется второе правило для субъединицы типа (г), согласно которому замещенная субъединица (1-оксоэтилен) старше, чем незамещенная (этилен).

Процедура наименования концевых групп в СПЗ такова:

– Выполняется идентификация, ориентация и наименование СПЗ согласно правилам, описанным выше.

– Проводится наименование концевых групп как заместителей, при необходимости используются круглые или квадратные скобки, или и те и другие.

– Перед названием концевой группы, находящейся на левом краю цепи, ставится греческая буква α .

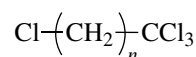
– Перед названием концевой группы, находящейся на правом краю цепи, ставится греческая буква ω .

– Полное название составляет следующим образом:

α -(концевая группа слева)- ω -(концевая группа справа)поли(СПЗ).

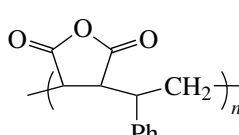
Для симметричных СПЗ, таких как поли(метилэтилен), концевые группы располагают в алфавитном порядке, первую обозначают через α (см. пример 8).

Пример 8. α -хлор- ω -(трихлорметил)поли(метилэтилен)



Для несимметричных СПЗ, в которых названия концевых групп различаются, вначале указывают концевую группу α независимо от алфавитного порядка (см. пример 9).

Таблица 9. Названия⁷ некоторых распространенных полимеров, основанные на структуре и происхождении, а также их тривиальные названия

Структура	Название, основанное на структуре	Название по происхождению и тривиальное название
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$	Поли(1-ацетоксиэтилен)	Поливинилацетат
$\left(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$	Поли(бут-1-ен-1,4-диил)	Полибутадиен ^a
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$	Поли(1-хлорэтилен)	Поливинилхлорид
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$	Поли(1-цианоэтилен)	Полиакрилонитрил
$\left(\text{CF}_2-\text{CH}_2 \right)_n$	Поли(1,1-дифторэтилен)	Поливинилиденфторид
$\left(\text{CF}_2 \right)_n$	Поли(дифторметилен) ^b	Политетрафторэтилен
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	Поли(1,1-диметилэтилен)	Полиизобутилен
	Поли[(2,5-диоксотетрагидрофуран-3,4-диил)(1-фенилэтилен)]	Поли(малеиновый ангидрид- <i>чер</i> -стирол)
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \right)_n$	Поли(1-гидроксиэтилен)	Поливиниловый спирт
$\left[\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6 \right]_n$	Поли(иминоадипоилиминогексан-1,6-диил)	Поли(адипиновая кислота- <i>чер</i> -гексаметилендиамин); <i>найлон-66</i> ; полигексаметиленадпамид
$\left[\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5 \right]_n$	Поли[имино(1-оксогексан-1,6-диил)]	Поли(ϵ -капролактам); <i>найлон 6</i>
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3 \end{array} \right)_n$	Поли[1-(метоксикарбонил)-1-метилэтилен]	Полиметилметакрилат
$\left(\text{CH}_2 \right)_n$	Поли(метилен) ^b	Полиэтен; полиэтилен
$\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$	Поли(оксиэтилен)	Полиоксиран; полиэтиленоксид
$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	Поли(оксиэтиленокситерефталоил)	Полиэтилентерефталат; ПЭТФ

⁷ Названия, основанные на структуре, приведены по номенклатуре ИЮПАК; названия по происхождению и тривиальные названия даны в виде, принятом в русскоязычной литературе.

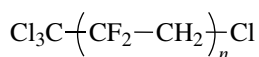
Таблица 9. Окончание

Структура	Название, основанное на структуре	Название по происхождению и тривиальное название
	Поли(окси-1,4-фенилен)	Полифениленоксид
	Поли(1-метилэтилен)	Полипропилен; полипропен
	Поли(1-фенилэтилен)	Полиэтилбензол; полистирол
	Поли[(2-пропил-1,3-диоксан-4,6-дил)метилен]	Поливинилбутираль

^a Это название предполагает полимеризацию бутадиена в положении 1,4, при этом СПЗ обычно записывают как $-\text{[CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{]}_n-$. Согласно правилам ИЮПАК и CAS, такое представление некорректно; правильная структура и название приведены в таблице. Аналогичным образом повторяющееся звено в полиизопрене, образующемся при полимеризации в положении 1,4, следует изображать в виде $-\text{[CH(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$ и называть поли(1-метилбут-1-ен-1,4-диил).

^b Основанное на структуре представление $-(\text{CH}_2)_n-$ и $-(\text{CF}_2)_n-$ является предпочтительным для поли(метилена) и поли(дифторметилена) соответственно. Однако ввиду использования в прошлом и попыток сохранить некоторое сходство с формулами СПЗ гомополимеров, полученных из других производных этилена, представление СПЗ в виде $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n-$ и $-(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n-$ также является приемлемым.

Пример 9. α -(трихлорметил)- ω -хлорполи(1,1-дифторэтилен)



В табл. 9 сравниваются названия некоторых распространенных полимеров, основанные на структуре и на происхождении.

A2.2. Номенклатура нерегулярных однотяжных органических полимеров.

Наименование каждого составного звена в нерегулярных однотяжных органических полимерах определяется принципами, описанными выше в разделе A2.1. Полное название полимера строят следующим образом. После префикса “поли” в круглых или (при необходимости) в квадратных скобках перечисляют названия всех индивидуальных составных звеньев, отделяя их друг от друга косой чертой [9]. Косая черта отражает отсутствие сведений о последовательности расположения в цепи индивидуальных СПЗ. В графическом представлении таких полимеров дефисы и тире на концах каждого СПЗ располагают целиком внутри закрывающих их круглых скобок. Это означает, что данные связи не обязательно явля-

ются крайними связями изображаемой макромолекулы. Примеры, представленные в табл. 10, иллюстрируют применение этих правил (названия даны по номенклатуре ИЮПАК).

A2.3. Номенклатура регулярных двутяжных органических полимеров.

Каждая макромолекула двутяжного полимера содержит последовательность колец, таким образом, эти макромолекулы не имеют одинарных ациклических связей. Спирополимеры содержат один общий атом в смежных кольцах. Лестничные полимеры имеют в смежных кольцах два и более общих атома. Аналогично линейным однотяжным полимерам, перед тем как получить название, СПЗ двутяжных полимеров должны быть идентифицированы и сориентированы правильным образом [6]. СПЗ в данном случае является мультивалентной группой (обычно четырехвалентной), в которой указывается присоединение ко всем (обычно четырем) атомам. СПЗ называют в соответствии с номенклатурой ИЮПАК для органических соединений [4]. Название полимера представляют так: поли(составное повторяющееся звено).

Таблица 10. Примеры номенклатуры нерегулярных однотяжных органических полимеров

Структура	Название и примечание
$\left(-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right)_n$	Поли(бут-1-ен-1,4-диил/1-винилэтилен) <i>Продукт полимеризации бута-1,3-диена в положения 1,2- и 1,4-</i>
$\left(-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right)_n$	Поли(1-хлорэтилен/1-фенилэтилен) <i>Сополимер винилхлорида и стирола</i>
$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{Ph}}{\text{C}}- \right)_n$	Поли(дихлорметилен/хлорметилен/метилен) <i>Идеализированный продукт хлорирования полиэтилена, а также поливинилхлорида</i>
$\left(-\underset{\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right)_n$	Поли(1-ацетоксиэтилен/1-гидроксиэтилен) <i>Частично гидролизованный поли(1-ацетоксиэтилен), построенный по типу "голова-хвост"</i>
$\left(-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}- \right)_n$	Поли[(1-ацетоксиэтилен)/(1-гидроксиэтилен)]/[(2-пропил-1,3-диоксан-4,6-диил)метилен]] <i>Поливиниловый спирт, частично превращенный в поли(винилацетат-со-винилбутираль)</i>

Поскольку двутяжные полимеры не содержат одинарных ациклических связей, СПЗ может быть определено только путем разрыва колец. При разрыве колец применяются следующие правила в порядке снижения приоритета.

Правило 1. Число свободных валентностей в СПЗ минимизируется.

Правило 2. Число наиболее предпочтительных гетероатомов в кольцевой системе делается максимальным.

Правило 3. Наиболее предпочтительная кольцевая система оставляется нетронутой [4].

Дальнейшие решения должны опираться на такие действия.

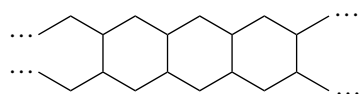
Правило 4. Определение старшинства кольцевых систем [4, 5].

Правило 5. Ориентирование СПЗ таким образом, чтобы заместитель со свободной валентностью в положении с наименьшим номером располагался на структурной схеме слева внизу.

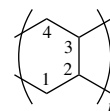
Правило 6. Расположение ациклических субъединиц СПЗ в правой части структурной схемы.

Ниже приведены три примера, иллюстрирующие применение данных правил.

Пример 10. Для лестничного полимера



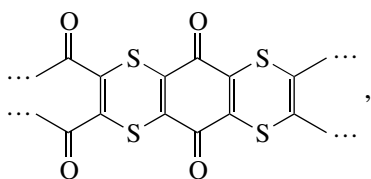
включающего смежные шестичленные насыщенные углеродные циклы, предпочтительным вариантом написания СПЗ является ациклическая субъединица, состоящая из четырех атомов углерода с четырьмя свободными валентностями, по одной на каждом атоме. Атому в левом нижнем положении приписывается наименьший номер положения заместителя.



В названии СПЗ положения заместителей со свободной валентностью указывают непосредственно перед окончанием четырехвалентной субъединицы, к которой они относятся. Номера заместителей перечисляют по часовой стрелке от правого нижнего положения. Таким образом, порядок их расположения вместе со знаками пунктуации (запятыми и двоеточием) всегда следующий: нижний левый, верхний левый: верхний правый, нижний правый.

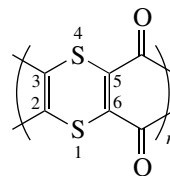
Название использованного в примере лестничного полимера – поли(бутан-1,4 : 3,2-тетраил).

Пример 11. Для лестничного полимера



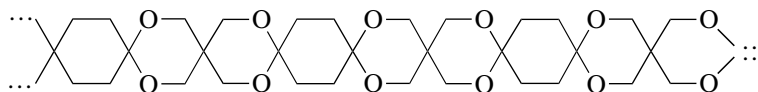
состоящего из чередующихся гетероциклических и карбоциклических колец одного типа, гетероциклическая субъединица в соответствии с Правилем 2 (см. выше) старше, чем карбоциклическая субъединица. Таким образом, при написании

СПЗ разрывают карбоциклическое кольцо, гетероцикл ставят в крайнее левое положение, а две ациклические цепочки, полученные в результате разрыва карбоцикла, помещают в правой части циклической субъединицы согласно Правилу 6.

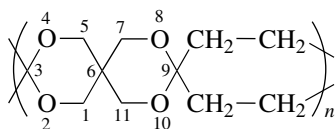


Название данного лестничного полимера – поли(1,4-дитиин-2.3:5.6-тетраил-5.6-дикарбонил).

Пример 12. Spiрополимер



содержит три типа колец – два кольца 1,3-диоксана (обращенные в разные стороны) и одно кольцо циклогексана. В предпочтительном СПЗ оставляют два кольца 1,3-диоксана, а карбоциклическое кольцо разрывают (см. Правило 2 выше). Ациклические фрагменты помещают справа от циклической субъединицы (см. Правило 6).



Название данного спирополимера – поли(2,4,8,10-тетраоксаспиро[5.5]ундекан-3,3:9,9-тетраил-9,9-диэтилен).

А2.4. Номенклатура регулярных одנותяжных неорганических и координационных полимеров.

Названия, используемые ИЮПАК для неорганических и координационных полимеров [10], основаны на фундаментальных принципах номенклатуры, разработанных для органических полимеров. СПЗ должно быть определено и сориентировано, прежде чем оно может получить название. Однако вследствие коренного различия номенклатур неорганических и органических соединений субъединицы неорганических СПЗ называют так же, как и неорганические или коорди-

национные группы с ковалентными или координационными связями соответственно. Наименование полимера включает название СПЗ с подходящим префиксом, таким как “поли” или “катена”.

Ориентация СПЗ зависит от старшинства субъединиц и от предпочтительного направления каждой субъединицы, входящей в его состав. В номенклатуре координационных соединений особое значение придается положению координационного центра. В этой связи старшая из субъединиц должна содержать по меньшей мере один центральный атом; старшинство мостиковых групп, соединяющих центральные атомы основной цепи, ниже. В том случае, когда СПЗ линейного неорганического или координационного полимера содержит два или более центральных атома, старшей субъединицей является та, центральный атом которой встречается позже в приведенной ниже последовательности атомов [10]: F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, Po, N, P, As, Sb, Bi, C, Si, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os, Mn, Tc, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La → Lu, Ac → Lr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Таблица 11. Примеры номенклатуры ИЮПАК для неорганических соединений

Структура	Название
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{Sn})\text{---} \\ \\ \text{Ph} \end{array} \right)_n$	катена-поли[метилфенилолово]
$\left(\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{---}(\text{Si})\text{---} & \text{---}(\text{Si})\text{---} \\ & \\ \text{Cl} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	катена-поли[(дихлорид кремния)(диметилкремний)]
$\left(\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{Zn}-\text{Cl})\text{---} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$	катена-поли[(аммиакат хлорид цинка)-μ-хлоро] ^a
$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{---}(\text{B}-\text{N})\text{---} \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	катена-поли[(дигидроборан)-μ-(диметиламидо)] ^a
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \left(\begin{array}{c} \text{---}(\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl})\text{---} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \quad \quad \quad \text{S} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \right)_n \end{array}$	катена-поли[медь[μ-хлор-бис-μ-(диэтилдисульфид-S:S')]медь-μ-хлоро] ^b

^a Многие координационные полимеры содержат одноядерный центральный атом с мостиковым лигандом. СПЗ структур такого типа называют, указывая центральный атом с любыми присоединенными к нему немостиковыми группами, название которых помещают как префикс перед названием центрального атома, греческую букву μ и название лигандного мостика.

^b Множественные мостиковые лиганды между центральными атомами указывают в алфавитном порядке. Химические элементы, обозначающие координирующие атомы, к которым присоединены мостиковые лиганды, указывают курсивом, разделяют двоеточием и располагают в направлении чтения СПЗ, т.е. слева направо.

Данный порядок старшинства отличается от применяемого к гетероатомам в номенклатуре органических соединений [4].

При необходимости дальнейшего выбора старшей субъединицы предпочтение отдается в следующем порядке:

– Многоядерному координационному центру в порядке уменьшения числа центральных атомов.

– Центральному атому или координационному центру с наибольшим числом присоединенных координирующих атомов, исключая координирующие атомы мостиковых лигандов в основной полимерной цепи.

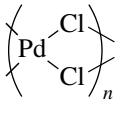
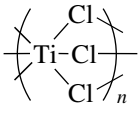
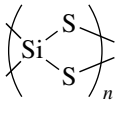
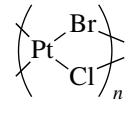
– Центральному атому или координационному центру, название которого (включая лиганды и любые дополнительные префиксы, отличные от мостиковых лигандов в основной полимерной цепи) располагается первым по алфавиту.

Примеры использования данных правил приведены в табл. 11.

A2.5. Номенклатура регулярных псевдооднотяжных координационных полимеров.

СПЗ, включающие основные цепи с одноядерным центральным атомом и двумя или более мостиковыми лигандами (одинаковыми или разными) или хелатирующими лигандами, называют следующим образом: указывают название центрального атома, используя в качестве префикса название связанного с ним немостикового(ых) лиганда(ов); указывают названия мостиковых лигандов, предваряя каждый из них греческой буквой μ. Если имеется два или более идентичных мостиковых лиганда, то используют соответствующий численный префикс для указания их числа [10]. В общем виде название полимера с одинаковыми мостиковыми лигандами записывают как катена-поли[(немостиковые лиганды)моноядер-

Таблица 12. Примеры номенклатуры для псевдооднотяжных координационных полимеров

Структура	Название	Структура	Название
	<i>катена-поли</i> [палладий-ди-μ-хлоро]		<i>катена-поли</i> [титан-три-μ-хлоро]
	<i>катена-поли</i> [(кремний-ди-μ-тио)]		<i>катена-поли</i> [платина(μ-бром-μ-хлоро)]

ный центральный атом-μ-мостиковый(е) лиганд(ы)]

Для двух или более неодинаковых мостиковых лигандов их названия указывают в алфавитном порядке: *катена-поли*[(немостиковые лиганды)моноядерный центральный атом-μ-мостиковый лиганд а-μ-мостиковый лиганд б].

Круглые и квадратные скобки или и те и другие используют по мере надобности. В табл. 12 приведены примеры применения данных правил.

Б. Использование общепринятых, полусистематических и тривиальных названий.

Основная цель химической номенклатуры заключается в идентификации химических веществ по их названиям, с тем чтобы ученые могли передавать данные о них, не прибегая к представлениям о химической структуре. Систематические химические номенклатурные системы были разработаны непосредственно для того, чтобы дать читателям возможность установить химическую структуру соединений из их названий. Как обсуждалось выше, структурные названия полимеров основаны на их структурных особенностях.

Однако для многих часто используемых соединений уже более 40 лет существуют традиционные названия, необязательно связанные с их химической структурой, которые продолжают регулярно использоваться. Такие названия обычно называют общепринятыми, полусистематическими или тривиальными. Если это не вносит неоднозначности, то ИЮПАК разрешает использовать их как для полимеров, так и для их фрагментов, компонентов и субъединиц. ИЮПАК признает, что многие общеизвестные полимеры имеют установленные и часто используемые по-

лусистематические и тривиальные названия, и нет необходимости заменять их названиями, основанными на структуре. Тем не менее, ИЮПАК одобряет сведение к минимуму использования полусистематических и тривиальных названий полимеров в научных сообщениях. Примеры еще разрешенных полусистематических и тривиальных названий включают адипоил, этилен, изофталоил, малонил, оксалил, фталоил, сукцинил и терефталоил.

В табл. 13 приведены примеры общепринятых, полусистематических и тривиальных названий ряда мономеров наряду с соответствующими им систематическими названиями по номенклатуре ИЮПАК, а в табл. 14 – аналогичные примеры названий полимеров.

Аббревиатуры и акронимы широко используются и для неполимерных, и для полимерных веществ, а также для добавок, модификаторов и наполнителей. При создании акронимов ученые, к сожалению, редко задумываются об однозначности сокращений. Например, акроним АК используется для обозначения как акриловой, так и адипиновой кислоты, АН можно применять для обозначения не только акрилонитрила, но и нитрата аммония. В этой связи бесполезно помещать здесь список акронимов, поскольку каждый день возникают новые. ИЮПАК рекомендует всем авторам публикаций по химии приводить в начале статьи полный список использованных аббревиатур [13]. Для представления полимеров ИЮПАК ранее рекомендовал использовать стандартные аббревиатуры [14]. В четвертом издании *Polymer Handbook* содержится список наиболее широко используемых аббревиатур, признанных международными организациями [15]. Названия публикаций могут содержать акронимы и аббревиату-

Таблица 13. Некоторые общеизвестные мономеры: сопоставление общепринятых, полусистематических и тривиальных названий с названиями, основанными на структурной номенклатуре ИЮПАК

Общепринятые, полусистематические или тривиальные названия	Типичное название ИЮПАК ^a
2,2-Бис- <i>n</i> -гидроксифенилпропан, бисфенол А, БФА	4,4'-(1-Метилэтан-1,1-диил)дифенол
Бис-4-изоцианатфенилметан, 4,4'-диизоцианатдифенилметан, 4,4'-метилен-бис-фенилизоцианат, 4,4'-метилендифенилдиизоцианат, МДИ	Метиленди-1,4-фенилендиизоцианат
Капролактамы	Гексано-6-лактамы
1,4-Циклогексилдиизоцианат, ЦГДИ, 1,4-диизоцианатциклогексан	Циклогексан-1,4-диилдиизоцианат
1,2-Диаминоциклогексан	Циклогексан-1,2-диамин
Диаминодифениловый эфир, ДАФЭ, ОДА, 4,4'-ОДА	4,4'-Оксидианилин
1,6-Диизоцианатгексан, ГДИ, ГМДИ	Гексан-1,6-диилдиизоцианат
2,4-Диизоцианаттолуол, 2,4-ТДИ, 2,4-толуолдиизоцианат	4-Метил-1,3-фенилендиизоцианат
Этиленгликоль	Этан-1,2-диол
Гексаметилендиамин, ГМД, ГМДА	Гексан-1,6-диамин
Изофорондиизоцианат, ИФДИ	3-(Изоцианатметил)-3,5,5-триметилциклогексидиизоцианат ^b
Пиромеллитовый диангидрид, ПМДА	Бензол-1,2,4,5-диангидрид тетракарбоновой кислоты

^a Названия веществ по системе ИЮПАК всегда однозначны, однако не всегда они являются единственно возможными; таким образом, вещество может иметь несколько систематических названий. В таблице приведены некоторые типичные примеры.

^b Систематическое название ИЮПАК для ИФДИ заметно отличается от названия 5-изоцианат-1-(изоцианатметил)-1,3,3-триметилциклогексан, предлагаемого CAS. Это различие возникло вследствие того, что с точки зрения ИЮПАК изофорондиизоцианат является сложным эфиром изоциановой кислоты, в то время как с точки зрения CAS это замещенный циклогексан (в соответствии с номенклатурой CAS 9CI [11, 12] группа –NCO не считается функциональной группой).

Таблица 14. Некоторые общеизвестные полимеры: сопоставление общепринятых, полусистематических и тривиальных названий с названиями, основанными на структурной номенклатуре ИЮПАК

Общепринятые, полусистематические или тривиальные названия	Название ИЮПАК, основанное на структуре
2,2-Бис-4-гидроксифенилпропан поликарбонат, бисфенол А поликарбонат	Поли[оксикарбонилокси-1,4-фенилен(1-метилэтан-1,1-диил)-1,4-фенилен]
Поликапролактамы, проликапроамид, нейлон 6	Поли[имино(1-оксогексан-1,6-диил)]
Полиалкоксетон	Поли(окси-1,4-фениленкарбонил-1,4-фенилен)
Полиэтиленоксид, полиоксиэтилен, ПЭО	Поли(оксиэтилен)
Полиэтилентерефталат, ПЭТ, ПЭТФ, РЕТЕ ^a	Поли(оксиэтиленокситерефталат)
Полигексаметиленадипамид; нейлон 66	Поли(иминоадипоилиминогексан-1,6-диил)
Полифениленсульфид, поли- <i>n</i> -фениленсульфид, ПФС	Поли(тио-1,4-фенилен)
Политетраметиленоксид, полиокситетраметилен, ПТМО	Поли(оксибутан-1,4-диил)

^a В США обозначение РЕТЕ часто штампуют или отливают на дне бутылок из ПЭТФ с целью классификации и идентификации типа пластика при его вторичной переработке.

ры только вместе с их определениями, например "Получение полиметилметакрилата (ПММА)".

В. Названия классов полимеров.

Во многих публикациях (энциклопедиях, справочниках, указателях, учебниках и др.), в которых обсуждаются вопросы номенклатуры полимеров,

информацию о полимерах группируют по названиям их классов. Эти классы не являются взаимно исключаящими; некоторые из них весьма ограниченные, в то время как остальные более общие. В табл. 15 перечислена большая часть терминов, обычно встречающихся в таких публикациях.

Таблица 15. Список обычно встречающихся названий классов полимеров

Столбец 1	Столбец 2	Столбец 3	Столбец 4
Акриловые полимеры	Полиарилены	Полиимидазолы	Полисилазаны
Алкидные полимеры	Полиазометины	Полиимиды	Полисилоксаны
Аминопласты	Полибензимидазолы	Полиимины	Полисилсесквиоксаны
Кумароновые смолы	Полибензтиазолы	Полиизоцианураты	Полисульфиды
Эпоксидные смолы	Полибензксаиноны	Поликетоны	Полисульфонамиды
Фторполимеры	Полибензоксазолы	Полиолефины	Полисульфоны
Феноло-альдегидные смолы	Полибензилы	Полиоксадиазолы	Политиазолы
Полиацетали	Поликарбодиимиды	Полиоксиды	Политиоалкилены
Полиацетилены	Поликарбонаты	Полиоксиалкилены	Политиоарилены
Полиакрилаты	Поликарбосиланы	Полиоксиарилены	Политиоэфирь
Полиалкенилены	Полицианураты	Полиоксиметилены	Политиометилены
Полиалкилены	Полидиены	Полиоксифенилены	Политиофенилены
Полиалкинилены	Сложные полиэфирь – полиуретаны	Полифенилы	Полимочевинь
Полиаминокислоть		Полипирролы	Полиуретаны
Полиамидь	Сложные полиэфирь	Полипирроны	Поливинилацетали
Полиамины	Полиэфиралкоксетонь	Полихинолины	Поливинилбутирالي
Полиангидридь	Прость	Полихиноксалины	Поливинилформали
Полиариленалкенилены	Прость полиэфирь – полиуретаны	Полисиланы	Виниловь
Полиариленалкилены	Полиэфирь		полимерь
	Полигидразидь		

Г. Ссылки и примечания.

1. ИЮПАК рекомендует выделять курсивом подстрочные индексы “*n*” и “*x*”, обозначающие повторение полимерной последовательности, а в случае, когда это невозможно, использовать подчеркивание.

2. К сожалению, слово “сополимер” используется также для обозначения полимера, содержащего два типа мономеров. Использование термина “бинарный полимер” в этом случае лучше бы соответствовало термину “тройной полимер” для полимера, содержащего три типа мономеров, “четверной полимер” для полимера, содержащего четыре типа мономеров, и т.д.

3. ИЮПАК: Source-Based Nomenclature for Non-Linear Macromolecules and Macromolecular Assemblies (Recommendations 1997) // Pure Appl. Chem. 1997. V. 69. P. 2511.

4. ИЮПАК: Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers (Recommendations 1975) // Pure Appl. Chem. 1976. V. 48. P. 373; переиздание в качестве главы 5 в ссылке [18].

5. Chemical Abstracts Service, 2540 Olentangy River Road, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210: CA Index Guide, Appendix IV: Chemical Substance Index Names (© 1999). Section 222 – описание правил индексирования полимеров.

6. ИЮПАК: Nomenclature of Regular Double-Strand (Ladder and Spiro) Organic Polymers (Recommendations 1993) // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 1561.

7. При рассмотрении вопроса о старшинстве колец возникает одно различие между требованиями ИЮПАК и CAS. При прочих равных условиях в номенклатуре ИЮПАК отдается предпочтение конденсированным кольцевым системам, а не спиросистемам; в номенклатуре CAS – наоборот. Причина этого различия неизвестна.

8. Это название строго отвечает полимеру, целиком состоящему из повторяющихся единиц $-O-CH(Me)-CH_2-$. Для данного полимера, часто называемого просто “полипропиленоксид”, CAS использует другой подход к наименованию. Чтобы показать наличие в этом полимере двух типов звеньев $-O-CH(Me)-CH_2-$ и $-O-CH_2-CH(Me)-$,

его называют поли[окси(метил-1,2-этандиил)], а сопутствующая структура отражает неуточненное положение метильной группы. Для субъединицы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ CAS использует название 1,2-этандиил, а ИЮПАК разрешает использовать название этан-1,2-диил, но предпочтительным является название “этилен”.

9. ИЮПАК: Structure-Based Nomenclature for Irregular Single-Strand Organic Polymers (Recommendations 1994) // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. P. 872.

10. ИЮПАК: Nomenclature for Regular Single-Strand and Quasi Single-Strand Inorganic and Coordination Polymers (Recommendations 1984) // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 149; переиздание в качестве главы 6 в ссылке [18].

11. Так называемая номенклатура 9CI была введена CAS в 1972 г. в начальном периоде издания Ninth Collective Index. Причины ее введения были описаны в Ninth Collective CA Index Guide и в журнальной статье (см. ссылку [12]).

12. Donaldson N., Powell W.H., Rowlett Jr.R.J., White R.W., Yorka K.V. *Chemical Abstracts Index Names for Chemical Substances in the Ninth Collective Period (1972–1976)* // *J. Chem. Doc.* 1974. V. 14. P. 3.

13. ИЮПАК: Use of Abbreviations in the Chemical Literature (Recommendations 1979) // *Pure Appl. Chem.* 1980. V. 52. P. 2229.

14. ИЮПАК: Use of Abbreviations for Names of Polymeric Substances (Recommendations 1986) // *Pure Appl. Chem.* 1987. V. 59. P. 691; переиздание в качестве главы 9 в ссылке [18].

15. Elias H.-G. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E. A. Grulke, New York: Wiley, Ch. VII. P. 1–24. 1998.

В следующих шести ссылках, которые не цитируются в тексте настоящего руководства, также обсуждаются вопросы номенклатуры полимеров.

16. Wilks E. S. *Macromolecular Nomenclature Note №17; Whither Nomenclature?* // *Polym. Prepr.* 1999. V. 40. № 2. P. 6. В этой статье приведены все наиболее важные документы, посвященные вопросам номенклатуры полимеров, опубликованные за последние 50 лет.

17. ИЮПАК: Source-Based Nomenclature for Copolymers (Recommendations 1985). // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 1427; переиздание в качестве главы 9 в ссылке [16].

18. ИЮПАК: *Compendium of Macromolecular Nomenclature (“Purple Book”)* / Ed. by W.V. Metanomski. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1991. Эта книга распродана; электронная версия доступна на веб-сайте <http://www.iupac.org/divisions/IV/index.html>.

19. Американское химическое общество: *A Structure-Based Nomenclature for Linear Polymers.* // *Macromolecules.* 1968. V. 1. P. 193.

20. Американское химическое общество: *A Structure-Based Nomenclature for Linear Polymers.* // *Polym. Prepr.* 1967. V. 8. № 2. e–r.

21. ИЮПАК: *Report on Nomenclature in the Field of Macromolecules (1951): Section VII – Linear High Polymers.* // *J. Polym. Sci.* 1952. V. 8. P. 257.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 10, с. 1860–1865

УДК 541(64+49):537.5:546.74

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ni(II)

© 2008 г. В. Т. Аванесян, Г. В. Вовк, М. Ю. Пучков, Г. А. Шагисултанова

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена
191186 Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48*

Поступила в редакцию 12.11.2007 г.
Принята в печать 25.03.2008 г.

Приведены результаты исследования тонкослойных металлополимерных пленок, синтезированных на основе мономера [NiSalen]. Методами циклической вольтамперометрии и электронной спектроскопии поглощения установлено наличие окисленной и восстановленной форм редокс-полимера. Обнаружена температурно-частотная дисперсия диэлектрических характеристик; рассмотрены возможные механизмы релаксационной поляризации в структуре поли[NiSalen] на твердых носителях. На основе анализа температурно-частотных зависимостей проводимости определена энергия термической активации процесса электропроводности. Обсуждена возможность реализации прыжкового механизма переноса заряда в исследуемом полимере.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых базовых материалов для конструирования приборов нано- и оптоэлектроники характеризуется возрастающим интересом к исследованию химически и физически устойчивых полимерных структур, перспективы использования которых связаны с высокой скоростью транспорта заряда в объеме твердой фазы [1]. Рекомендуются к использованию на практике полимерные материалы должны быть стабильными, наноразмерными, фото- и электрочувствительными. Указанным требованиям в достаточной мере отвечают соединения, относящиеся к электропроводящим редокс-полимерам на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа [2]. Так, комплекс [NiSalen] при электрохимической окислительной полимеризации способен образовывать стабильные электро- и фотоактивные пленки полимера. Материалы такого типа существуют в двух формах – окисленной и восстановленной, которые способны обратимо

переходить из одного состояния в другое с сохранением электронной структуры супрамолекулы, что определяет основные функциональные свойства таких соединений. Редокс-полимеры имеют широкие возможности для изменения их электрических и оптических свойств путем варьирования природы (электронной структуры) металлического центра и лигандного окружения [3].

Перспективы практического использования осложняются, в частности, неполнотой сведений об электрофизических характеристиках редокс-полимеров в индивидуальном состоянии (вне электролитной среды). На основании данных, полученных методами рентгеновской, фотоэлектронной и ИК-спектроскопии [4], были сделаны предположения о строении и механизме формирования электроактивных металлополимерных пленок на твердых носителях. Вопрос о природе образования зарядов и прохождении тока в системах подобного типа в настоящее время остается открытым.

E-mail: avanesyan@mail.ru (Аванесян Вачаган Тигранович);
puchkovm@mail.ru (Пучков Михаил Юрьевич).

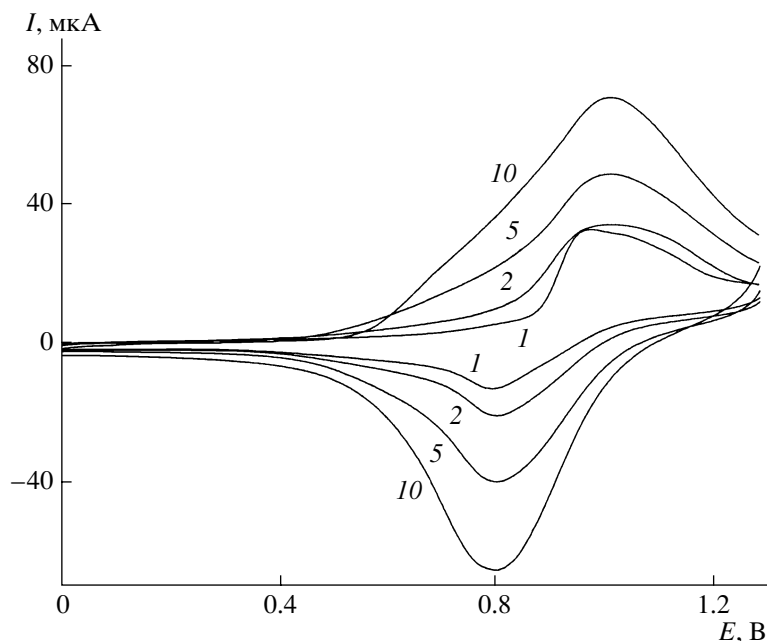


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма, отражающая окислительно-восстановительные процессы в комплексе [NiSalen]. Цифры у кривых – циклы полимеризации.

В данной работе приводятся результаты изучения электрохимических и электрофизических свойств тонкослойных пленок на основе комплекса Ni(II) с тетрадентантным лигандом N,N'-бис-(салицилиден)этилендиамином ([NiSalen]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемых полимерных образцов проводили методом анодной поляризации электрода в растворе исходного мономерного комплекса [NiSalen]. Для этого использовали трехэлектродную ячейку с разделенными пространствами, включающую хлорсеребряный электрод сравнения. Для формирования пленочной структуры применяли потенциостатический режим с потенциалом накопления полимера $E_n = 1.1$ В. Концентрация комплекса мономера составляла $\sim 10^3$ моль/л; в качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор перхлората тетрабутил-аммония в ацетонитриле, который электрохимически инертен в широкой области изменения потенциала. Полученная пленка механически и химически стабильна. Она представляла собой сплошное однородное покрытие на твердом носителе.

Время накопления на электроде (проводящий слой двуокиси олова SnO₂) образцов полимерно-

го соединения поли[NiSalen] толщиной порядка 1 мкм составляло 30 мин. При исследовании диэлектрических параметров использовали верхний прижимной электрод, выполненный из станиолевой фольги. Исследование методом циклической вольтамперометрии проводили на импульсном потенциостате ПИ-50-1 путем сканирования потенциала формирующего электрода в растворе фонового электролита в интервале 0–1.3 В при скорости развертки 10 мВ/с. Спектрофотометрические измерения синтезированных образцов осуществляли с помощью однолучевого спектрофотометра СФ-26.

Диэлектрические характеристики определяли с применением измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне частот 10^2 – 10^6 Гц и интервале температур 293–380 К. Точность измерения диэлектрических параметров и температуры составляла 3 и 0.5% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена циклическая вольтамперограмма полимеризации комплекса [NiSalen], отражающая динамику осаждения электроактивного вещества на поверхности электрода. С увеличением потенциала сканирования от нулевого уровня до $E = 1.3$ В наблюдается анодный процесс

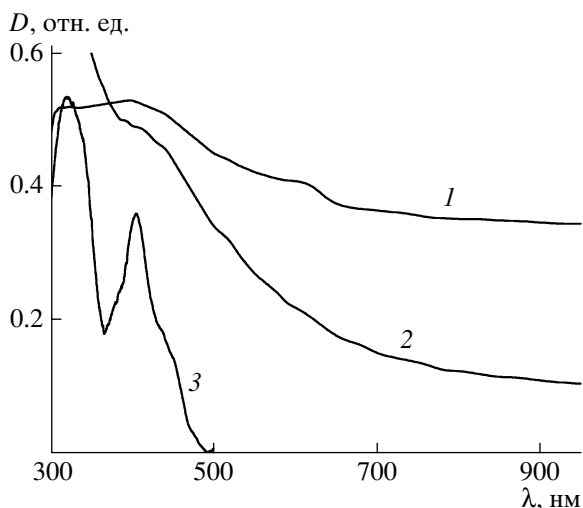


Рис. 2. Электронный спектр поглощения образцов окисленной (1) и восстановленной (2) форм поли[NiSalen]; 3 – спектр мономера.

с максимумом 1 В при поляризационном токе $I = 70$ мкА. При этом проявляются электрохромные свойства пленочного образца поли[NiSalen] с изменением его цвета от желтого до темно-зеленого.

Сканирование потенциала электрода с поли[NiSalen] от $E = 1.3$ В до нулевого значения приводит к возникновению реверсивной катодной волны с максимумом 0.81 В при $I = -68$ мкА, что сопровождается изменением цвета полимерного материала. Таким образом, в растворе чистого фонового электролита были зарегистрированы катодные и анодные волны, характеризующие обратимый транспорт заряда в объеме полимерной фазы и электрохромный эффект. Это указывает на существование в растворе двух преобладающих форм полимера – восстановленной и окисленной. При отключении внешнего потенциала происходит самопроизвольное восстановление окисленной формы металлополимера и тем самым достигается некоторое равновесное состояние с образованием редокс-форм.

Накопление продуктов полимеризации на оптически прозрачном электроде позволило зарегистрировать электронные спектры поглощения пленок поли[NiSalen] (рис. 2). На спектрах видны некоторое уширение полос поглощения, что является следствием образования полимерной структуры, и батохромный сдвиг электронного спектра полимерной структуры по отношению к

спектру мономера. В спектре окисленной формы поли[NiSalen] обнаруживается новая интенсивная полоса поглощения в области длины волн 600–1000 нм. Наличие изобестической точки в спектрах окисленной и восстановленной форм характеризует состояние равновесия между ними, отвечающее редокс-форме полимера. Процесс переноса заряда в этом случае связан с протеканием окислительно-восстановительных реакций между редокс-центрами с различным зарядовым состоянием [3].

Процессы образования зарядов в полимерной системе, как показывает эксперимент [5, 6], могут определять молекулярную подвижность, а также внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Одним из информативных методов, характеризующих процессы переноса и накопления заряда в полимерной структуре, является метод диэлектрической спектроскопии [7].

На рис. 3а и 3б представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ пленки поли[NiSalen] редокс-формы для различных значений постоянного напряжения смещения, полученные при 293 К. Как видно, значения ϵ тонкопленочной полимерной структуры уменьшаются с ростом частоты измерительного поля, а зависимость $\text{tg} \delta(f)$ характеризуется размытым максимумом при частоте $f = 10^4$ Гц.

Наложение постоянного напряжения смещения оказывает наибольшее влияние на характер приведенных зависимостей в области низких частот измерительного поля. Диэлектрический отклик на низких частотах может быть обусловлен динамикой ориентации структурных единиц (релаксаторов) полимера [NiSalen]. С увеличением частоты в релаксационном процессе начинают принимать участие отдельные элементы полимерной цепи – предположительно фенильные кольца, включающие углеводородные группы СН, а также ионы фонового электролита, сохранившиеся в полимерной фазе по окончании процесса синтеза исследуемых образцов. Рост диэлектрических потерь в полимерной пленке с увеличением частоты измерительного поля вызван, по-видимому, протеканием поляризационных процессов с малым значением времени релаксации по сравнению с величиной $1/2\pi f$.

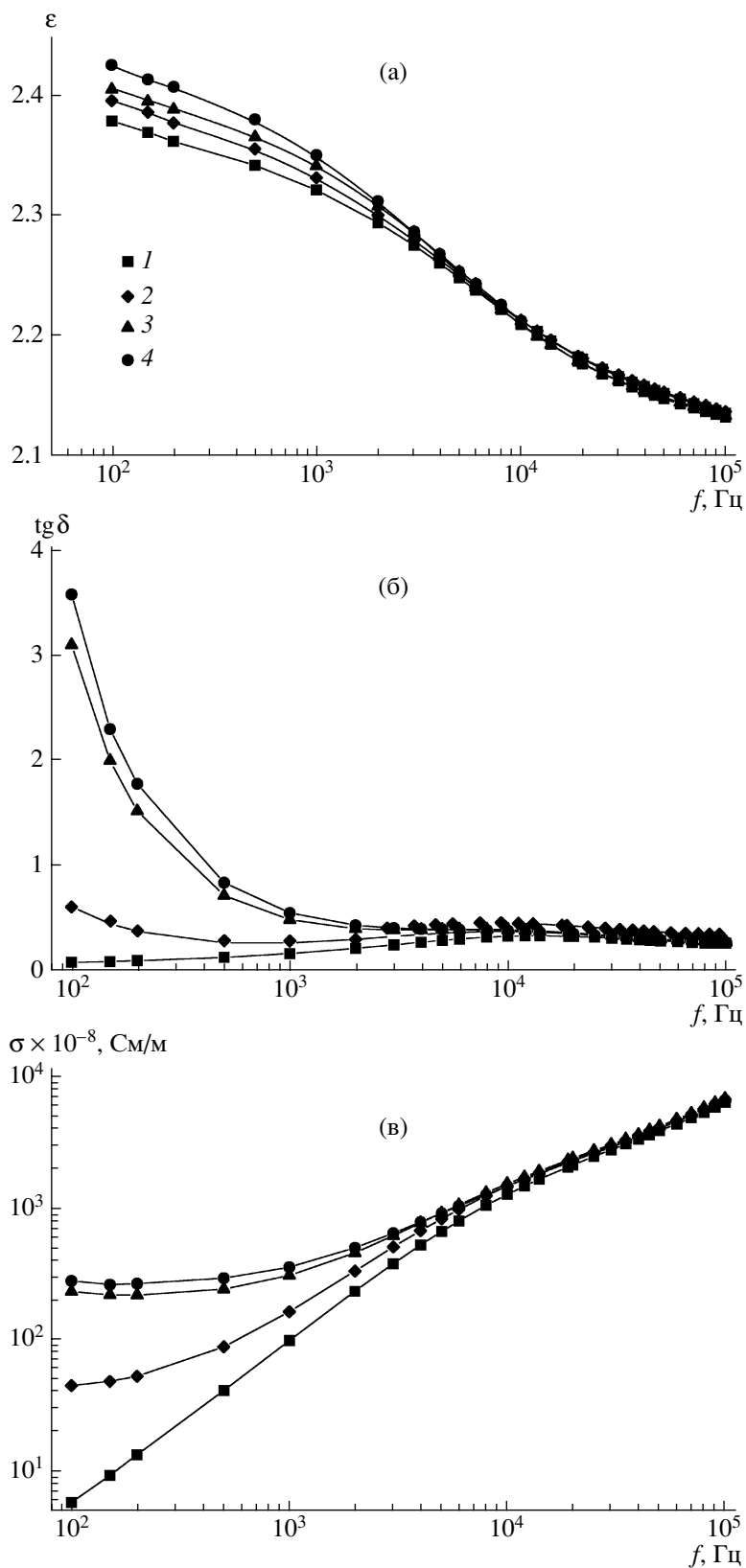


Рис. 3. Частотные зависимости ϵ (а), $\text{tg} \delta$ (б) и σ (в) пленки поли[NiSalen] при напряжении постоянного электрического поля 0 (1), 3 (2), 5 (3) и 7 В (4). $T = 295$ К.

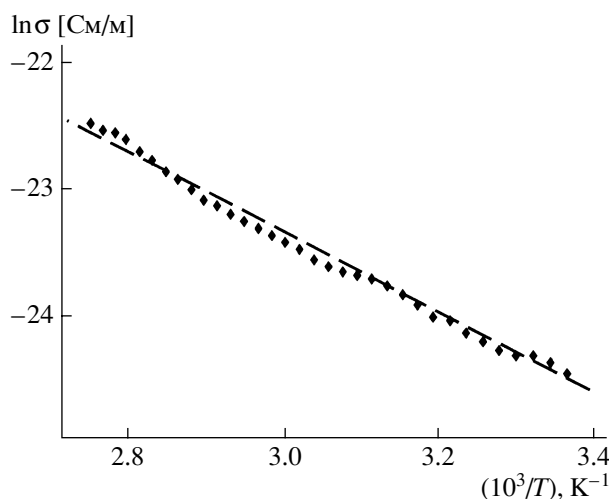


Рис. 4. Температурная зависимость удельной проводимости пленки поли[NiSalen]. Частота 1 кГц.

На рис. 3в представлена частотная зависимость удельной проводимости σ исследуемого образца, которая удовлетворительно описывается выражением $\sigma \sim f^s$, где параметр $s = 0.9$ и 0.7 в области низких и высоких частот соответственно. Значение проводимости совпадает с экспериментальными результатами, полученными при исследовании близких по типу полимерных структур, в частности полигетероариленов [8]. Обнаруженное поведение функции $\sigma(f)$ характерно для прыжкового механизма переноса носителей заряда в объеме твердой фазы [5, 9, 10]. В ранее выполненных работах показана возможность обмена электроном между металлическими центрами с различным зарядовым состоянием при перестройке системы сопряженных π -связей лиганда [2, 6]. Однако сделать вывод о конкретном механизме электропроводности на данном этапе исследования затруднительно, поскольку наблюдаемый характер дисперсии может быть обусловлен поведением и подвижных носителей заряда, и дипольных образований [5].

С увеличением температуры наблюдается монотонный рост удельной проводимости пленки поли[NiSalen] (рис. 4). Значение энергии активации 0.8 эВ, рассчитанное по зависимости $\ln\sigma(1/T)$, согласуется с данными, полученными для редокс-полимеров других типов, например поли-1-винилнафто[2,3-d]имидазола [11]. Повышение температуры активизирует тепловые колебания макромолекул и, кроме того, может приводить к усилению межмолекулярных взаимодействий. Наряду с

разрывом и реорганизацией связей в системе π -сопряжений происходит высвобождение электронов из ловушек или участков полимера с “заторможенным” зарядом, вследствие чего возрастает проводимость исследуемого образца [2, 12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что синтезированные пленки полимерного комплекса [NiSalen] отвечают редокс-форме, что подтверждается характером циклических вольтамперограмм, а также наличием изобестической точки в электронных спектрах поглощения металлополимерной пленки. Проведенные измерения диэлектрических свойств пленочных образцов поли[NiSalen] вне электролитной среды указывают на наличие в структуре широкого спектра релаксаторов, присутствие которых обусловлено, в частности, разрывом химических связей в полимере с образованием олигомеров и наличием ионов фонового электролита, присутствующих в исследуемом материале. Характер дисперсии частотной зависимости удельной проводимости металлополимерной структуры указывает на возможность реализации в ней механизма прыжкового переноса заряда между редокс-центрами полимера. Для пленочных образцов поли[NiSalen], поляризованных путем наложения электрического смещения на низких частотах измерительного поля, характерна ярко выраженная температурно-частотная дисперсия диэлектрических параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семеновская Т.В., Шагисултанова Г.А. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 4. С. 456.
2. Шагисултанова Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1991. Т. 3. С. 300.
3. Тимонов А.М., Васильева С.В. // Соросовский образоват. журн. 2000. Т. 6. № 3. С. 33.
4. Шагисултанова Г.А., Шукарев А.В., Семеновская Т.В. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 6. № 991. С. 1560.
5. Avanesyan V., Bordovskii V., Puchkov M., Shagisultanova G., Vovk G. Mater. 9 Int. Conf. on Dielectric and Related Phenomena. Poznan, Poland, 2006.
6. Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 11. С. 2088.
7. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.

8. Юре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 33. № 7. С. 835.
9. Бунаков А.А. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Уфа: Ин-т физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 2006.
10. Драчев А.И., Бубман С.Э., Разумовская И.В. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 5. С. 951.
11. Мячина Г.Ф. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 2004.
12. Аванесян В.Т., Пучков М.Ю. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 15. № 33. С. 34.

Electrophysical Properties of Polymers Based on Ni(II) Complexes

V. T. Avanesyan, G. V. Vovk, M. Yu. Puchkov, and G. A. Shagisultanova

*Russian State Pedagogical University,
nab. Reki Moiki 48, St. Petersburg, 191186 Russia
e-mail: avanesyan@mail.ru; puchkovm@mail.ru*

Abstract—Thin-layer organometallic films synthesized from the monomer [NiSalen] have been studied. The presence of the oxidized and reduced forms of a redox polymer has been established by cyclic voltammetry and electronic absorption spectroscopy. The temperature–frequency dispersion of dielectric characteristics has been discovered, and the possible mechanisms of relaxation polarization in poly[NiSalen] on solid supports have been considered. Based on the temperature–frequency dependences of conductivity, the energy of the thermal activation of electrical conductivity is determined. The feasibility of the hopping mechanism of charge transfer in the polymer under study is discussed.

УДК 541.64:539.2

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР–РАСТВОРИТЕЛЬ

© 2008 г. А. К. Дадиванян*, А. Е. Грищенко**, Н. В. Цветков**, Е. И. Рюмцев**

*Московский государственный областной университет 105005 Москва, ул. Радио, 10-а

**Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 9

Обзор содержит результаты исследований ближнего ориентационного порядка в растворах полимеров поляризационно-оптическими, электрооптическими и спектроскопическими методами. Описано влияние ближнего ориентационного порядка на динамическое двойное лучепреломление, фотоупругость, двойное лучепреломление в электрическом поле, ИК-спектры поглощения и поляризацию флуоресценции систем полимер–растворитель. Рассматривается проблема учета внутреннего поля в оптических и электрооптических экспериментах. Приведены результаты изучения влияния свойств полимера и растворителя на величины, характеризующие ближний ориентационный порядок в полимерных растворах.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современной физики полимеров является установление связи между строением макромолекул и свойствами полимеров. Ранее считалось, что растворы полимеров представляют собой бесструктурный континуум, однако при исследовании анизотропии оптической поляризуемости макромолекул методом ДЛП в потоке было установлено, что в них существует ближний ориентационный порядок – корреляция ориентаций полимерных цепей и молекул растворителя, который существенно влияет на оптическое поведение макромолекул [1, 2]. Хотя континуальные представления о растворах полимеров позволяют описать некоторые их свойства [3–5], с его помощью нельзя объяснить многие экспериментальные факты.

Ориентационный порядок в растворах полимеров можно исследовать методами динамического ДЛП [4], фотоупругости [4, 5] и электрического ДЛП [5, 6], которое позволяет выявить влияние корреляции ориентаций не только на анизотропию оптической поляризуемости, но и на дипольный момент макромолекулы.

Влияние ближнего ориентационного порядка на поляризацию поглощения и излучения может быть изучено также методами линейного ИК-дихроизма и поляризованной флуоресценции.

В настоящем обзоре представлены результаты исследований методами динамического ДЛП, фотоупругости, электрооптики, линейного ИК-дихроизма и поляризованной флуоресценции ориентационного порядка молекул растворителя относительно цепных молекул. Анализируются вопросы влияния свойств среды на экспериментально наблюдаемые характеристики макромолекулярных цепей в растворе.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ

*Ближний ориентационный порядок
в растворах полимеров*

Идея о существовании ближнего ориентационного порядка в растворах полимеров возникла при изучении оптической анизотропии макромолекул в различных растворителях. Еще в 30-е годы XX века методами ДЛП в электрическом поле и рассеяния света было показано, что значения анизотропии оптической поляризуемости молекул, определяемой формулой

$$\delta^2 = \frac{1}{2} \{ (\alpha_{11} - \alpha_{22})^2 + (\alpha_{22} - \alpha_{33})^2 + (\alpha_{33} - \alpha_{11})^2 \} \quad (1)$$

(α_{11} , α_{22} и α_{33} – диагональные компоненты тензора поляризуемости молекул в произвольной системе координат), в жидкой и газовой фазах различаются [7]. Для объяснения полученных данных была ис-

E-mail: dadivank@mail.ru (Дадиванян Артем Константинович).

пользована предложенная Френкелем [8] гипотеза о существовании в жидкостях ближнего ориентационного порядка – корреляции ориентации молекул. Эта гипотеза была подтверждена также исследованием зависимости степени деполяризации рассеянного жидкостями света и их ДЛП в электрическом поле от температуры, показавшими, что с повышением температуры величина анизотропии оптической поляризуемости молекул в жидкой фазе стремится к значениям, полученным в газовой фазе [9, 10].

На основе гипотезы о ближнем ориентационном и координационном порядках в конце 40-х годов XX века Ансельмом была построена теория деполяризации рассеяния света и электрического ДДП в неполярных жидкостях [11]. Эффективное электрическое поле, которое ориентирует молекулы жидкости, автор этой теории рассчитал по Онзагеру [12]. Для описания ориентирующего взаимодействия молекул Ансельм ввел функцию корреляции ориентации и положений молекул, которая является обобщением введенной ранее Debye и Menke [13], а также Prins и Zernike [14] функции корреляции. Функция корреляции $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega})$ зависит от расстояния между центрами инерции двух молекул и углов Эйлера $r, \vartheta, \varphi, \psi$, задающих ориентацию одной молекулы относительно другой. В выражения, полученные для коэффициента деполяризации и постоянной Керра, входит величина

$$J = \iint_{\Omega V} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega}) \cos^2 \vartheta d\Omega dV, \quad (2)$$

где $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega})$ – функция корреляции, ϑ – угол между осями симметрии двух молекул, V – объем системы.

Тот факт, что и в постоянную Керра, и в коэффициент деполяризации входит один и тот же параметр J , позволил автору [11] оценить этот параметр из измерений одной из указанных величин и вычислить вторую. Таким образом, теория Ансельма дает информацию о взаимной ориентации молекул в неполярной жидкости.

О корреляции ориентации молекул в растворах как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений до начала 60-х годов XX века не было сделано какого-либо заключения. В частности, в растворах полимеров растворитель

обычно рассматривался как непрерывная среда, и для его характеристики пользовались только величинами, описывающими его макроскопические свойства. Так, при растворении полимеров рассматривались энтропия и энтальпия смешения, при исследовании электрических свойств – диэлектрическая проницаемость среды, при изучении анизотропной поляризации макромолекул – показатель преломления полимера и растворителя и т.д. [1, 3–5, 15, 16].

Ближний ориентационный порядок в растворах полимеров был обнаружен при исследовании оптической анизотропии макромолекул в разных растворителях [1, 2].

Теория оптической анизотропии макромолекул развита в ряде работ для различных моделей [4]. Величина оптической анизотропии может быть определена из данных динамического ДЛП и вискозиметрии растворов полимеров или фотоупругости полимеров в высокоэластическом состоянии:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta n}{g \eta_0 c} \right) = [n] = [n]_i + [n]_f + [n]_{fs}, \quad (3)$$

при использовании модели свободносочлененной цепи

$$[n]_i = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} [\eta]_0 (\alpha_1 - \alpha_2)$$

$$[n]_f = \frac{M(n_k^2 - n_s^2)^2}{120\pi\rho^2 RT n_s^3} f(P)$$

$$[n]_{fs} = \frac{(n_s^2 + 2)(n_k^2 - n_s^2)^2}{180\pi RT n_s^3 \rho} [\eta]_0 M_g S (L_2 - L_1)_s.$$

Здесь Δn – ДЛП раствора при градиенте скорости

g , $[\eta]_0 = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ – характеристическая вязкость

раствора, M_g – молекулярная масса мономерного звена, M – молекулярная масса полимера, ρ – плотность полимера, S – число мономерных звеньев в сегменте, $f(P)$ и $(L_2 - L_1)_s$ – функции осевого отношения эллипсоидов вращения, которыми аппроксимируются макромолекула и

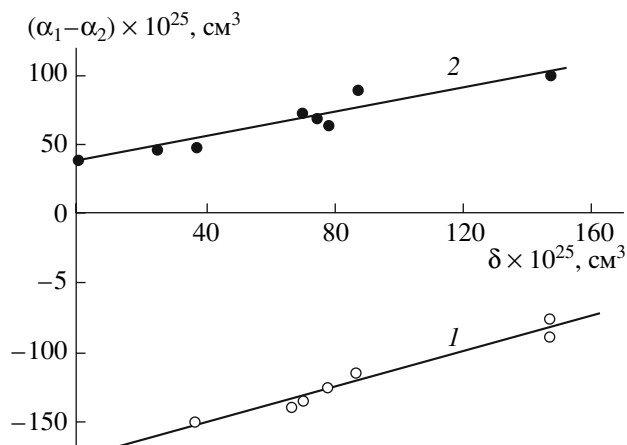


Рис. 1. Зависимость экспериментального значения сегментной оптической анизотропии ПС (1) и ПХП (2) от анизотропии оптической поляризуемости молекул растворителя.

сегмент, η и η_0 – вязкости раствора и растворителя, c – концентрация полимера.

Для модели свободносочлененной цепи величина $\alpha_1 = \alpha_{11}$, $\alpha_2 = (\alpha_{22} + \alpha_{33})/2$, где α_{11} , α_{22} , α_{33} – диагональные компоненты тензора поляризуемости сегмента (ось 1 направлена вдоль сегмента).

В случае, когда показатели преломления полимера и растворителя близки, можно пренебречь эффектом формы и определить оптическую анизотропию непосредственно из данных по ДЛП и вязкости растворов полимеров по соотношению [17]

$$\Delta n = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n} g(\eta - \eta_0)(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (4)$$

справедливость которого была установлена экспериментально при исследовании оптической анизотропии макромолекул в широкой области концентраций [18].

Из изложенного следует, что при равенстве показателей преломления полимера и растворителя величина оптической анизотропии макромолекул, измеренная в различных растворителях, должна быть одинаковой. Однако исследования, проведенные Фрисман с сотрудниками [19, 20] и Гармоновой [21], показали, что значения измеряемой оптической анизотропии макромолекул в разных растворителях могут существенно различаться. В работах [19, 20], в которых был исследован ПВА, наблюдаемый эффект был объяснен

как результат различия заторможенности вращения боковой эфирной группы, вызванной взаимодействием полимер–растворитель, а в работе [21] различие в анизотропии оптической поляризуемости ПЭ было связано с изменением конформации цепи главных валентностей макромолекулы. Детальные исследования оптической анизотропии макромолекул и ДЛП в различных системах полимер – низкомолекулярное соединение были проведены в работах [1, 21–32]. Были исследованы как макромолекулы, не имеющие анизотропных боковых групп (полихлоропрен-1,4 (ПХП), полибутадиен-1,4-*цис*, полиизопрен-1,4-*цис*–натуральный каучук, полиизопрен-1,4-*транс*–гуттаперча, ПВХ), так и макромолекулы с анизотропными боковыми группами (ПС, поли- α -метилстирол, поли-*n*-хлорстирол, поли-2,5-дихлорстирол, поли-3,4-дихлорстирол, поли-2,5-диметилстирол, ПВА, поливинилпропионат, поливинилбутират).

Зависимости оптической анизотропии ПС и ПХП от анизотропии оптической поляризуемости растворителя δ приведены на рис. 1. Значения $\alpha_1 - \alpha_2$ макромолекул в разных растворителях приведены в табл. 1. Видно, что и в случае макромолекул, не обладающих оптически анизотропными боковыми группами, величина сегментной оптической анизотропии в ароматических растворителях оказывается существенно выше, чем при использовании неароматических растворителей. Поэтому авторы работ [1, 24, 26] заключили, что объяснение влияния растворителя на оптическую анизотропию макромолекул, основанное только на рассмотрении конформационных изменений боковых групп полимерных цепей, вряд ли справедливо.

Попытки объяснить различие значений анизотропии оптической поляризуемости макромолекул с помощью гипотезы о конформационных изменениях цепи главных валентностей [21] тоже оказались безуспешными. Действительно, сегментную оптическую анизотропию можно представить в виде

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S(a_{\parallel} - a_{\perp}), \quad (5)$$

где a_{\parallel} и a_{\perp} – разность поляризуемостей мономерного звена в направлениях, параллельном и перпендикулярном цепи главных валентностей звена, S – число мономерных звеньев в сегменте.

Таблица 1. Оптическая анизотропия макромолекул и величины, характеризующие ближний ориентационный порядок в системах полимер–растворитель

Полимер	Растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	Z_s^*	Z_0	$\overline{\cos^2 \vartheta}$	$\overline{\cos^2 \vartheta_m}$
ПХП	Тетрахлорметан	39	–	9 ± 2	–	–
	Дихлорэтан	46	–	9 ± 2	–	–
	Тетрахлорэтилен	49	–	9 ± 2	0.31	–
	Бромбензол	65	11	9 ± 2	0.31	0.31
	Толуол	70	10	9 ± 2	0.30	0.28
	Хлорбензол	73	10	9 ± 2	0.30	–
	<i>n</i> -Ксилол	91	11	9 ± 2	0.28	0.26
	α -Метилнафталин	102	9	8 ± 2	0.30	–
	α -Бромнафталин	117	10	8 ± 2	0.30	–
Полиизопрен-1,4- <i>цис</i>	Тетрахлорметан	46	–	9 ± 2	–	–
	Бензол	52	–	9 ± 2	0.33	–
	Толуол	52	–	9 ± 2	0.33	–
	Хлорбензол	53	–	9 ± 2	0.33	–
	Тетрахлорэтилен	54	–	9 ± 2	0.32	–
	<i>m</i> -Ксилол	57	–	9 ± 2	0.32	–
	<i>n</i> -Ксилол	73	–	9 ± 2	0.31	–
Полиизопрен-1,4- <i>транс</i>	Тетрахлорметан	66	–	9 ± 2	–	–
	Бензол	80	–	9 ± 2	0.31	–
Полибутадиен-1,4- <i>цис</i>	Тетрахлорметан	61	–	9 ± 2	–	–
	Бензол	68	–	9 ± 2	0.33	–
	<i>n</i> -Ксилол	104	–	9 ± 2	0.30	–
ПС	Бромформ	–150	–	15 ± 3	–	–
	α -Метилнафталин	–86	–	15 ± 3	0.31	–
	α -Бромнафталин	–74	–	15 ± 3	0.31	–
Поли- α -метилстирол	Бромформ	–150	–	15 ± 3	–	–
	α -Бромнафталин	–92	–	15 ± 3	0.32	–
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	Бромформ	–250	–	15 ± 3	–	–
	α -Бромнафталин	–110	–	15 ± 3	0.29	–
	α -Метилнафталин	–79	–	15 ± 3	0.28	–
Поли-3,4-дихлорстирол	Бромформ	–248	–	15 ± 3	–	–
	α -Бромнафталин	–170	–	15 ± 3	0.31	–
Поли-2,5-дихлорстирол	Бромформ	–245	–	15 ± 3	–	–
	α -Бромнафталин	–140	–	15 ± 3	0.30	–
Поли-2,5-диметилстирол	Бромформ	–171	–	15 ± 3	–	–
	α -Бромнафталин	–106	–	15 ± 3	–	–
ПВА	Дихлорэтан	–39	–	18 ± 3	–	–
	Хлороформ	–24	–	18 ± 3	–	–
	Циклогексанон	–23	–	18 ± 3	–	–
	Тетрахлорметан	–16	–	18 ± 3	–	–
	<i>o</i> -Ксилол	+2	–	18 ± 3	0.32	–
	Бензол	+4	25	18 ± 3	0.29	–
	Толуол	+10	20	18 ± 3	0.28	–
	Хлорбензол	+14	–	18 ± 3	0.32	–
	α -Бромнафталин	+76	–	15 ± 3	0.31	–

Таблица 1. Окончание

Полимер	Растворитель	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25} \text{ см}^3$	Z_s^*	Z_0	$\overline{\cos^2 \vartheta}$	$\overline{\cos^2 \vartheta}_m$
ПВХ	Циклогексанон	10	–	6 ± 1	–	–
	Дибутилфталат	115	5	6 ± 1	0.13	0.13
	Нитробензол	160	5	6 ± 1	0.17	0.15
Поливинилпропионат	Хлороформ	–40	–	20 ± 4	–	–
	Тетрахлорметан	–31	–	20 ± 4	–	–
	Бензол	–4	–	20 ± 4	0.32	–
	Толуол	+1	–	20 ± 4	0.32	–
Поливинилбутират	Хлороформ	–48	–	20 ± 4	–	–
	Тетрахлорметан	–36	–	20 ± 4	–	–
	Бензол	–8	–	20 ± 4	0.32	–

Если предположить, что наблюдаемый эффект связан с величиной S , то надо допустить, что, например, длина статистического сегмента ПХП (табл. 1) в разных растворителях различается в 3 раза. В то же время известно, что в случае гибкоцепных макромолекул длина сегмента меняется не более чем на 20% [33]. Расчеты показали, что связанное с этим эффектом изменение величины $\alpha_1 - \alpha_2$ не может быть больше 30%, что на порядок меньше наблюдаемого на опыте [24].

Ароматические растворители обладают большими значениями анизотропии поляризуемости, поэтому в работе [24] была исследована зависимость наблюдаемой оптической анизотропии макромолекул от анизотропии оптической поляризуемости молекул растворителя δ . Такая зависимость для ряда макромолекул приведена на рис. 1. Как видно, величина измеряемой оптической анизотропии молекул исследованных полимеров растет с увеличением анизотропии поляризуемости молекул растворителя. Аналогичные результаты были получены позднее для других полимеров Munk [25] и Stein с соавторами [28]. Следует отметить, что в работе Munk анизотропия молекул растворителя характеризовалась величиной $\Delta n/g\eta_0$, а в работе Stein, в которой оптическая анизотропия определялась методом фотоупругости, величиной

$$b_1 - b_2 = b_{xx} - [(b_{yy} + b_{zz})/2] \quad (6)$$

(b_{xx} , b_{yy} , b_{zz} – главные поляризуемости молекулы растворителя, причем b_{zz} – наибольшая поляризуемость).

При аппроксимации поляризуемости аксиально симметричным эллипсоидом правильнее принять за ее продольное значение компоненту, наиболее отличающуюся от других, а за поперечное – среднее значение двух других компонент. Что касается величины $\Delta n/g\eta_0$, то в нее входит фактор J , определяемый соотношением (2), который не поддается оценке. Тем не менее, величины $b_1 - b_2$ и $\Delta n/g\eta_0$, за некоторыми исключениями, правильно характеризуют анизотропию молекул, и их использование в большинстве случаев не приводит к большим ошибкам.

Увеличение измеряемой оптической анизотропии макромолекул с ростом анизотропии оптической поляризуемости молекул растворителя свидетельствует о том, что последняя играет существенную роль в наблюдаемом эффекте. При этом имеются два альтернативных объяснения. Согласно первому, из-за анизотропии внутреннего поля, возникающей в результате анизотропии поляризуемости молекул растворителя, происходит изменение поляризуемости химических связей, вследствие чего значения $a_1 - a_2$, измеряемые в разных растворителях, могут различаться. Второе объяснение [1] основано на учете анизотропии поляризуемости, которую вносят в наблюдаемую величину оптически анизотропные молекулы растворителя, ориентированные относительно полимерной цепи. Вывод о правильности того или иного подхода может быть сделан на основании исследования макромолекул, значения оптической анизотропии которых существенно различаются.

В работе [24] были изучены ПС, поли-*p*-хлорстирол, поли- α -метилстирол, поли-2,5-дихлорстирол, поли-3,4-дихлорстирол, поли-2,5-диметилстирол и ПВА в изотропных (или малоанизотропных) и анизотропных растворителях.

На рис. 2 приведена зависимость разности значений $\alpha_1 - \alpha_2$ в анизотропном и изотропном растворителях от сегментной оптической анизотропии в изотропном растворителе. В качестве анизотропного растворителя взяты α -бромнафталин и α -метилнафталин, значения анизотропии оптической поляризуемости молекул которых равны 150×10^{-25} см [3], а в качестве изотропного – бромформ. Следует отметить, что хотя бромформ на самом деле не является изотропным, анизотропия оптической поляризуемости его молекул примерно на порядок меньше, чем молекул α -бромнафталина и α -метилнафталина, поэтому бромформ практически можно считать оптически изотропным растворителем. Как видно на рис. 2, разность значений оптической анизотропии макромолекул в анизотропном и изотропном растворителях практически не зависит от их собственной анизотропии. Авторы [24] считают, что такое поведение анизотропии оптической поляризуемости макромолекул нельзя объяснить с помощью гипотезы об изменении поляризуемости макромолекул.

Из приведенных механизмов влияния растворителя на анизотропию оптической поляризуемости макромолекул не противоречит экспериментальным данным только гипотеза о ближнем ориентационном порядке в растворах полимеров.

Зависимость энергии межмолекулярных взаимодействий от взаимного положения полимерной цепи и окружающих ее молекул растворителя должна привести к ориентации последних относительно макромолекулярной цепи, т.е. к образованию в растворах полимеров ближнего ориентационного порядка. При этом если молекулы растворителя являются оптически анизотропными, они должны внести вклад в наблюдаемую оптическую анизотропию макромолекул. Тогда определяемая экспериментально величина $\alpha_1 - \alpha_2$ должна содержать два члена [1]:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)_s. \quad (7)$$

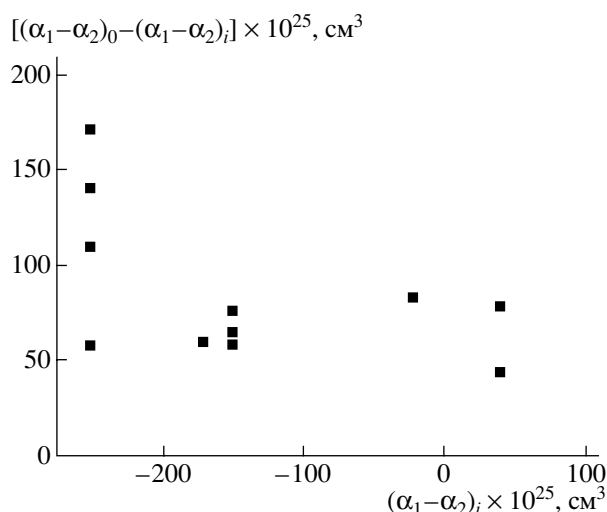


Рис. 2. Зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_0 - (\alpha_1 - \alpha_2)_i$ от оптической анизотропии макромолекул, измеренной в изотропном растворителе.

Здесь $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ – истинная анизотропия оптической поляризуемости сегмента, $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ – разность поляризуемостей, вносимая в измеряемую величину молекулами растворителя, ориентированными относительно макромолекулярной цепи.

Величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ определяется анизотропией оптической поляризуемости молекул растворителя, степенью их ориентации относительно полимерной цепи и числом ориентированных молекул, приходящихся на сегмент. Ясно, что истинная величина сегментной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ может быть определена непосредственно из опыта только при использовании оптически изотропного растворителя. Поэтому значение $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$, полученное, например, в тетрахлорметане, будет истинной сегментной анизотропией, определяемой структурой макромолекулы, а разность значений $\alpha_1 - \alpha_2$ в анизотропном растворителе и тетрахлорметане является избыточной анизотропией $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, обусловленной корреляцией ориентации полимерной цепи и молекул растворителя.

Избыточную анизотропию можно выразить через компоненты тензора поляризуемости молекулы растворителя, степень ориентации молекул растворителя относительно макромолекулярной цепи и число ориентированных молекул, приходящихся на сегмент. Компоненты тензора поля-

ризуемости молекулы в системе X, Y, Z , связанной с полимерной цепью, можно найти из соотношения

$$b_{\sigma\tau} = (\beta_1 - \beta_2) \cos(1\sigma) \cos(1\tau) + \beta_2 \delta_{\sigma\tau}, \quad (8)$$

где β_1 и β_2 – диагональные компоненты аксиально симметричного тензора поляризуемости молекулы растворителя в системе координат, связанной с молекулой; $\delta_{\sigma\tau}$ – компоненты тензора поляризуемости молекулы в системе, связанной с полимерной цепью; (1σ) и (1τ) – углы между осью 1 и осями σ и τ ; $\delta_{\sigma\tau}$ – символ Кронекера: $\delta_{\sigma\tau} = 1$ при $\sigma = \tau$ и $\delta_{\sigma\tau} = 0$ при $\sigma \neq \tau$; $\sigma, \tau = X, Y, Z$.

Для разности поляризуемостей, вносимой одной молекулой растворителя, после усреднения по углам получено выражение

$$\overline{b_{\parallel} - b_{\perp}} = \frac{3}{2}(\beta_1 - \beta_2) \left(\overline{\cos^2 \vartheta} - \frac{1}{3} \right) \quad (9)$$

(ϑ – угол между полимерной цепью и осью симметрии молекулы растворителя).

Если относительно сегмента ориентируется Z молекул растворителя, то величина избыточной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ будет равна

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_s = \frac{3Z}{2}(\beta_1 - \beta_2) \left(\overline{\cos^2 \vartheta} - \frac{1}{3} \right). \quad (10)$$

В случае, когда молекулы растворителя оптически изотропны ($\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$), величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s = 0$, и $(\alpha_1 - \alpha_2)$ принимает значение, равное истинной сегментной анизотропии.

Следует отметить, что хотя выражение (10) получено для молекул с аксиально симметричными эллипсоидами поляризуемости, его можно использовать в случае молекул всех ароматических соединений, так как поляризуемость в этом случае можно аппроксимировать аксиально симметричным эллипсоидом.

Соотношения (7) и (10) позволяют определить избыточную оптическую анизотропию, вносимую в сегментную анизотропию ориентированными молекулами растворителя. Кроме того, они позволяют также оценить степень ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи, если известны число ориентированных относительно сегмента молекул, анизотропия их

поляризуемости и избыточная анизотропия, вносимая растворителем.

Для определения величины Z Дадиванян с соавторами исследовали зависимость сегментной оптической анизотропии макромолекул в анизотропных и изотропных растворителях от концентрации полимера [29–32]. Концентрацию полимера меняли в весьма широких пределах – от разбавленных растворов до систем, не содержащих растворителя. Так как при концентрации полимера выше 10–20% метод динамического ДЛП невозможно использовать, в области высоких концентраций полимера оптическую анизотропию определяли методом фотоупругости.

Ближний ориентационный порядок в полимерных гелях

Величина оптической анизотропии статистического сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$ ветвей набухшей молекулярной полимерной сетки может быть определена из исследований двойного лучепреломления Δn полимерных гелей при приложении к ним растягивающего напряжения σ [34]:

$$\Delta n = BN_c(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{R^2}{R_0^2} (\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (11)$$

где $N_c = \Phi Na^3$ – число ветвей в единице объема набухшей сетки, λ – степень растяжения образца, N – число сегментов в ветви сетки.

С учетом того, что механическое напряжение определяется соотношением

$$\sigma = N_c k T \frac{R^2}{R_0^2} (\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (12)$$

можно получить общее выражение для коэффициента фотоупругости $\Delta n/\sigma$ с учетом ориентационных эффектов

$$\frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (13)$$

Здесь \bar{n} – показатель преломления полимерного геля, $\alpha_1 - \alpha_2$ определяется формулой (5).

В работах Дадиваняна с соавторами [29–32] была исследована фотоупругость образцов ПХП, набухших в тетрахлорметане, бромформе,

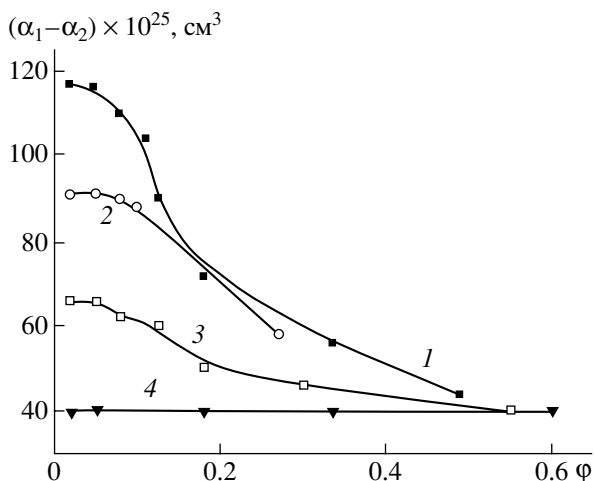


Рис. 3. Зависимость сегментной оптической анизотропии ПХП от объемной доли полимера в *n*-ксилоле (1), α-бромнафталине (2), бромбензоле (3) и тетрахлорметане (4).

α-бромнафталине, α-метилнафталине, толуоле, бромбензоле и *n*-ксилоле, а также образцов ПВХ, набухших в циклогексаноне, нитробензоле, дибутилфталате, и других систем полимер–растворитель.

В концентрированных растворах и гелях полимеров макромолекулярные клубки перекрываются, и эффектом формы (соотношение (3)) можно пренебречь. В связи с тем, что показатели преломления полимера и растворителя в исследованных системах близки, эффект микроформы пренебрежимо мал, однако во всех случаях обусловленная им оптическая анизотропия вычиталась из наблюдаемой величины, и рассматривалась только собственная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$.

Зависимость измеряемой оптической анизотропии ПХП от объемной доли полимера ϕ приведена на рис. 3. Полученный результат свидетельствует о сильной концентрационной зависимости сегментной анизотропии ПХП в оптически анизотропных растворителях и отсутствии такой зависимости в тетрахлорметане, поляризуемость молекул которого практически изотропна. Аналогичные зависимости были получены и для других полимеров. Такое поведение зависимости $\alpha_1 - \alpha_2$ от концентрации позволило авторам связать ее с ближним ориентационным порядком. Действительно, поскольку анизотропия поляризуемости молекул тетрахлорметана равна нулю, а бромформа и циклогексанона сравнительно мала, и

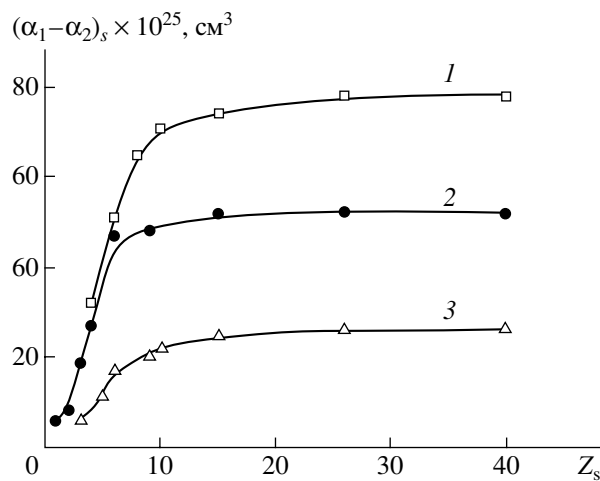


Рис. 4. Зависимость избыточной анизотропии от числа молекул растворителя, приходящихся на сегмент Z_s в системах ПХП–α-бромнафталин (1), ПХП–*n*-ксилол (2), ПХП–бромбензол (3).

форма молекул этих растворителей близка к сферической, избыточная анизотропия, вносимая ими, незначительна, и значение разности поляризуемостей, полученное при использовании указанных растворителей может быть принято за истинную сегментную анизотропию.

Истинная анизотропия макромолекул $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ не зависит от природы растворителя и концентрации полимера в системе. Поэтому естественно считать, что зависимость наблюдаемой величины оптической анизотропии макромолекул обусловлена изменением избыточной анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, вносимой анизотропным растворителем. Для установления характера зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ от концентрации полимера авторы рассмотрели зависимость избыточной анизотропии от числа молекул растворителя, приходящихся на сегмент Z_s . Величину Z_s можно выразить через объемную долю полимера ϕ :

$$Z_s = \frac{(1 - \phi)\rho_s M_0}{\phi\rho_0 M_s} \quad (14)$$

(M_0 и M_s – молекулярная масса сегмента и растворителя, ρ_0 и ρ_s – плотность полимера и растворителя).

Зависимость избыточной анизотропии от Z_s представлена на рис. 4. Как видно, величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ сначала растет с увеличением Z_s , а затем достигает насыщения при определенных значениях Z_s .

Предельная величина Z_s (Z_s^*) равна максимальному числу молекул растворителя, которые могут ориентироваться относительно сегмента (табл. 1). Там же приведены данные о числе молекул растворителя Z_0 , которые могут заполнить первый монослой вокруг сегмента. Величины Z_0 получены при рассмотрении молекулярных моделей. Сравнение Z_s^* и Z_0 показывает, что их значения близки. Иными словами, относительно сегмента макромолекулы могут ориентироваться практически только молекулы растворителя, заполняющие первый монослой вокруг полимерных цепей, т.е. находящиеся в непосредственном контакте с макромолекулярными цепями.

Исследование ЖК-фазы растворов полимеров [35] и набухших полимеров [36] методом ЯМР также показало, что относительно полимерных цепей могут ориентироваться молекулы растворителя, находящиеся в окружающем цепи первом монослое. При исследовании избирательной сорбции методом светорассеяния было установлено, что число сорбируемых цепью молекул растворителя также не превосходит число молекул, которые могут поместиться в первом монослое относительно макромолекулы [37, 38].

Значения $\overline{\cos^2 \vartheta}$ для растворов ПХП, ПВХ и ПВА, определенные с использованием значений Z_s^* , приведены в табл. 1.

В случае растворов ПБ, полиизопренов, ПВХ, ПВА, концентрационные зависимости оптической анизотропии которых детально не исследовались в широкой области концентраций, в качестве Z_0 было взято число молекул, заполняющих первый монослой вокруг сегмента, и по этим значениям и величинам оптической анизотропии в разбавленных растворах определяли величину $\overline{\cos^2 \vartheta}$ [32]. Значения Z_0 и $\overline{\cos^2 \vartheta}$ для этих полимеров в ряде растворителей также приведены в табл. 1. Как видно, средние значения функции ориентации $\overline{\cos^2 \vartheta} - 1/3$ достаточно малы, что свидетельствует о весьма малой степени ориентации молекул растворителя относительно макромолекул. Величина функции ориентации может меняться в пределах $-0.5 \dots +1.0$, обращаясь в нуль при равномерном распределении молекул по на-

правлениям. Различие значений $\overline{\cos^2 \vartheta}$ для разных систем является следствием неодинакового строения макромолекул и молекул растворителя и энергии межмолекулярных взаимодействий в разных системах.

Малые значения фактора ориентации позволили объяснить и факт близости величин анизотропии поляризуемости малых молекул, измеренных в растворах и в газовой фазе [7]. В растворах полимеров различие значений оптической анизотропии макромолекул при использовании разных растворителей существенно, так как относительно жесткого участка макромолекулы может ориентироваться значительно большее число молекул растворителя, чем относительно одной малой молекулы. Как известно, длина статистического сегмента в несколько раз больше размеров малых молекул, поэтому число молекул растворителя в первом монослое вокруг статистического сегмента в несколько раз больше, чем в монослое вокруг малой молекулы.

Следует отметить, что исследования, проведенные методом линейного ИК-дихроизма, дали значения $\overline{\cos^2 \vartheta} - 1/3$, близкие к полученным из исследований оптической анизотропии, что следует из табл. 1. Это позволяет утверждать, что различие значений оптической анизотропии в разных растворителях обусловлено именно корреляцией ориентаций молекул растворителя и полимерных цепей.

ДЛП в полимерных гелях было детально исследовано в работах Грищенко с соавторами [39–43].

Изучение роли ориентационных взаимодействий в оптическом поведении полимерных гелей затрудняется эффектом формы, проявляющимся, когда показатели преломления сухого полимера n_k и растворителя (пластификатора) n_s отличаются. В этом случае оптическая анизотропия недеформированной ветви молекулярной сетки $\gamma_1 - \gamma_2$ складывается из трех слагаемых [4, 5]: оптической сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$, анизотропии макроформы $(\gamma_1 - \gamma_2)_f$ и анизотропии микроформы $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} [(\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}] + (\gamma_1 - \gamma_2)_f. \quad (15)$$

Анализ результатов исследований эффекта формы показывает, что в области больших концентраций $c > 1/[\eta]$ ($[\eta]$ – характеристическая вязкость) оптической анизотропией макроформы можно пренебречь, т.е. концентрационная зависимость оптической анизотропии $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ в набухших полимерах или гелях обусловлена двумя слагаемыми

$$(\alpha_1 - \alpha_2)^* = (\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}^* \quad (16)$$

На рис. 5 в качестве примера представлены концентрационные зависимости сегментной оптической анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ полигексилметакрилата в различных растворителях. Известно, что концентрационная зависимость анизотропии микроформы линейно зависит от относительной объемной концентрации ϕ полимера в геле [11, 40]

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}^* = (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}(1 - \phi). \quad (17)$$

Здесь $(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}$ – экстраполированное на нулевую концентрацию значение анизотропии микроформы.

Аппроксимация концентрационной зависимости анизотропии микроформы линейной функцией делает процедуру нахождения оптической сегментной анизотропии $\Delta\alpha$ чрезвычайно простой. Для этого необходимо применить линейную экстраполяцию концентрационных зависимостей $(\alpha_1 - \alpha_2)^*$ на $\phi = 1$. Воспользовавшись формулами (16) и (17), нетрудно получить

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \lim_{\phi \rightarrow 1} [(\alpha_1 - \alpha_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}(1 - \phi)]. \quad (18)$$

Значения $\alpha_1 - \alpha_2$ (рис. 5) полигексилметакрилата в различных растворителях приведены в табл. 2. Там же даны значения $\alpha_1 - \alpha_2$ для полиэтилакрилата, ПС, ПММА, полиметилакрилата в разных растворителях.

Результаты табл. 2 свидетельствуют о том, что сегментная анизотропия, определенная из данных по фотоупругости набухших полимеров, существенно зависит от растворителя (пластификатора). Величины $\alpha_1 - \alpha_2$, измеренные в растворителях с большой анизотропией поляризуемости молекул, оказываются, как и в разбавленных растворах, как правило, более положительными, чем величины $\alpha_1 - \alpha_2$, измеренные в раствори-

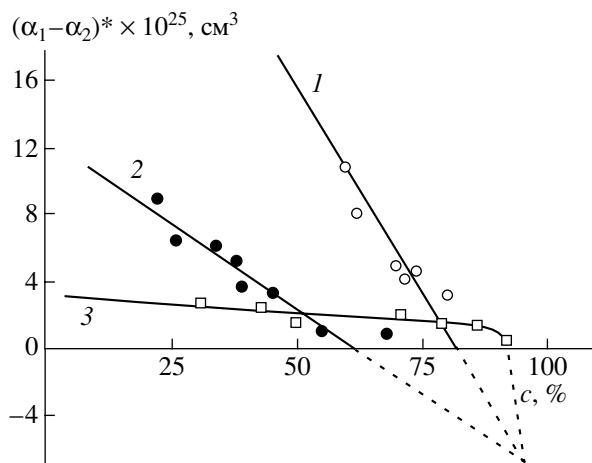


Рис. 5. Концентрационные зависимости эффективной анизотропии полигексилметакрилата в воде (1), этиловом спирте (2) и ДМФА (3).

телях с малой оптической анизотропией молекул. Значения оптической анизотропии молекул растворителя Δb_s в собственных осях были вычислены с использованием валентно-оптической схемы и табличных значений поляризуемостей химических связей и групп по формуле [44]

$$\Delta b_s = b_x - \frac{b_y + b_z}{2}, \quad (19)$$

где b_x – поляризуемость молекулы растворителя вдоль оси наибольшей вытянутости, b_y и b_z – поляризуемость в двух перпендикулярных направлениях.

Полученные таким образом значения Δb_s молекул растворителей представлены в табл. 2. Во всех рассмотренных случаях под значением поляризуемости b_x подразумевается поляризуемость в направлении максимальной вытянутости молекулы, а b_y и b_z соответствуют поляризуемости молекулы в перпендикулярных направлениях.

Видно, что с ростом оптической анизотропии молекул растворителя наблюдается повышение положительного значения экспериментально определяемой величины сегментной анизотропии цепных молекул. При этом увеличение $\alpha_1 - \alpha_2$ не зависит от знака невозмущенного межмолекулярным взаимодействием значения собственной анизотропии макромолекул. Это приводит к тому, что абсолютные значения $\alpha_1 - \alpha_2$ транс-ПБ и цис-ПБ увеличиваются с ростом Δb_s , величины

Таблица 2. Полимер, растворитель, показатель преломления растворителя n_s , разность поляризуемостей молекул растворителя Δb_s , оптическая анизотропия сегмента $\Delta\alpha$ в условиях его межмолекулярных взаимодействий с молекулами растворителя

Полимер	Растворитель	n_s	$\Delta b_s \times 10^{25} \text{ см}^3$	$\Delta\alpha \times 10^{25} \text{ см}^3$
Полиэтилакрилат	Бромбензол	1.56	63.3	+10
	Бензол	1.50	29.6	+3
	ДМФА	1.43	13.0	-11
	Дибромэтан	1.63	15.0	-14
	Бромформ	1.60	19.5	-37
Полигексилметакрилат	Вода	1.33	3	-6
	Этанол	1.36	16	-6
	ДМФА	1.43	13	+1
ПММА	Бромформ	1.60	19.5	-9.0
	Дихлорэтан	1.45	12	-4.0
	Диоксан	1.46	2.7	-4.2
	Этилацетат	1.37	32.8	-9.0
	Бензол	1.50	29.6	+4.0
Полиметилакрилат	Бромбензол	1.56	63.3	+22.5
	Бромформ	1.60	19.5	-12.4
	Тетрахлорэтан	1.49	20	-12.4
	Бензол	1.50	29.6	+13.8
ПС	Амилацетат	1.40	62.1	-162
	Циклогексанон	1.45	22.4	-168
	Толуол	1.50	44	-150
	Тетрахлорэтан	1.49	20	-142
	Декалин	1.48	50	-150
	Бромформ	1.60	19.5	-165
	α -Хлорнафталин	1.63	11.5	-115
	Бромбензол	1.56	63.3	-120
	Тетрабромэтан	1.63	20	-140
	Дибромбензол	1.60	30	-150
	α -Бромнафталин	1.66	120	-110

$\alpha_1 - \alpha_2$ ПС уменьшаются по абсолютной величине, а изменение значения $\alpha_1 - \alpha_2$ полиэтилакрилата, полигексилметакрилата, ПММА и полиметилакрилата с ростом оптической анизотропии Δb_s молекул растворителя приводит даже к инверсии знака измеряемой сегментной оптической анизотропии.

Наблюдаемый разброс экспериментальных точек не является следствием экспериментальных ошибок. Он отражает то обстоятельство, что увеличение положительного значения сегментной анизотропии в модели, предлагаемой в работах [39–43], объясняется лишь одним механиз-

мом. Предполагается, что молекулы пластификатора (растворителя) ориентируются так, что оси, соответствующие их максимальным размерам, располагаются преимущественно параллельно относительно макромолекулярных цепей, внося тем самым вклад в экспериментально определяемую сегментную анизотропию. Эта модель не учитывает, в частности, диполь-дипольных взаимодействий, которые в некоторых случаях могут заметным образом изменить предполагаемый характер ориентации молекул растворителя относительно полимерных сегментов. Именно этим можно объяснить некоторые отклонения от общей зависимости экспериментальных значений

$\alpha_1 - \alpha_2$ ПС, измеренных в растворителях, содержащих химические связи, обладающие большими дипольными моментами (бромбензол, тетрахлорэтан и тетрабромэтан) – рис. 6. Кроме того, рассматриваемая модель предполагает, что число молекул, ориентирующихся относительно полимерных сегментов, не зависит от молекулярных особенностей растворителя.

Одной из причин зависимости экспериментального значения сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$, от растворителя является не всегда оправданное использование для ее оценки уравнения Куна–Трелоара (формула (13)). В указанной формуле множитель $((n^2 + 2)/3)^2$, учитывающий влияние внутреннего поля, получен в предположении беспорядочного расположения молекул в отсутствие внешнего поля. Это справедливо для газов, а также для жидкостей при условии слабого молекулярного взаимодействия. Однако такие представления не корректны в случае конденсированных систем, состоящих из анизометричных молекул, в частности полимерных цепей. В данном случае необходимо учитывать эффекты, связанные с ориентационным взаимодействием. Учет анизотропии внутреннего поля при определении оптической анизотропии цепных молекул методом ДЛП [45, 46] приводит к появлению по-

правочного множителя $h(n) = 1 - \frac{6n^2 - 1}{5n^2 + 2}$ в правой

части формулы (13), что может увеличить значение $\alpha_1 - \alpha_2$ в 1.3–1.8 раза по сравнению со значением, вычисленным по соотношению (13). Эти оценки соответствуют аналогичным оценкам, полученным и другими авторами, независимо от деталей их предположений о характере внутреннего поля [47]. Существенным здесь является то, что влияние внутреннего поля может изменить экспериментально определяемое значение сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ лишь по абсолютной величине. Экспериментальные зависимости в принципе не соответствуют этим выводам. С увеличением оптической анизотропии молекул растворителя Δb_s всегда растет положительное значение величины $\alpha_1 - \alpha_2$ независимо от знака собственной сегментной анизотропии (рис. 6). Наиболее важный аргумент, подчеркивающий невозможность объяснить зависимости $\alpha_1 - \alpha_2$ от Δb_s эффектами внутреннего поля, следует из анализа результатов опытов, представленных на

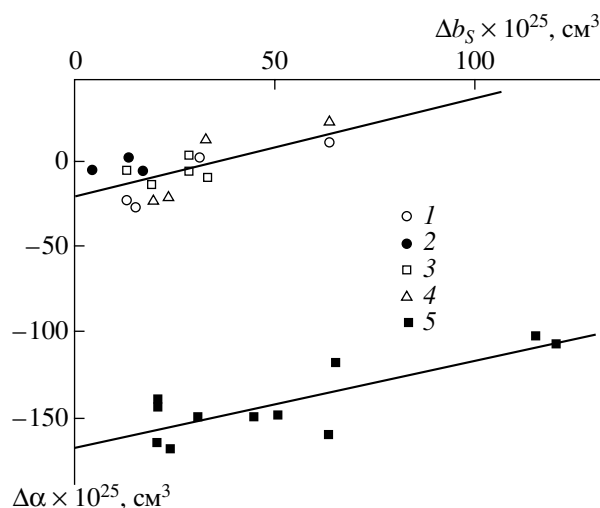


Рис. 6. Зависимость экспериментальных значений сегментной анизотропии полиэтилакрилата (1), полигексилметакрилата (2), ПММА (3), полиметилакрилата (4) и ПС (5) от величины оптической анизотропии молекул растворителя Δb_s (растворители приведены в табл. 2).

рис. 6. Видно, что для оптически изотропных полимеров наблюдается даже изменение знака измеряемого значения сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$ при замене изотропных молекул растворителя на анизотропные.

В первом приближении, как видно из рис. 6, зависимости $\alpha_1 - \alpha_2$ от Δb_s можно считать линейными. При этом наклоны этих зависимостей практически совпадают.

Влияние растворителя на оптические свойства гребнеобразных полимеров

Можно ожидать, что с увеличением длины боковых групп эффекты, обусловленные ориентацией молекул растворителя относительно основной цепи, будут компенсироваться эффектами, связанными с ориентацией молекул относительно боковых групп.

Рассмотрим теоретическую зависимость оптической анизотропии мономерного звена гребнеобразных полимеров от числа валентных связей z в боковой цепи. Известно, что вклад боковой ветви в анизотропию мономерного звена в осях основной цепи равен [48]

$$\Delta b_L = -\frac{1}{12} \Delta a_i v (1 - e^{-6z/v}). \quad (20)$$

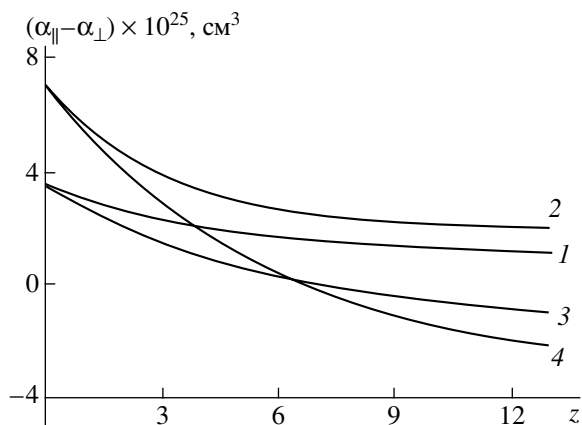


Рис. 7. Теоретические зависимости $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ от z . 1 – для изотропного растворителя ($v = 18 < v^*$); 2 – для анизотропного растворителя ($v = 18 < v^*$; $2\Delta a_s = 3.5 \times 10^{-31} \text{ м}^3$); 3 – для изотропного растворителя ($v = 36 > v^*$); 4 – для анизотропного растворителя ($v = 36 > v^*$; $2\Delta a_s = 3.5 \times 10^{-31} \text{ м}^3$).

Здесь Δa_i – вклад одной химической связи в оптическую анизотропию боковой цепи, v – число валентных связей в статистическом сегменте боковой ветви.

Обозначим оптическую анизотропию мономерного звена без боковой группы через Δb_0 . Тогда суммарную собственную анизотропию мономерного звена с учетом анизотропии боковой группы можно выразить так:

$$\begin{aligned} (a_{\parallel} - a_{\perp})_i &= \Delta b_0 + \Delta b_L = \\ &= \Delta b_0 - \frac{1}{12} \Delta a_i v (1 - e^{-6z/v}). \end{aligned} \quad (21)$$

Следует ожидать, что в гелях и растворах гребнеобразных полимеров ориентация молекул растворителя осуществляется относительно как основной цепи, так и боковых групп. Естественно, что ориентированные молекулы растворителя будут вносить вклад в экспериментально наблюдаемое значение оптической анизотропии, определяемое из исследований ДЛП в потоке или фотоупругости набухших полимеров.

Произведем оценку вклада молекул растворителя в оптическую анизотропию мономерного звена гребнеобразного полимера. Допустим, что вблизи каждой связи ориентируется δ молекул растворителя. Пусть главная оптическая ось молекулы растворителя образует угол ϑ с направлением основной цепи или боковой ветви. Тогда

вклад молекул растворителя, приходящийся на каждую связь, может быть выражен следующим образом [1, 25]:

$$\Delta a_s = F(\vartheta) \delta \Delta b_s = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \vartheta} - 1) \delta \Delta b_s, \quad (22)$$

где Δb_s – анизотропия молекулы растворителя в собственных осях. Очевидно, что суммарный вклад $a_{\parallel} - a_{\perp}$ молекул растворителя, ориентированных относительно основной и боковой цепей, в измеряемую оптическую анизотропию и ее зависимость от длины боковой цепи может быть выражен соотношением, аналогичным формуле (21):

$$(a_{\parallel} - a_{\perp})_s = 2\Delta a_{s0} - \frac{1}{12} \Delta a_{sb} v (1 - e^{-6z/v}), \quad (23)$$

где Δa_{s0} и Δa_{sb} – вклад молекул растворителя, приходящиеся на одну валентную связь основной и боковой цепи соответственно. Коэффициент перед первым слагаемым учитывает то обстоятельство, что число валентных связей, входящих в мономерное звено основной цепи, равно двум.

Таким образом, суммарное эффективное значение оптической анизотропии мономерного звена гребнеобразного полимера в геле или растворе равно

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = (a_{\parallel} - a_{\perp})_i + (a_{\parallel} - a_{\perp})_s. \quad (24)$$

На рис. 7 представлена теоретическая зависимость $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ от z в соответствии с формулой (24) с учетом соотношений (21) и (23). Кривые построены, исходя из предположения, что оптические анизотропии, приходящиеся на одну валентную связь основной и боковых цепей, равны и, кроме того, сольватационные способности связей не зависят от их месторасположения ($\Delta a_{s0} = \Delta a_{sb} = \Delta a_s$). Кривая 1 соответствует зависимостям $a_{\parallel} - a_{\perp}$ от z в изотропном растворителе, а кривая 2 – в анизотропном ($\Delta a_s = 1.75 \times 10^{-31} \text{ м}^3$). Кривые построены для случая, когда боковые цепи характеризуются малой термодинамической жесткостью ($v = 18$). Видно, что в этом случае анизотропный растворитель вносит положительный вклад в оптическую анизотропию мономерного звена при любых значениях z (кривая 2 лежит выше кривой 1).

Однако существует критическое значение v^* термодинамической жесткости боковых цепей, при превышении которого ситуация резко меня-

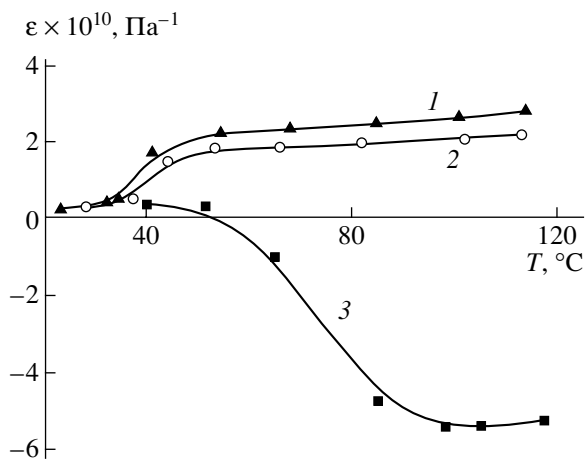
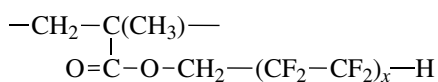


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициентов фотоупругости ПФМА-2 (1), ПФМА-3 (2) и ПФМА-4 (3).

ется. Оказывается, что при малых z вклад молекул анизотропного растворителя в оптическую анизотропию мономерного звена положителен, а с увеличением z происходит инверсия знака этого эффекта (пересечение кривых 3 и 4 на рис. 7). Тогда оптическая анизотропия мономерного звена в анизотропном растворителе оказывается более отрицательной по мере удлинения боковых цепей. Для рассмотренного случая критическое значение $v^* = 24$.

Для сопоставления теоретических зависимостей (формулы (11), (13) и (15)) с экспериментом было исследовано ДЛП в растворах и пленках гребнеобразных фторированных поли- n -алкилметакрилатов, химическая структура мономерных звеньев которых имеет вид



Исследован гомологический ряд, характеризующийся значениями $x = 2, 3, 4$ и 5 : октафтор- n -амилметакрилат (ПФМА-2), додекафтор- n -гептилметакрилат (ПФМА-3), гексадекафтор- n -нонилметакрилат (ПФМА-4) и эйкозафтор- n -ундецилметакрилат (ПФМА-5). Изучены зависимости ДЛП Δn в потоке растворов в бутилацетате и гексафторбензоле, что позволило по формуле Куна определить разность главных поляризуемостей $\alpha_1 - \alpha_2$ статистических сегментов исследованных полимеров в соответствующих растворителях.

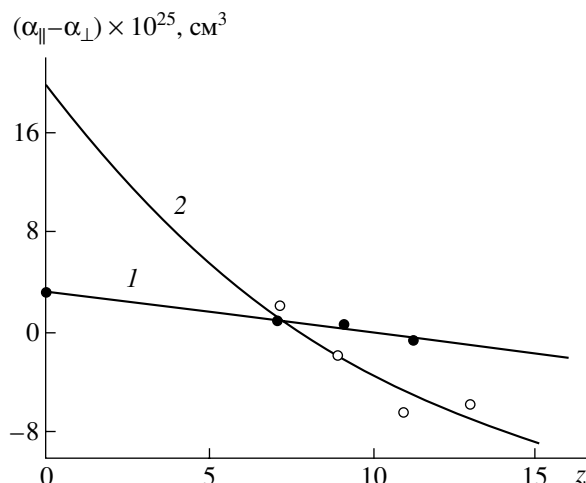


Рис. 9. Зависимость $(a_{||} - a_{\perp})$ от z фторированных поли- n -алкилметакрилатов в блоке (1) и гексафторбензоле (2). Кривая 2 соответствует теоретической зависимости (формула (24)).

Оптические свойства первых трех полимеров были также изучены методом фотоупругости, и для каждого из них был найден коэффициент фотоупругости $\epsilon = \Delta n/\sigma$ при разной температуре. Температурные зависимости ϵ представлены на рис. 8. При комнатной температуре полимеры находятся в твердом состоянии и характеризуются небольшими значениями ϵ . При нагревании они переходят в высокоэластическое состояние и зависимости $\epsilon = f(t)$ претерпевают резкое изменение. Значения коэффициентов фотоупругости, полученных для трех полимеров в области высокоэластического состояния ($\epsilon = 2 \times 10^{-10}$ Па $^{-1}$ для ПФМА-2, $\epsilon = 1.8 \times 10^{-10}$ Па $^{-1}$ для ПФМА-3, $\epsilon = 5.4 \times 10^{-10}$ Па $^{-1}$ для ПФМА-4, позволили найти значения $\alpha_1 - \alpha_2$ этих полимеров по формуле (13).

На рис. 9 приведены экспериментальные зависимости оптической анизотропии мономерного звена $a_{||} - a_{\perp} = (a_1 - a_2)/S$ исследованных полимеров в зависимости от числа валентных связей z в боковых цепях. Кривая 1 соответствует зависимости $a_{||} - a_{\perp}$ от z в блоке, кривая 2 – в гексафторбензоле. Видно, что зависимости, полученные при исследовании полимеров в анизотропном растворителе, каким является гексафторбензол, и в блоке, существенно отличаются.

Формула (19) с учетом зависимостей (16) и (17) позволяет оценить термодинамическую жесткость боковых цепей исследованных полимеров. Экспериментальные точки наилучшим образом

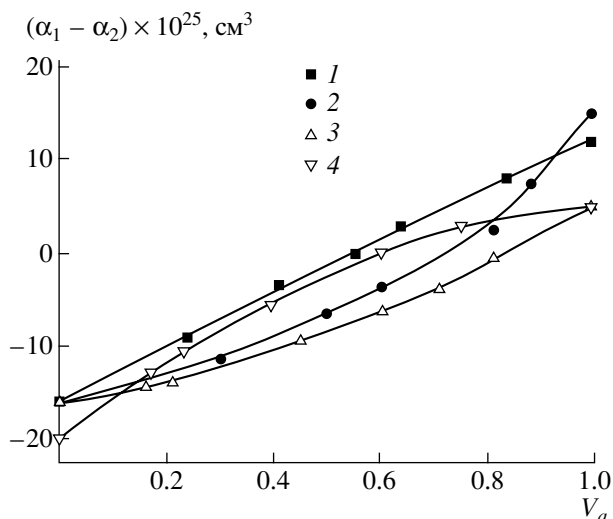


Рис. 10. Зависимость сегментной анизотропии ПВА от объемной доли анизотропного растворителя (бензол, толуол, хлорбензол) для систем толуол–тетрахлорметан (1), бензол–тетрахлорметан (2), бензол–циклогексанон (3) и хлорбензол–тетрахлорметан (4).

аппроксимируются кривой 2 (рис. 9), которая построена по формуле (24) при следующих предположениях: $\Delta b_0 = \Delta b_{\text{ПП}} = 3.5 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ [4, 5], $\Delta a_i = 0$ [43] и $\nu = 48$.

Сравнение числа валентных связей в статистическом сегменте боковых цепей $\nu = 48$ с аналогичным числом, характеризующим жесткость обычных цепных молекул, показывает их существенное различие. Оценки термодинамической жесткости боковых цепей по крайней мере в 3 раза превосходят жесткость свободных (т.е. не входящих в боковые ветви) молекулярных цепей аналогичной химической структуры.

Экстраполяция кривой 2 на рис. 9 позволяет оценить вклад молекул растворителя в экспериментальное значение оптической анизотропии $\Delta a_{s,0}$. Точка пересечения кривой 2 с осью ординат соответствует величине $\Delta b_0 + 2\Delta a_{s,0}$, откуда $\Delta a_{s,0} = 8.5 \times 10^{-31} \text{ м}^3$. Приведенная величина весьма существенно отличается от аналогичных оценок вклада анизотропных молекул растворителя в оптическую анизотропию некоторых карбоцепных полимеров. Так, например, вклад молекул бензола в оптическую анизотропию ПММА, полиметилакрилата, полиэтилакрилата, рассчитанный на одну валентную связь основной цепи, не превышает величину $2 \times 10^{-31} \text{ м}^3$ [39]. Это свидетель-

ствует о том, что ориентационный порядок боковых цепей приводит к увеличению их термодинамической жесткости, по-видимому, стимулируя и ориентационный порядок оптически анизотропных молекул растворителя относительно фрагментов молекулярных цепей таких молекул. Наличие ориентационного порядка в боковых цепях косвенно подтверждают результаты исследований гидродинамических свойств названных полимеров [49]. Термодинамическая жесткость основных цепей в исследованном полимергомологическом ряду возрастает по мере удлинения боковых радикалов. Такую же закономерность наблюдали, в частности, в ряду поли-*n*-алкилметакрилатов [48]. Это является свидетельством внутримолекулярного структурирования, связанного с взаимодействием боковых ветвей, особенно четко проявляющимся при увеличении их длины.

Наличие атомов фтора в боковых радикалах фторированных полиметакрилатов усиливает эти эффекты по сравнению с соответствующими по числу валентных связей в боковых цепях поли-*n*-алкилметакрилатами.

Ближний ориентационный порядок и межмолекулярные взаимодействия

В работе Дадиваняна и Аграновой [50] было проведено исследование оптической анизотропии ПВА в смешанных растворителях бензол–циклогексанон, бензол–тетрахлорметан, толуол–тетрахлорметан, хлорбензол–тетрахлорметан.

Зависимости сегментной оптической анизотропии ПВА от состава растворителя приведены на рис. 10. В смешанных растворителях молекулы одного из компонентов являются оптически анизотропными (бензол, толуол, хлорбензол), а другого – изотропными (тетрахлорметан) или малоанизотропными (циклогексанон). Как видно, величина оптической анизотропии ПВА в системе тетрачлорметан–толуол растет пропорционально объемной доле анизотропного растворителя, в то время как в других системах эта зависимость отклоняется от линейной.

На рис. 11 приведены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ ПВА от объемной доли V_a анизотропного растворителя. Видно, что в системе ПВА–тетрахлорметан–толуол величина характеристической вязкости ПВА изменяется прямо пропорционально объемной доле толуола, что

свидетельствует об отсутствии избирательной сорбции в данной системе. Это означает, что концентрация анизотропного растворителя в макромолекулярном клубке и в первом монослое, окружающем полимерную цепь, равна его концентрации в растворе в целом. Следовательно, при изменении состава растворителя число молекул Z толуола, которые ориентируются относительно сегмента, должно меняться пропорционально объемной доле толуола. При отсутствии зависимости $\overline{\cos^2 \vartheta}$ от состава растворителя это должно привести к прямо пропорциональной зависимости величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$, а следовательно, и измеряемой оптической анизотропии, от объемной доли толуола, что и наблюдается экспериментально. Таким образом, приведенные данные позволили заключить, что степень ориентации молекул толуола относительно макромолекулярных цепей ПВА не зависит от состава смешанного растворителя.

Зависимости характеристической вязкости ПВА от объемной доли анизотропного растворителя в случае других систем, как видно из рис. 11, отклоняются от прямолинейной, что свидетельствует об избирательной сорбции макромолекулами одного из компонентов. Аналогичные отклонения наблюдаются и в зависимостях оптической анизотропии от состава растворителя (рис. 10). На основании этой корреляции авторы [50] делают вывод о том, что изучение оптической анизотропии макромолекул в смесях изотропного и анизотропного растворителей может быть использовано как удобный и надежный метод исследования избирательной сорбции макромолекулами компонентов смешанного растворителя.

Для выяснения того, достаточна ли энергии межмолекулярных взаимодействий для образования ближнего ориентационного порядка, в системе полимер–растворитель в работе [51] была рассмотрена ее зависимость от взаимной ориентации полимерной цепи и молекул растворителя. Были исследованы системы ПИБ–бензол и ПЭ–бензол как простейшие пары полимер–растворитель. Авторы ограничились расчетом взаимодействия углеводородной цепи с изолированной молекулой растворителя.

Вычисления проводили методом математического моделирования [52], причем модели строили как по химическим формулам молекул, так и

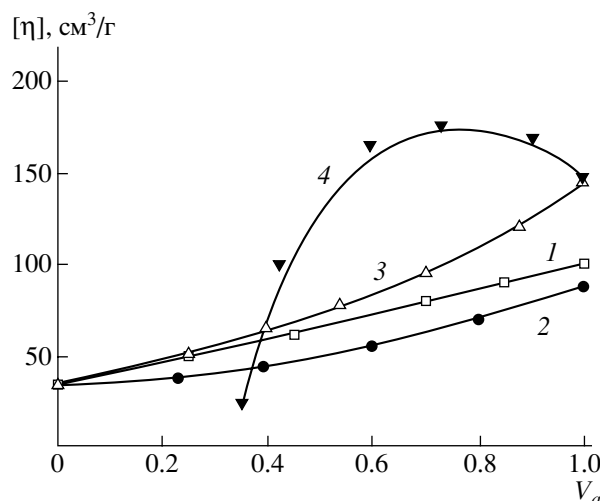


Рис. 11. Зависимость характеристической вязкости ПВА от объемной доли анизотропного растворителя для систем тетрахлорметан–толуол (1), тетрахлорметан–хлорбензол (2), циклогексан–бензол (3), тетрахлорметан–бензол (4).

по координатам их атомов, учитывая внутреннее вращение вокруг единичных связей. При этом определяли энергию взаимодействия между различными молекулами и отдельными частями одной и той же молекулы и проводили минимизацию энергии. Ближний порядок макромолекулы в растворе аналогичен ее дальнему порядку в кристаллическом состоянии [53], поэтому в случае ПЭ рассматривалась плоская *транс*-цепь [54], а в случае ПИБ – спираль 8_5 [55].

Для расчетов брали участок цепи длиной 20 \AA . Группы $\equiv\text{CH}$, $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ были заменены модельными атомами, энергия взаимодействия которых хорошо описывает взаимодействие указанных групп [56]. Такая замена делает зависимость энергии взаимодействия от величин, определяющих взаимное расположение молекул, более гладкой, что значительно облегчает исследование. Суммарная энергия взаимодействия молекул представлялась в виде суммы величин энергии взаимодействия между атомами полимера и растворителя, которая определялась соотношением

$$E_{ij} = A/R_{ij}^{12} + B/R_{ij}^6 \quad (25)$$

(R – расстояние между атомами i и j , $A = 1.15 \times 10^{10} \text{ Дж моль}^{-1} \text{ \AA}^{12}$, $B = -5.3 \times 10^6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ \AA}^6$ [56]).

Положение центра масс молекулы бензола относительно углеводородной цепи определяли в цилиндрической системе координат Y, r, α , ось которой в случае ПЭ проходит через плоскость *транс*-цепи на равном расстоянии от атомов углерода, а в случае ПИБ совпадает с осью спирали. Взаимная ориентация молекул определяется углами Эйлера ϑ, φ и ψ . Симметрия молекул позволила ограничиться пределами изменения $\vartheta = 0^\circ-90^\circ$ и $\varphi = -90^\circ \dots +90^\circ$, для ψ брали значения 0° и 30° , значения α меняли в интервале $0^\circ-180^\circ$ для ПЭ и в интервале $0^\circ-360^\circ$ для ПИБ. Значения ϑ и φ брали через каждые 15° , α – через 30° . Величину Y принимали равной 0 и 0.625 \AA для ПЭ и 0 для ПИБ, исходное значение r – равным 5 \AA . При данных значениях $\vartheta, \varphi, \psi, Y$ и α находили r , при котором энергия взаимодействия минимальна. Проведение минимизации по r обусловлено тем, что в растворе молекулы плотно упакованы, и можно рассматривать только состояния, соответствующие плотной упаковке.

Вычисления $E(\mathbf{r}, \mathbf{\Omega})$, где $\mathbf{\Omega} \equiv (\vartheta, \varphi, \psi)$ – углы Эйлера, показали существенную зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от углов ϑ и φ . Зависимость энергии взаимодействия от параметров, характеризующих ориентацию, означает, что должна существовать преимущественная ориентация молекул растворителя относительно полимерной цепи. Степень такой ориентации $\overline{\cos^2 \vartheta}$ определяли по соотношению

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{\int_{\tau, \Omega} \cos^2 \vartheta e^{-E(\tau, \Omega)/kT} d\tau d\Omega}{\int_{\tau, \Omega} e^{-E(\tau, \Omega)/kT} d\tau d\Omega}, \quad (26)$$

в котором $\tau \equiv (r, Y, \alpha)$ – переменные, определяющие положение центра масс молекулы растворителя в цилиндрической системе координат, связанной с полимерной цепью.

Интегрирование было заменено суммированием, и для набора координат $\vartheta_i, \varphi_k, \psi_l, \alpha_m, r_p, Y_n$, было получено

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{\sum_{i,k,l,m,n,p} \cos^2 \vartheta_i e^{-E_{i,k,l,m,n,p}/kT} r_p \sin \vartheta_i}{\sum_{i,k,l,m,n,p} e^{-E_{i,k,l,m,n,p}/kT} r_p \sin \vartheta_i}. \quad (27)$$

Величина $\overline{\cos^2 \vartheta}$ оказалась равной 0.266 для системы ПИБ–бензол и 0.215 для системы ПЭ–бензол, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (табл. 1). На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что энергия межмолекулярных взаимодействий достаточна для того, чтобы имела место корреляция ориентации макромолекул и молекул растворителя, и можно теоретически рассчитать среднее значение степени ориентации молекул относительно полимерных цепей. Последнее становится особенно важным в тех случаях, когда экспериментальное определение этой величины сопряжено с затруднениями.

Полученная зависимость энергии взаимодействия между макромолекулами и молекулами растворителя от углов, характеризующих ориентацию последних относительно полимерных цепей, позволила объяснить влияние температуры на величину избыточной анизотропии, вносимой молекулами растворителя в анизотропию оптической поляризуемости макромолекулы в системах ПВА–толуол, ПВА–*о*-ксилол, полихлоропрен–*n*-ксилол [23, 30]. В этих работах показано, что величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$ уменьшается с повышением температуры. Приведенные данные находятся в хорошем согласии с зависимостью, полученной по соотношению (27).

Очевидно, существенное влияние на величины, характеризующие ближний ориентационный порядок, должна оказывать энергия взаимодействия полимер–растворитель. Действительно, так как энергия взаимодействия молекул полимера и растворителя определяет вероятность нахождения молекулы растворителя в данном положении относительно полимерной цепи, то и среднее значение степени ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи должно зависеть от энергии взаимодействия полимер–растворитель.

В работе [24] было исследовано влияние энергии взаимодействия на корреляцию ориентации

молекул полимера и растворителя в растворах ПИБ.

На рис. 12 приведена зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)/(\beta_1 - \beta_2) = 3Z(\overline{\cos^2 \vartheta} - 1/3)/2$ от отношения $[\eta]/[\eta]_0$, которая может служить косвенной мерой взаимодействия полимер-растворитель. Величина $(\alpha_1 - \alpha_2)/(\beta_1 - \beta_2)$ монотонно растет с увеличением $[\eta]/[\eta]_0$. Этот результат авторы объясняют влиянием энергии взаимодействия на степень ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи. Однако даже в идеальном растворителе имеет место ориентация молекул растворителя относительно полимерных цепей. Такой результат не является неожиданным, поскольку каким плохим бы ни был растворитель, энергия взаимодействия полимер-растворитель должна зависеть от углов, характеризующих взаимную ориентацию полимерных цепей и молекул растворителя, что неминуемо должно привести к отличию от нуля среднего значения функции ориентации.

СПЕКТРОСКОПИЯ СИСТЕМ С БЛИЖНИМ ОРИЕНТАЦИОННЫМ ПОРЯДКОМ

Исследование ориентационного порядка методом линейного ИК-дихроизма

Степень ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи может быть определена из исследования линейного ИК-дихроизма систем ориентированных набухших полимеров.

Величина дихроичного отношения $R = \epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}$, где ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – коэффициенты поглощения ИК-излучения, электрический вектор которого колеблется соответственно в направлениях, параллельном и перпендикулярном направлению растягивающего напряжения σ , связана с величиной последнего выражением [57]:

$$\frac{R-1}{R+2} = \frac{3 \overline{\cos^2 \vartheta_m} - 1}{10kTN_s} \sigma, \quad (28)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N_s – число статистических сегментов в единице объема, ϑ_m – угол между направлением момента перехода и полимерной цепью.

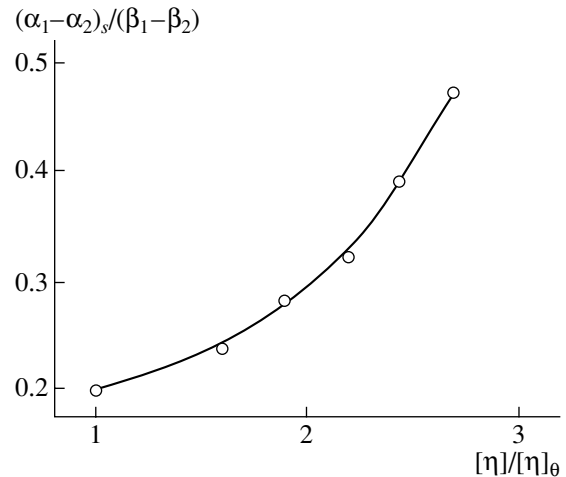


Рис. 12. Зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)_s / (\beta_1 - \beta_2)$ от $[\eta]/[\eta]_0$.

Степень ориентации момента перехода, соответствующего полосе поглощения растворителя, относительно полимерной цепи может быть определена и из сравнения дихроичных отношений полимера и растворителя, если известна ориентация момента перехода, соответствующего полосе поглощения полимера, относительно полимерной цепи по выражению [58]

$$\frac{(R_1 - 1)/(R_1 + 2)}{(R_2 - 1)/(R_2 + 2)} = \frac{3 \overline{\cos^2 \vartheta_m} - 1}{3 \overline{\cos^2 \vartheta_0} - 1} \quad (29)$$

(R_1 и R_2 – дихроичные отношения полос поглощения полимера и растворителя, моменты перехода которых составляют с полимерной цепью углы ϑ_m и ϑ_0).

По формулам (28) и (29) были определены степени ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей для ряда систем полимер-растворитель [29, 59, 60].

Значения $\overline{\cos^2 \vartheta}$, определенные методом ИК-дихроизма, приведены в последнем столбце табл. 1. Как видно, различие значений степени ориентации при использовании разных методов – прямого, линейного ИК-дихроизма и фотоупругости (с использованием гипотезы о ближнем ориентационном порядке) – оказывается для данной системы незначительным. На основании этих данных Дадиваняном [29] был сделан вывод о том, что главной причиной различия значений оп-

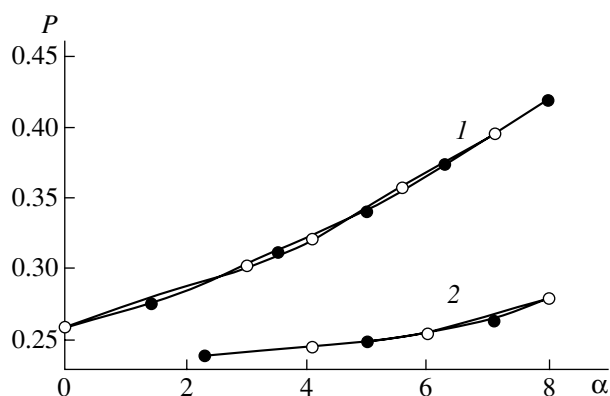


Рис. 13. Зависимость степени поляризации флуоресценции флуоресцеина (1) и акридинового оранжевого (2) в стеклообразной (темные точки) и высокоэластичной пластифицированной (светлые) полимерных матрицах от степени растяжения образца α .

тической анизотропии макромолекул в разных растворителях является корреляция ориентации молекул полимера и малых молекул, а вклад других факторов (конформационных изменений макромолекул, изменения оптической поляризуемости макромолекул и т.д.) незначителен.

Поляризованная флуоресценция систем с ближним ориентационным порядком

Ближний ориентационный порядок полимер-растворитель должен влиять и на подвижность молекул растворителя, ориентированных относительно макромолекул. Для выявления влияния корреляции ориентации полимерных цепей и окружающих их малых молекул на вращательную подвижность последних Дадиванян с сотрудниками [61] использовали метод поляризованной флуоресценции, возможность применения которого для исследования подвижности как макромолекулярных цепей, так и малых молекул в полимерных системах была показана в работах [62, 63]. Исследована поляризация флуоресценции систем ПВС–акридиновый оранжевый–вода и ПВС–флуоресцеин (натриевая соль)–вода. Корреляция ориентации молекул полимера и красителя была установлена из исследования линейного дихроизма электронных спектров поглощения в ориентированной полимерной матрице.

На рис. 13 приведены зависимости степени поляризации флуоресценции флуоресцеина и акридинового оранжевого в стеклообразной и в высоко-

коэластической пластифицированной полимерных матрицах от степени растяжения образца. Массовая доля полимера в пластифицированном образце составляла 0.7. На рисунке видно, что степень поляризации растет с увеличением деформации образца. Такое поведение является следствием корреляции ориентации ПВС и красителя: с увеличением степени растяжения образца ориентация полимерных цепей относительно направления растяжения становится более совершенной, что приводит к более совершенной ориентации молекул красителя. Рост анизотропии распределения молекул красителя по углам должен привести к увеличению поляризации флуоресценции с растяжением цепи, что и подтверждено экспериментально.

Приведенные выше данные позволяют оценить время релаксации вращательной диффузии молекул красителя, ориентированных относительно полимерных цепей. Действительно, время релаксации τ связано со временем нахождения молекулы красителя в возбужденном состоянии $\tau_{\text{ф}}$, степенью поляризации флуоресценции P и предельным значением степени поляризации флуоресценции P_0 , когда вращательное движение молекул красителя заморожено:

$$\left(\frac{1}{P} + \frac{1}{3}\right) / \left(\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3}\right) = 1 + \frac{3\tau_{\text{ф}}}{\tau}. \quad (30)$$

Из этого соотношения следует, что равенство значений P и P_0 возможно лишь в случае, когда время вращательной диффузии флуоресцирующих молекул значительно меньше времени нахождения их в возбужденном состоянии. Величины $\tau_{\text{ф}}$ флуоресцеина и акридинового оранжевого равны 5×10^{-10} и 4×10^{-10} с соответственно [64]. Это означает, что время релаксации вращательной диффузии исследованных молекул в ориентированной полимерной матрице не может быть меньше 10^{-8} с. Однако известно, что время релаксации вращательной диффузии данных молекул в растворах низкомолекулярных соединений имеет порядок времени жизни их в возбужденном состоянии, т. е. 10^{-10} с. Сравнение приведенных значений с полученными в работе [61] показывает, что образование в растворах полимеров ближнего ориентационного порядка полимер-растворитель сопровождается существенным увеличением времени релаксации малых молекул, ориентиро-

ванных относительно полимерных цепей. Приведенные данные находятся в хорошем согласии с результатами работ [65, 66], где было показано, что значения времени релаксации молекул растворителя в системах, содержащих гребнеобразные молекулы, существенно выше значений в чистом растворителе, и работы [35], в которой изучали магнитную релаксацию малых молекул в присутствии макромолекул.

БЛИЖНИЙ ДИПОЛЬНО-ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ

Выше было рассмотрено влияние ближнего ориентационного порядка в системе макромолекула-анизотропные молекулы растворителя. Аналогичное явление должно существовать в разбавленных растворах полимеров в полярных растворителях и проявляться в возникновении ближнего дипольно-ориентационного порядка. Как было показано в предыдущих разделах, возникновение и влияние на оптические характеристики растворов ближнего ориентационного порядка полимер-растворитель проявляется тем отчетливее, чем выше равновесная жесткость (длина сегмента Куна) макромолекул. Очевидно, что это должно быть справедливо и в случае ближнего дипольно-ориентационного порядка. Поэтому в данном разделе приведены результаты, полученные в основном для полимеров со значительной равновесной жесткостью цепи (их принято называть жесткоцепными). Именно для них ориентационная корреляция дипольных моментов вдоль цепи особенно высока, что проявляется в крупномасштабном вращении макромолекул в электрических полях, а значит, и в больших наблюдаемых электрооптических эффектах [67–69]. Отметим, что возникновение ближнего дипольно-ориентационного порядка между молекулами растворителя и полимерной цепью может приводить как к изменению экспериментально определяемого дипольного момента макромолекулы (или мономерного звена), так и в ряде случаев к смене механизма ее переориентации в электрических полях (т.е. к вариации динамических характеристик).

Проблема выбора множителя внутреннего поля

При использовании метода равновесного электрического ДЛП для количественного анализа электрооптических характеристик макромолекул требуются сведения не только об оптической анизотропии полимерной цепи (которые могут быть получены методом ДЛП), но и возникает необходимость в выборе множителя внутреннего поля. Это особенно актуально для большинства жесткоцепных и мезогенных полимеров, которые растворимы лишь в сильных полярных растворителях. Формально такое различие можно свести к отысканию подходящего множителя внутреннего поля, который разумно считать одинаковым как при изучении разбавленных растворов жесткоцепных полимеров в низкомолекулярных полярных растворителях, так и при исследовании электрооптических свойств собственно растворителей.

В выражении для мольной постоянной Керра K_m , определяемой согласно Дебаю соотношением (31), это различие учитывается введением множителя внутреннего поля по Лоренцу $((\epsilon + 2)/3)^2$ [70]:

$$K_m = \frac{6K_p M n}{[(n^2 + 2)(\epsilon + 2)]^2}. \quad (31)$$

Здесь M – молекулярная масса жидкости, ϵ – ее диэлектрическая проницаемость, K_p – удельная постоянная Керра, определяемая следующим образом:

$$K_p = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\rho E^2} \quad (32)$$

(ρ – плотность жидкости).

Результаты, полученные по соотношениям (31) и (32), хорошо согласуются с опытными данными в случае веществ, исследуемых в газовой фазе [71]. Хуже описываются данные для смесей полярных и неполярных соединений с неполярным растворителем [72, 73]. Однако попытка применить эти уравнения к концентрированным полярным жидкостям оказалась неудачной [74–76].

Аналогичная ситуация наблюдалась при изучении диэлектрических свойств полярных жидкостей. Хорошо известная теория Дебая [77], связы-

вающая диэлектрическую проницаемость ϵ жидкости с поляризуемостью δ и дипольным моментом μ ее молекул, и оперирующая множителем внутреннего поля по Лоренцу, оказалась неприменимой к неразбавленным полярным жидкостям, так как приводит к нереальным значениям μ , вычисляемым по экспериментальным значениям ϵ . Ситуация в значительной степени улучшилась с использованием теории Онзагера [78], который предложил более удачную макроскопическую модель для описания диэлектрических свойств полярной жидкости, учитывающую дальнейшие электростатические взаимодействия полярных молекул, усредненных по объему жидкости. Отличие приложенного к образцу и действующего на молекулу электрических полей учитывалось введением двух множителей – внутреннего поля P (поле полости) и Q (реактивное поле), определяемых соотношениями

$$P = \frac{2\epsilon}{2\epsilon + 1}, \quad Q = \frac{(n^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{3(2\epsilon + n^2)}. \quad (33)$$

Теория Онзагера позволяет с разумной точностью определять дипольные моменты молекул полярных жидкостей по значениям диэлектрической проницаемости последних [79].

Дальнейшие попытки улучшения теории, заключающиеся во введении поправок на асферичность молекул [80] или учете ориентационной корреляции их ближайших соседей [81, 82], не имели большого практического значения, так как полученные уравнения содержали априори неизвестные структурные параметры жидкости.

Успешное использование теории Онзагера при описании диэлектрической поляризации полярных жидкостей сделало заманчивой попытку применить ее результаты и к эффекту Керра в тех же системах. Такая попытка, предпринятая в работе [83], в частных случаях дала положительные результаты.

Согласно представлениям некоторых авторов [84–87], на электрическое ДЛП в полярных жидкостях может влиять молекулярная “гиперполяризуемость”, связанная с тем, что в полярной жидкости поле, действующее на молекулу со стороны ее дальних и ближних соседей, по интенсивности на много порядков превосходит внешние поля E (электрическое и оптическое), используе-

мые при исследовании эффекта Керра. Поэтому эффективную поляризуемость молекулы γ_e в электрическом поле следует рассматривать в виде ряда по степеням E . С использованием таких представлений и с учетом внутреннего поля по Онзагеру для частного случая молекулы, дипольный момент μ которой направлен вдоль оси ее оптической симметрии, было получено [86, 87] выражение для удельной постоянной Керра, содержащее два члена. Первый квадратично зависит от μ и пропорционален оптической анизотропии молекулы, а второй пропорционален первой степени μ и представляет вклад, вносимый “гиперполяризуемостью” в эффект Керра. По имеющимся оценкам [84] для молекул со значением $\mu \approx 1$ Д доминирующую роль в уравнении для K_p играет первый член, тогда как вклад второго составляет ~15%.

Указанное обстоятельство побуждает пренебречь влиянием “гиперполяризуемости” и при обсуждении электрического ДЛП исходить из более общих и обоснованных выражений, заменив, однако, множитель Лоренца $(\epsilon + 2)/3$ множителем Онзагера PQ :

$$K_p = \frac{\pi N_A}{135kTM} (PQ)^2 \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \times \left[\sum_{i,j=1}^3 (\gamma_i - \gamma_j)(\delta_i - \delta_j) + \frac{1}{kT} \sum_{i,j=1}^3 (\gamma_i - \gamma_j)(\mu_i^2 - \mu_j^2) \right]. \quad (34)$$

По форме уравнение (34) применимо как к полярным, так и к неполярным жидкостям, поскольку для последних $\epsilon = n^2$ и множитель PQ превращается в множитель Лоренца.

В работе Цветкова [88] соотношение (34) было проверено на большом числе объектов. Для этого по экспериментальным значениям K_p полярных и неполярных жидкостей с использованием выражения (34) были рассчитаны оптические анизотропии исследованных молекул. Найденные величины сравнивали с литературными данными (см., например, работы [72, 73, 89]) или с данными, рассчитанными с применением валентно-оптической схемы. Такой анализ позволил сделать вывод, что при описании электрооптических свойств низкомолекулярных жидкостей использование множителя внутреннего поля по Онзагеру является правомерным.

Таблица 3. Значения мольной постоянной Керра K_m различных веществ

Вещество	ϵ	N	$K_p \times 10^{12},$ $\text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$	$K_m \times 10^{12}, \text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$			
				I	II	III	IV
Бензол	2.2	1.50	2.4	5.2	5.2	7	17
Хлорбензол	5.6	1.53	66	64	125	137	190
<i>o</i> -Дихлорбензол	11	1.55	170	70	334	362	–
<i>m</i> -Дихлорбензол	5	1.55	37	53	89	74.7	–
<i>n</i> -Дихлорбензол	2.4	1.53	10	36	36	38.9	–
<i>o</i> -Дибромбензол	7.5	1.61	75	90	235	288	–
Нитробензол	35	1.56	1960	84	2780	1070	1330
Фенилизоцианат	20	1.64	452	56	616	1230	–
1-Бромнафталин	4.8	1.66	33.6	66	100	213	–
Пиридин	12.3	1.51	123	24	139	150	–
Циклогексанон	15.7	1.45	84	14	128	184	–
1,4-Диоксан	2.3	1.42	0.39	1.0	1.0	1.0	–
Нитрометан	36	1.38	55	1.3	56	89	55
Ацетонитрил	37	1.35	353	5.3	256	239	–
Диметилсульфоксид	45	1.48	202	3.6	212	144	–
Диметилацетамид	40	1.44	300	7.7	383	355	–
Ацетон	21.5	1.36	90	5.2	94	107	99
Метилэтилкетон	18	1.38	85	8.3	107	88.2	–
Этилацетат	6.4	1.37	10.9	7.4	20.4	20.1	–
Хлороформ	4.8	1.45	–12.7	–17	–30.8	–28.5	–26
Тетрахлорэтан	8.2	1.45	–11.9	–9.8	–34.3	–15.2	–

Примечание. I и II – значения, рассчитанные по формулам (31) и (35) соответственно, исходя из экспериментальных значений K_p [90]; III и IV – K_m тех же веществ в неполярных растворителях [74, 84] и газовой фазе [72, 91].

На основании результатов [88], было получено выражение для мольной постоянной Керра полярных жидкостей с использованием множителя внутреннего поля по Онзагеру [90]:

$$K_m = K_p M \frac{2n}{3(n^2 + 2)^2 (PQ)^2} \equiv \frac{2}{3} K_p M n \left[\frac{2\epsilon + n^2}{\epsilon(n^2 + 2)} \right]^2 \quad (35)$$

Очевидно, что уравнение (35) применимо и к неполярным жидкостям ($\epsilon = n^2$), так как в этих условиях оно переходит в выражение (31).

Для проверки справедливости соотношения (35) обратимся к данным табл. 3, в которой представлены значения K_m для ряда жидкостей, вычисленные по экспериментально определенным

величинам K_p [90], а также известным значениям ϵ и n различных растворителей. Для сравнения здесь же приведены величины K_m , полученные в разбавленных растворах в неполярном тетрахлорметане или в газовой фазе. Из табл. 3 следует, что K_m , вычисленная с использованием множителя внутреннего поля по Онзагеру, коррелирует с величиной, полученной в разбавленном растворе или газе, в то время как K_m , рассчитанная по соотношению (31) для полярных веществ, оказывается во много раз меньше.

Из этого можно сделать вывод, что при описании электрооптических свойств низкомолекулярных полярных и неполярных жидкостей, равно как и растворенных в них полимеров, разумно использовать множитель внутреннего поля по Онзагеру.

*Влияние полярных растворителей
на электрооптические свойства
полимерных цепей*

Для нахождения по данным равновесного электрического ДЛП величины продольной составляющей дипольного момента мономерного звена $\mu_{0\parallel}$ макромолекул можно воспользоваться соотношением для константы Керра в гауссовой области K_{∞} [5, 91]. При этом, как показано в предыдущем разделе, при использовании полярных растворителей множитель внутреннего поля разумно выбирать по Онзагеру. С учетом сказанного выражение для K_{∞} может быть представлено в виде

$$K_{\infty} = (PQ)^2 2\pi N_A (n^2 + 2)^2 S^2 \Delta a \frac{\mu_{0\parallel}^2}{135n(kT)^2 M_0}. \quad (36)$$

Экспериментально определяя величину K_{∞} и оптической анизотропии мономерного звена Δa (по данным ДЛП в гауссовой области), по соотношению (36) можно найти величину $\mu_{0\parallel}$.

Проанализируем результаты применения соотношения (36) для определения $\mu_{0\parallel}$ жесткоцепных полимеров в полярных растворителях.

В работе [92] исследованы равновесные электрооптические свойства двух ароматических полиамидов: полиамидбензимидазола и полиамидгидразида, растворимых лишь в сильных полярных проводящих растворителях, таких как ДМАА и ДМСО. Если для этих полимеров воспользоваться соотношением (36) и по экспериментальным значениям K_{∞} и Δa рассчитать величину $\mu_{0\parallel}$, то она окажется почти на порядок больше той, которая может быть оценена, исходя из геометрии исследованных макромолекул. Столь большие значения $\mu_{0\parallel}$ для полиамидбензимидазола и полиамидгидразида не могут быть объяснены лишь их дипольной структурой, а являются следствием влияния сильного полярного растворителя на электрооптические свойства полимерных цепей. Данный факт интерпретирован [92] как проявление ориентационной корреляции между полярными молекулами растворителя и полимерной цепью.

Аналогичные заключения были сделаны на основании исследования равновесного электрического ДЛП в растворах гребнеобразного поли-

4-винилфениламино-винилиденкето-(4-*n*-гексил)фенилена (ПАФ) в хлороформе [93]. Экспериментальные значения равновесной константы Керра K в зависимости от M для этого полимера хорошо совмещаются с теоретической кривой для кинетически жестких червеобразных цепей при выборе $K_{\infty} = -(775 \pm 25) \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ и $\vartheta = 76^\circ \pm 1^\circ$.

Используя результаты, полученные методами ДЛП и значение K_{∞} , по соотношению (36), можно рассчитать величину $\mu_{0\parallel} = \mu_0 \cos \vartheta$ и само значение μ_0 для ПАФ в хлороформе. В итоге имеем величину $\mu_{0\parallel} \cong 2.2 \text{ Д}$ и соответственно $\mu_0 \cong 9 \text{ Д}$. Вместе с тем непосредственные измерения дипольного момента мономера (проведенные в неполярном диоксане) приводят к величине $\mu = 3.7 \pm 0.1 \text{ Д}$. При сопоставлении μ и μ_0 , видно, что μ_0 более чем в 2 раза превосходит μ . Данный факт невозможно объяснить лишь спецификой дипольной архитектуры изучаемых объектов и следует интерпретировать как влияние полярных молекул хлороформа на определяемые дипольные характеристики макромолекул. Это влияние приводит к образованию эффективного постоянного диполя, величина которого в значительной мере зависит от полярных характеристик молекул растворителя. Кроме того, нельзя исключить и влияние полярности растворителя на величину ϑ , которая также может изменяться под воздействием ориентационной корреляции между полярными связями полимерной цепи и диполями молекул растворителя.

Итак, полярный растворитель может существенно влиять на электрооптические свойства жесткоцепных полимеров. В работе [94] было проведено исследование влияния полярности растворителя на электрооптические характеристики жесткоцепных полимерных молекул. С этой целью были изучены вискозиметрические, динамооптические и электрооптические характеристики образца карбанилата целлюлозы ($M = 4 \times 10^5$, степень замещения 2.7), который хорошо растворим как в неполярном диоксане, так и в различных полярных растворителях, таких как этилацетат, циклогексанон и ДМАА.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод об уменьшении равновесной жесткости полимерной цепи при замене неполярного растворителя полярным. Данный факт связан с тем, что в механизме, формирующем равновес-

Таблица 4. Равновесные электрооптические характеристики образца карбанилата целлюлозы ($[\eta]$, S , $\Delta\alpha$, K , $\mu_{0||}$) и дипольные моменты молекул растворителей (μ) [94]

Растворитель	μ , Д	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	S^*	$\Delta\alpha \times 10^{25}$, см ³	$K \times 10^9$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²	$\mu_{0 }$, Д
Диоксан	~0	4.0	50	-40	-7	0.95
Этилацетат	1.8	3.1	38	-32	-10	1.4
Циклогексанол	2.8	2.7	33	-38	-45	2.8
ДМАА	3.8	2.6	32	-40	-200	5.6

* S – число мономерных звеньев в сегменте Куна.

ную жесткость макромолекул эфиров целлюлозы, существенную роль играет взаимодействие боковых групп – заместителей в соседних глюкозидных циклах цепи, обеспечивающее в ней высокую степень заторможенности внутримолекулярных вращений. Связи, возникающие при взаимодействии боковых групп, будут ослаблены и подвержены разрыву под влиянием полярных молекул сильного растворителя, способного к образованию межмолекулярных связей. Было отмечено некоторое уменьшение оптической анизотропии мономерного звена карбанилата целлюлозы в этилацетате, что связывалось с проявлением эффектов микроформы.

Наиболее интересные результаты получены при исследовании равновесных электрооптических свойств карбанилата целлюлозы в разных растворителях. Выяснилось, что константа Керра этого полимера резко возрастает при увеличении полярности растворителя (табл. 4). Данные неравновесного электрического ДЛП однозначно доказывают, что эффект Керра в растворах этого полимера во всех использованных растворителях определяется крупномасштабным движением его макромолекул под действием электрического поля за счет наличия у цепи постоянного дипольного момента.

По соотношению (36) были рассчитаны величины $\mu_{0||}$, представленные в табл. 4. Видно, что значения $\mu_{0||}$ резко возрастают при увеличении дипольного момента молекул растворителя. В то же время $\mu_{0||}$, полученный для карбанилата целлюлозы в диоксане, коррелирует с дипольной структурой полимерной цепи. Большие значения $\mu_{0||}$ для карбанилата целлюлозы в полярных растворителях не могут быть объяснены одной лишь дипольной структурой макромолекул, и их следует рассматривать как эффективные величины,

указывающие на наличие ориентационной корреляции между молекулами растворителя и дипольными связями полимерной цепи.

В дальнейшем были проведены дополнительные исследования, направленные на выяснение влияния полярных молекул растворителя на электрооптические свойства жесткоцепных полимерных молекул. С этой целью образец карбанилата целлюлозы ($M = 195 \times 10^3$, степень замещения 2.3) был изучен методами вискозиметрии, динамо- и электрооптики в смешанных растворителях (диоксан–этилацетат) [95]. Относительные мольные доли компонентов f менялись от нуля до единицы. Для всех изученных растворов обнаружена дисперсия электрического ДЛП в радиочастотном диапазоне, причем дисперсионные кривые спадали практически до нуля, а времена релаксации коррелировали с размерами макромолекул. Это позволило сделать вывод о крупномасштабном характере ориентации макромолекул карбанилата целлюлозы в электрическом поле во всех использованных смешанных растворителях.

Вискозиметрические исследования данного полимера показали, что его характеристическая вязкость убывает при увеличении доли полярного компонента растворителя. Это указывает на уменьшение равновесной жесткости макромолекулы в полярных растворителях. Также были исследованы растворы карбанилата целлюлозы методом ДЛП, что позволило определить оптическую анизотропию мономерного звена $\Delta\alpha$ макромолекул во всех использованных растворителях.

Зависимость равновесной константы Керра исследуемого эфира целлюлозы от мольной доли f этилацетата представлена на рис. 14. Видна ярко выраженная немонотонность изменения K от f .

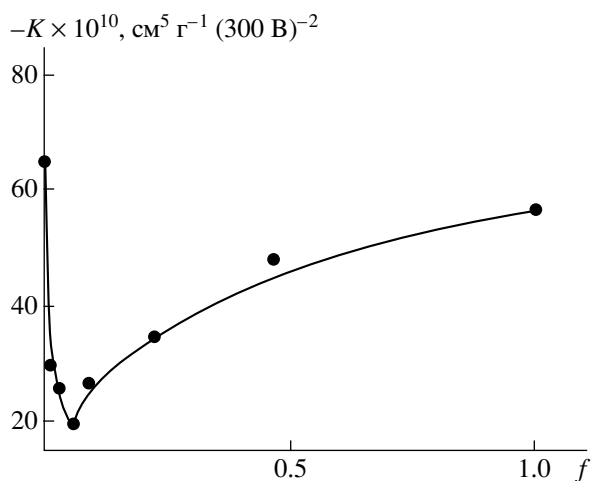


Рис. 14. Зависимость постоянной Керра карбанилата целлюлозы от мольной доли этилацетата f в смешанном растворителе.

На характер этой зависимости в принципе могут влиять изменения дипольного момента молекулы, ее равновесной жесткости и оптической анизотропии при вариации состава растворителя. Анализ полученных данных [95, 96] позволил прийти к заключению об изменении всех трех перечисленных выше параметров.

Принимая во внимание тот факт, что приведенная длина макромолекул $x = L/a$ (L – контурная длина цепи, a – длина персистенции) изученного образца достаточно велика, т.е. макромолекула находится в конформации гауссова клубка, можно по соотношению (36) рассчитать величину $\mu_{0||}$, учитывая изменения S и Δa . Зависимость $\mu_{0||}$ для карбанилата целлюлозы от мольной доли этилацетата f представлена на рис. 15. Виден немонотонный характер изменения $\mu_{0||}$. Нельзя не отметить интересный факт: при $f \geq 0.1$ значение $\mu_{0||}$ возрастает (в пределах погрешности эксперимента) практически линейно с увеличением f . Это, по-видимому, свидетельствует о том, что величина эффективного диполя, сформированного полярной полимерной цепью и дипольными моментами молекул этилацетата, возрастает прямо пропорционально увеличению числа молекул полярного компонента в смешанном растворителе. Некоторое уменьшение $\mu_{0||}$ с ростом f при $f < 0.1$ может быть следствием частичного экранирования поля дипольного момента макромолекулы полярными молекулами растворителя.

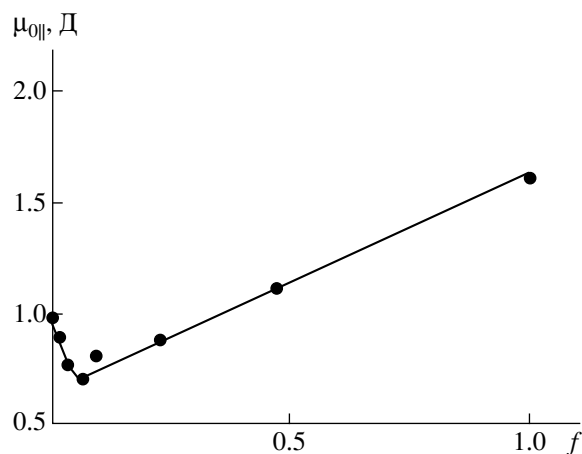


Рис. 15. Зависимость продольной составляющей дипольного момента мономерного звена карбанилата целлюлозы $\mu_{0||}$ от мольной доли этилацетата f в смешанном растворителе.

Итак, из приведенных результатов видно, что при исследовании жесткоцепных полимеров в полярных растворителях электрооптические свойства растворов определяются не столько собственным, сколько эффективным “электрооптическим” макромолекулярным диполем. Интересно, в любой ли системе жесткоцепной полимер–полярный растворитель появляется “электрооптический” диполь с продольной компонентой вдоль по контуру цепи, или для его возникновения необходимо, чтобы полярные свойства среды (которые можно описать, например, в терминах диэлектрической проницаемости ϵ) стали больше некоторого критического значения. Для выяснения этого вопроса были проведены исследования электрического ДЛП жесткоцепного полимера в растворителе с постепенным увеличением полярности последнего. Такая работа была выполнена с использованием карбанилата целлюлозы, и ее результаты изложены выше. Вместе с тем однозначно ответить на поставленный выше вопрос в этой работе не удалось, так как карбанилат целлюлозы обладает собственной значительной величиной $\mu_{0||}$, а потому полярные свойства среды не влияют на характер переориентации макромолекул в электрическом поле, и изменяют лишь величину определяемого дипольного момента полимерной цепи.

Наиболее подходящим объектом для таких исследований служил бы жесткоцепной полимер, не имеющий продольной компоненты диполя моно-

мерного звена и растворимый как в полярном и неполярном растворителях, так и в их смеси. Такой полимер существует – это дифенилзамещенный поли-*n*-фенилентерефталат (ПФТФ), который образует истинные растворы в неполярном диоксане и различных полярных растворителях – дихлоруксусной кислоте, тетрахлорэтане и т.д. Этот полимер был исследован ранее методами молекулярной гидродинамики [97] и электрооптики [98] в диоксане и дихлоруксусной кислоте. Было показано, что как в неполярном, так и в полярном растворителе макромолекулы имеют значительную равновесную жесткость (длина сегмента Куна $A = 260 \times 10^{-8}$ см). В то же время электрооптические характеристики полимера в этих средах сильно различаются. Константа Керра K в дихлоруксусной кислоте резко зависит от ММ и даже меняет знак с отрицательного на положительный при удлинении макромолекул. Однако в диоксане константа Керра K не велика по абсолютной величине, отрицательна и по знаку противоположна ДЛП.

В работе [99] исследовали ПФТФ в смешанных растворителях диоксане и ТХЭ методами равновесного и неравновесного электрического ДЛП, динамического ДЛП и вискозиметрии с целью количественного изучения влияния полярных свойств среды на электрооптические и динамические характеристики макромолекул ПФТФ с $M = 18 \times 10^3$.

Результаты, полученные для этого полимера методом ДЛП, указывают, с одной стороны, на незначительность оптических эффектов формы для изученного полимера, а с другой, – на идентичность его конформационных характеристик во всех использованных растворителях. О постоянстве равновесной жесткости ПФТФ в различных средах свидетельствует и неизменность значений его характеристической вязкости $[\eta]$.

Зависимость характеристической константы Керра K ПФТФ от f приведена на рис. 16. Из Видно, что в области $f < 0.5$ значения константы Керра отрицательны и по знаку противоположны ДЛП. Кроме того, при $f < 0.5$ электрическое ДЛП в растворах ПФТФ не обнаруживает дисперсии в диапазоне частот до 1 МГц. Приведенные факты легко объяснить, если вспомнить, что макромолекулы исследованного полимера не имеют продольной составляющей диполя мономерного зве-

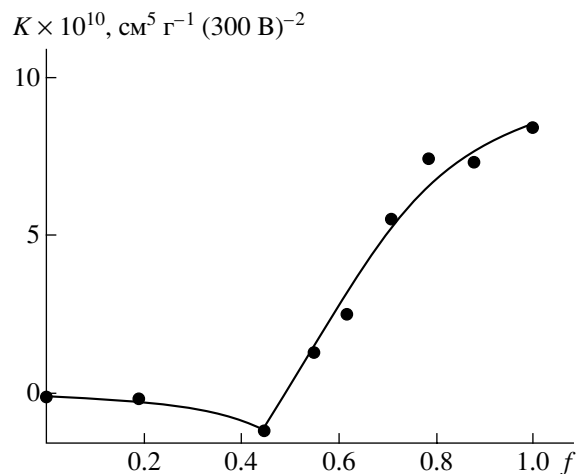


Рис. 16. Зависимость константы Керра K поли-*n*-фенилентерефталата от мольной доли f ТХЭ в смешанном растворителе.

на вдоль по контуру цепи. Это приводит к отрицательному знаку константы Керра ПФТФ в растворах. Отсутствие дисперсии электрического ДЛП в указанном диапазоне свидетельствует о мелкомасштабном характере переориентации макромолекул в электрическом поле. Такой механизм обусловлен достаточно свободным вращением диполей мономерных звеньев μ_0 полимера (нормальных к контуру цепи) относительно *para*-ароматических осей в макромолекуле.

Вместе с тем при $f > 0.5$ знак константы Керра ПФТФ становится положительным и совпадает со знаком ДЛП. Значение K монотонно возрастает при увеличении доли полярного компонента в смеси, достигая своего максимального значения в чистом ТХЭ. По абсолютной величине константа Керра ПФТФ в сильно полярных растворителях намного превосходит значения K в слабо полярных растворителях. Одновременно с переменной знака K электрическое ДЛП в растворах ПФТФ обнаруживает дисперсию в диапазоне частот 2–200 кГц. По полученным дисперсионным кривым были определены времена релаксации τ по половине спада кривой дисперсионной зависимости. Значения времен релаксации τ указывают на крупномасштабный механизм переориентации макромолекул ПФТФ в электрических полях.

Как уже отмечалось выше, дипольная структура макромолекулы изученного ПФТФ такова, что μ_0 не может иметь заметной продольной составляющей вдоль по контуру цепи. Из получен-

ных в работе [99] данных следует, что в результате ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя образуется эффективный диполь макромолекулы, имеющий продольную составляющую (вдоль направления вектора \mathbf{h} , соединяющего концы цепи) и жестко связанный с макромолекулой. Возникновение этого диполя не только изменяет величину и знак константы Керра исследованного полимера, но и меняет характер переориентации макромолекул ПФТФ в электрическом поле с мелкомасштабного (в слабо полярных растворителях) на крупномасштабный (в сильно полярных).

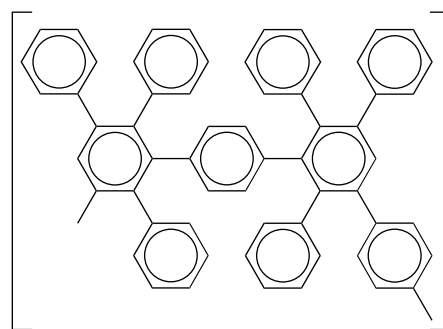
Важный результат, полученный в работе [99], – это обнаружение порога в изменении характера переориентации макромолекул ПФТФ в электрическом поле с мелкомасштабного на крупномасштабный при увеличении полярности растворителя. Наиболее непосредственной макроскопической характеристикой дипольных свойств растворителя является его диэлектрическая проницаемость. В случае растворов ПФТФ пороговое значение диэлектрической проницаемости растворителя, при котором изменяется характер переориентации макромолекул в электрическом поле, близко к пяти. Иными словами, при $\epsilon > 5$ (или $f > 0.5$) возникает продольная компонента ассоциативного диполя макромолекулы. При $\epsilon < 5$ диполь-дипольная ориентационная корреляция в системе полимер–растворитель приводит лишь к изменениям нормальной компоненты диполя мономерного звена. Следствием последнего является возрастание отрицательной константы Керра ПФТФ в слабо полярной среде.

Влияние собственного макромолекулярного диполя на явление ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя

Итак, мы видим что ближний дипольно-ориентационный порядок в системе полимер–растворитель может не только на несколько порядков изменить абсолютное значение константы Керра полимера в полярном растворителе по сравнению с неполярным, но и поменять знак электрического ДЛП. Кроме того, в ряде случаев механизм переориентации макромолекул в электрическом поле может измениться с мелкомасштабного (в

неполярном растворителе) на крупномасштабный (в полярном).

Вместе с тем оставался неясным вопрос о роли собственного (структурного) дипольного момента макромолекулы в явлении ориентационной корреляции между полярными молекулами растворителя и полимерной цепью. Является ли наличие диполя макромолекулы необходимым для возникновения этого эффекта или собственная дипольная архитектура макромолекулы влияет лишь на величину наблюдаемого электрического ДЛП полимера в полярном растворителе, но не является определяющей для возможного образования “эффективного” макродиполя? Для ответа на поставленный вопрос необходимо проведение сравнительных электрооптических исследований полимера с неполярными макромолекулами в полярном и неполярном растворителе. При этом важно, чтобы полимер обладал достаточной для возникновения заметного электрического ДЛП равновесной жесткостью и анизотропией оптической поляризуемости макромолекул. Такой полимер существует – это фенилзамещенный полифенилен (ПФФ), элементарное звено которого представлено ниже.



Будучи сам неполярным, он прекрасно растворим как в неполярных (диоксан, бензол, толуол), так и во многих полярных (хлороформ, тетрагидрофуран, хлорбензол и др.) растворителях. Синтез полимера описан в работе [100], его конформационно-гидродинамические и динамооптические характеристики в диоксане исследованы в работе [101]. Было показано, что длина сегмента Куна ПФФ в диоксане составляет $A = 95 \times 10^{-8}$ см, а данные молекулярной гидродинамики и оптики для него следует интерпретировать с использованием обобщенной модели червеобразной цепи [102] со значительным гидродинамическим диаметром

Таблица 5. Электрооптические и динамические характеристики ПФФ в диоксане и хлороформе [103]

Фракция, №	[η], дл/г		$M_{SD} \times 10^3$	$K \times 10^{10}, \text{см}^5 \text{г}^{-1} (300 \text{ В})^{-2}$		$\tau \times 10^6, \text{с}$	F
	диоксан	хлороформ		диоксан	хлороформ		
1	0.95	1.30	716	0.32	–	11	0.92
2	0.77	0.77	399	0.17	11	3.2	1.1
4	0.48	0.59	177	0.21	9.3	1.3	0.87
5	0.47	–	107	–	5.5	0.7	0.77
6	0.45	0.40	76	–	6	0.6	0.55
7	0.31	0.37	33	–	1.8	0.5	0.22
8	0.24	–	27	0.204	–	0.27	0.25
9	0.26	0.25	26	0.22	3	–	0.07
10	0.15	0.12	17	0.18	2.8	0.3	0.01
11	0.074	0.058	8	0.104	1.15	0.5	0.19
Нефракционированный образец	0.37	0.35	54	0.28	4	0.8	0.19

$d = 42.5 \times 10^{-8}$ см и ММ единицы длины цепи $M_L = 158 \times 10^8 \text{ см}^{-1}$.

В работе [103] Цветков с соавторами исследовали ПФФ методами равновесного и неравновесного электрического ДЛП в растворах неполярного диоксана и полярного хлороформа. Значения характеристической константы Керра ПФФ в диоксане представлены в табл. 5. Величина K практически не зависит от ММ полимера (некоторые отличия наблюдаются лишь для наиболее низко- и высокомолекулярной фракций). Следует также отметить, что электрическое ДЛП растворов ПФФ в диоксане не обнаруживает дисперсии в области частот до 10^6 Гц. Последний результат ожидаем, поскольку макромолекулы ПФФ неполярны и, следовательно, их переориентация в электрическом поле должна быть обусловлена лишь анизотропией диэлектрической поляризуемости. В этом случае среднее (по времени) экспериментально измеряемое значение электрического ДЛП раствора не зависит от частоты. Экспериментальные значения K согласуются с конформацией и анизотропной структурой макромолекул ПФФ, если принять во внимание возможное проявление кинетической гибкости (или деформации) его макромолекул в электрическом поле.

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ ПФФ в хлороформе и диоксане, представленные в табл. 5, совпадают в пределах погрешности эксперимента, что указывает на идентичность кон-

формационных характеристик макромолекул ПФФ в этих двух растворителях. Однако при изучении электрооптических свойств ПФФ в хлороформе было обнаружено принципиальное отличие макромолекулярных характеристик от таковых в диоксане.

Результаты, полученные методом неравновесного электрического ДЛП в синусоидально-импульсных электрических полях, иллюстрирует рис. 17, на котором представлены дисперсионные зависимости $K_V/K_{V=0}$ ($K_{V=0}$ – равновесное значение

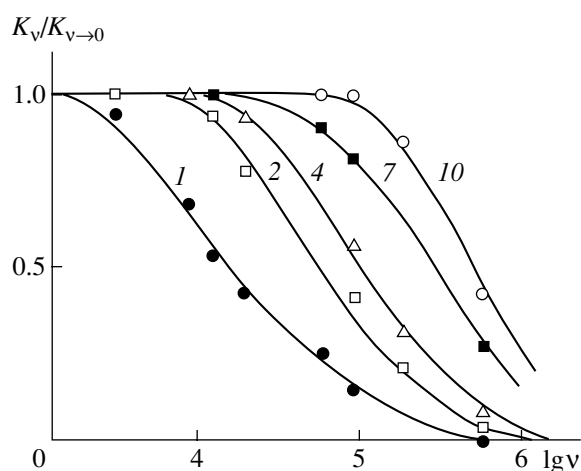


Рис. 17. Дисперсионные зависимости относительной постоянной Керра $K_V/K_{V=0}$ от частоты ν синусоидально-импульсного электрического поля для растворов ПФФ в хлороформе. Номера кривых соответствуют номерам фракций ПФФ в табл. 5.

ние константы Керра при $\nu = 0$) от $\lg \nu$ для некоторых фракций ПФФ в хлороформе. Видно, что дисперсионные кривые спадают практически до нуля в радиочастотном диапазоне и смещаются в область низких частот при увеличении ММ полимера. Отсюда следует, что электрическое ДЛП в растворах ПФФ в хлороформе осуществляется по механизму крупномасштабного вращения макромолекул в электрическом поле за счет наличия у них постоянного диполя. Подчеркнем, что наличие этого диполя целиком обусловлено полярными свойствами молекул растворителя, так как полимерная цепь ПФФ полностью неполярна. По полученным кривым могут быть определены времена дисперсионной релаксации τ макромолекул ПФФ в электрическом поле, которые представлены в табл. 5. Видно, что величины τ увеличиваются при повышении ММ полимера. Для количественного сопоставления величин τ с $[\eta]$ и ММ следует воспользоваться выражением [5]

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT, \quad (37)$$

где $\eta_0 = 0.54 \times 10^{-2}$, Π – вязкость хлороформа, $D_r = 1/2\tau$ – коэффициент вращательной диффузии макромолекул. Величина модельного коэффициента F , характеризующего размеры и конформацию макромолекул, согласуется с теоретическими значениями для полужестких цепных молекул.

В табл. 5 представлены характеристические значения равновесной константы Керра ПФФ. В хлороформе они в 10–60 раз превосходят соответствующие величины, измеренные в диоксане. Кроме того, равновесная константа Керра в хлороформе проявляет резкую зависимость от ММ (см. выше), что характерно для жесткоцепных полимерных молекул со значительной продольной составляющей диполя мономерного звена в направлении наибольшей вытянутости цепи.

Используя экспериментальное значение K_∞ , а также данные ДЛП, можно рассчитать величину проекции дипольного момента мономерного звена в направлении роста модельной цепи $\mu_{0\parallel} = \mu_0 \cos \vartheta \approx 0.5$ Д и соответственно $\mu_0 \approx 0.8$ Д. Эта сравнительно небольшая величина полностью обусловлена эффектами ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя. Однако ее оказывается вполне достаточно, чтобы кардинально изменить электрооптические характеристики и природу

наблюдаемого электрического ДЛП макромолекул ПФФ в полярном хлороформе по сравнению с неполярным диоксаном.

Таким образом, есть все основания утверждать, что обнаруженный эффект ориентационной корреляции между полимерной цепью и диполями молекул растворителя, приводящий к возникновению “эффективного” диполя макромолекулы, проявляется вне зависимости от полярных свойств последней.

Влияние ближнего полярного порядка на молекулярно-массовую зависимость константы Керра

В соответствии с теорией эффекта Керра в растворах червеобразных цепей [5] характеристическая константа Керра K жесткоцепных полимеров должна иметь резкую молекулярно-массовую зависимость

$$\frac{K}{K_\infty} = \frac{3f_1^2(x)}{5f_2(x)} \left[1 - 0.6 \operatorname{tg}^2 \vartheta \frac{f_1(x)}{f_2(x)} \right] \frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} \quad (38)$$

$$f_1(x) = x - 1 + e^{-x}, \quad f_2(x) = x^2 - 0.8f_1(x).$$

Здесь ϑ – угол между дипольным моментом мономерного звена μ_0 и направлением роста модельной цепи; $\langle h^4 \rangle$ и $\langle h^2 \rangle$ – четвертый и второй моменты функции распределения по длине векторов h , соединяющих концы персистентной цепи, K_∞ – предельное значение константы Керра в гауссовой области, определяемое выражением (36).

Подчеркнем, что из вида соотношения (38) следует, что при обсуждении молекулярно-массовой зависимости величины K/K_∞ с целью определения длины сегмента Куна A , в принципе, не требуются данные об оптической анизотропии мономерного звена (или сегмента Куна) макромолекулы, равно как не возникает необходимость в выборе того или иного множителя внутреннего поля. Правильный учет перечисленных выше факторов необходим при анализе дипольной структуры макромолекул по данным равновесного электрического ДЛП. Отсутствие явной зависимости K/K_∞ от полярных свойств растворителя делает заманчивой возможность определения величины A жесткоцепных полимеров исходя из данных равновесного электрического

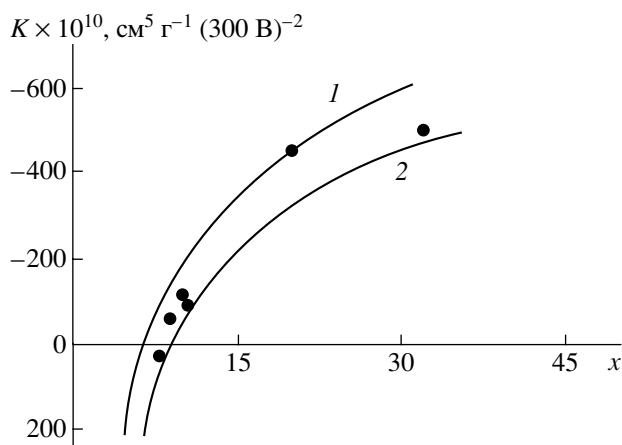


Рис. 18. Зависимость постоянной Керра K поли-4-винилфениламино-винилиденкето-(4-*n*-гексил)фенилена (ПАФ) в хлороформе от приведенной длины цепи x . Точки – эксперимент, кривые – теоретические зависимости при $K_{\infty} \times 10^{10} = -800$ (1) и $-750 \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ (2), $\vartheta = 75^\circ$ (1) и 77° (2). $A = 218 \times 10^{-8} \text{ см}$.

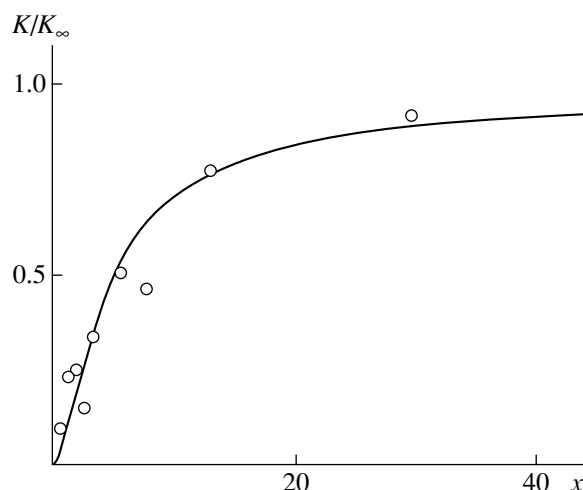


Рис. 19. Зависимость относительной постоянной Керра $K/K_{\infty, \vartheta=0}$ от приведенной длины цепи x . Точки – экспериментальные значения для пфф, кривая – теоретическая зависимость, рассчитанная согласно соотношению (36) при $A = 85 \times 10^{-8} \text{ см}$, $\vartheta = 50^\circ$ и $K_{\infty} = 12 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$.

ДЛП, полученных в том числе и в полярных растворителях.

На рис. 18 и 19 представлены зависимости K от приведенной длины цепи для ПАФ [104] и ПФФ [103] в хлороформе, а также теоретические зависимости (по соотношению (38) при соответствующих значениях A , ϑ и K_{∞}). Величины A для изученных нами полимеров по данным равновесного электрического ДЛП в полярных растворителях хорошо согласуются с такими же значениями, полученными гидродинамическими методами. Аналогичное соответствие наблюдалось ранее [5, 105] для полимеров, изученных в неполярных растворителях.

Заметим, что для существования существенной молекулярно-массовой зависимости константы Керра в жесткоцепных полимерах необходимо наличие продольной компоненты макромолекулярного диполя, образованного за счет сложения продольных компонент диполей мономерных звеньев, однако природа возникновения $\mu_{0||}$ в принципе не важна. Таким образом, анализируя молекулярно-массовую зависимость равновесной константы Керра, можно получать сведения о конформационных характеристиках (длина сегмента Куна A) растворенных полимерных цепей. Причем этот анализ можно проводить для

растворов полимеров и в неполярных, и в полярных растворителях.

Следует, однако, подчеркнуть, что полярный растворитель может играть принципиальную роль в возникновении молекулярно-массовой зависимости K . Действительно, для ПФФ и ПФТФ, макромолекулы которых не обладают собственной (структурной) продольной составляющей диполя мономерного звена, в неполярных растворителях зависимость K от M отсутствует. Наоборот, в полярных растворителях, где возникает ближний полярный ориентационный порядок в системе полимер–растворитель, наблюдается классическая молекулярно-массовая зависимость равновесной константы Керра, характерная для полимеров со значительной равновесной и кинетической жесткостью цепи.

В заключение этого раздела отметим, что в рассматриваемом явлении существенную роль играет также жесткость (равновесная и кинетическая) макромолекулы. Действительно, для того, чтобы макромолекула даже при наличии продольной компоненты диполя мономерного звена (обусловленного либо дипольной структурой цепи, либо влиянием полярного растворителя) переориентировалась в электрическом поле в основном по крупномасштабному механизму, она должна обладать определенной кинетической (а, следовательно, и равновесной) жесткостью.

Именно поэтому электрическое ДЛП гибкоцепных полимеров (вне зависимости от полярности растворителя) происходит по мелкомасштабному механизму и молекулярно-массовая зависимость константы Керра для них отсутствует (за исключением олигомерной области).

Влияние полярных свойств растворителя на динамические характеристики макромолекул в электрических полях

Кратко обобщим результаты исследований неравновесного электрического ДЛП полимеров в различных растворителях. Хорошо известно [5, 105], что свободная релаксация макромолекул вслед за мгновенным выключением электрического поля вообще не зависит от природы электрического ДЛП (дипольные или бездипольные молекулы) и определяется лишь вращательной подвижностью макромолекул. Вращательная релаксация макромолекул при наличии электрического поля (прямоугольно- или синусоидально-импульсного) уже зависит от дипольных и анизотропных свойств макромолекул, однако, как было показано в работе [105], времена релаксации для жесткоцепных полимеров хорошо коррелируют с размерами и формой полимерных цепей вне зависимости от полярных свойств растворителя.

Вместе с тем, если структура полимерной цепи такова, что макромолекула не обладает заметной продольной составляющей дипольного момента мономерного звена, ориентация ее во внешнем электрическом поле не будет носить реверсивного характера. Поэтому в неполярных растворителях будет отсутствовать дисперсия постоянной составляющей электрического ДЛП при приложении к раствору внешнего синусоидального поля (например, для ПФФ и ПФТФ). Движение макромолекул в знакопеременном поле сводится к колебаниям около положения равновесия, определяемого анизотропией их диэлектрической поляризуемости и напряженностью электрического поля. Ситуация кардинально меняется, если такой полимер растворить в полярном растворителе. Возникающий за счет ориентационной корреляции между полярными молекулами растворителя и полимерной цепью диполь, имеющий заметную продольную составляющую, приводит к реверсивному вращению макромолекулы во внешнем знакопеременном поле.

Таким образом, результаты, изложенные в этом разделе, свидетельствуют о том, что величина электрического ДЛП в растворах полимеров (в особенности жесткоцепных) определяется не только полярным строением их макромолекул, но в значительной степени зависит от дипольной структуры применяемых растворителей. Последний фактор в случае сильно полярных жидкостей может играть решающую роль. Это может приводить не только к изменению дипольного момента полимерной цепи, но, в ряде случаев, к вариациям механизмов ориентации макромолекул во внешних электрических полях (т.е., самой природы наблюдаемого электрического ДЛП).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структуры и свойств цепных молекул является важным этапом при получении полимерных веществ с заранее заданными свойствами. К весьма чувствительным и информативным характеристикам цепных молекул относятся оптическая анизотропия и дипольный момент, определяемые с использованием методов ДЛП, фотоупругости и эффекта Керра полимерных растворов и гелей.

В первом приближении можно считать, что раствор, в котором находится макромолекулярный клубок, представляет собой сплошной бесструктурный континуум. Такой подход часто позволяет получать полезную информацию о строении цепных молекул. Однако многочисленные эксперименты, рассмотренные в настоящем обзоре, показали, что в формировании оптических и электрооптических свойств полимеров большую роль играют нековалентные взаимодействия между фрагментами цепных молекул и молекулами растворителя, приводящие к возникновению ближнего ориентационного порядка в полимерных растворах и гелях. В результате появляется существенная зависимость экспериментально определяемых физических характеристик (оптическая анизотропия, дипольный момент, время релаксации и т.д.) от структуры и свойств молекул растворителя. При этом ориентационный и дипольно-ориентационный порядок в системе полимер-растворитель могут изменить не только абсолютные значения измеряемых величин, но и знак измеряемых оптической анизотропии и электрического ДЛП.

Анализ полученных результатов показал, что учет эффектов, связанных с взаимной ориентацией молекул растворителя и фрагментов цепных молекул, позволяет делать весьма важные выводы о механизмах ориентации макромолекул во внешних полях и о самой природе наблюдаемых явлений – динамического ДЛП, фотоупругости, электрического ДЛП, поляризованной флуоресценции в различных средах.

В последнее время интерес к изучению сложных образований, являющихся результатом ассоциации нескольких химических частиц или фрагментов молекул, связанных друг с другом нековалентными взаимодействиями, весьма возрос. Такого рода ассоциаты можно рассматривать как результат молекулярной самоорганизации и самосборки, что позволяет детально разобраться в механизмах возникновения организованных, несущих информацию и выполняющих определенные функции молекулярных структур. Лауреат Нобелевской премии Жан-Мари Лен назвал это направление в физической химии полимеров, как науку о “программируемых высокоселективных нековалентных взаимодействиях” [106].

Указанное выше диктует необходимость разработки новых методических подходов для изучения таких объектов и явлений. Методы электрооптики, динамического ДЛП, фотоупругости, линейного ИК-дихроизма и поляризованной флуоресценции могут быть использованы в качестве инструментов для изучения пространственных структур на молекулярном уровне и механизмов их образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 5. С. 1063.
2. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Открытия. Изобретения. 1987. № 43. Диплом № 331.
3. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
4. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
5. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
6. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н. // Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. А. Блюмштейна. М: Мир, 1981. С. 57.
7. Stuart H.A., Volkmann H. // Z. phys. 1933. В. 83. № 2. С. 444.
8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
9. Stuart H.A. // Handbuch und Jahrbuch der Chemischen Physik. 1939. В.10 (III). С. 65.
10. Вукс М.Ф., Биленко И.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 23. № 1. С. 105.
11. Ансельм А.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1947. Т. 17. № 2. С. 489.
12. Сканава Г.И. Физика диэлектриков. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
13. Debye P., Menke H. // Ergebnisse techn. Röntgenkunde. 1931. В.11. № 1. С. 37
14. Zernike F., Prins J.A. // Z. phys. 1927. В. 41. № 1. С. 184.
15. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1977.
17. Peterlin A. // J. Polym. Sci. 1954. V. 12. № 1. P. 45.
18. Фрисман Э.В., Сибелева М.А., Красноперова А.В. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 4. С. 597.
19. Фрисман Э.В., Андрейченко В.Я. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1559.
20. Фрисман Э.В., Ан Бао Чжу // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1564.
21. Гармонова Т.И. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1962. № 22. С. 72.
22. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К., Дюжев Г.А., Камнев Ю.Г. // Укр. физ. журн. 1964. Т. 9. № 5. С. 521.
23. Фрисман Э.В., Дюжев Г.А., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 2. С. 341.
24. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1359.
25. Munk P. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1967. V. 32. № 8. P. 1541.
26. Frisman E.V., Dadivanian A.K. // J. Polym. Sci. С. 1967. № 16. P. 1001.

27. Грищенко А.Е., Витовская М.Г., Цветков В.Н., Воробьева Е.П., Сапрыкина Н.М., Мезенцева Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1280.
28. Fukuda M., Wilkes G.L., Stein R.S. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 7. P. 1417.
29. Dadivanyan A.K. // Polym. Prepr. 1975. V. 16. P. 654.
30. Дадиванян А.К., Гарибян В.Х., Саркисян Ж.А., Асланян В.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 745.
31. Дадиванян А.К., Ноа О.В., Новикович В.М. // Вестн. Московского педагогического ун-та. 2002. № 5. С. 144.
32. Дадиванян А.К. Диссертация д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1980.
33. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
34. Treloar L. // Trans Faraday Soc. 1946. V. 42. № 2. P. 273.
35. Кольцов А.Н., Бельникевич Н.Г., Грибанов А.В., Папков С.П., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 645.
36. Маклаков А.И., Деринковский В.С., Чалых А.Е., Серебренникова Т.А., Григорьев В.П. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 2. С. 379.
37. Эскин В.Е., Некрасова Т.Н., Жураев У.Б. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 5. С. 908.
38. Эскин В.Е., Жураев У.Б., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2529.
39. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996.
40. Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 783.
41. Грищенко А.Е., Витовская М.Г., Цветков В.Н., Андреева Л.Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 5. С. 800.
42. Грищенко А.Е., Воробьева Е.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 895.
43. Грищенко А.Е., Будовская Л.Д., Ростовский Е.Н., Иванова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2081.
44. Stein R.S. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. № 2. P. 327, 335.
45. Магарик С.Я., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2179.
46. Магарик С.Я., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1507.
47. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977.
48. Цветков В.Н. // Успехи химии. 1965. Т. 38. № 11. С. 1674.
49. Ямицкий В.М., Фомин Г.А., Сказка В.С., Захарова Э.Н., Кириллова И.Г., Тарасова Г.В., Будовская Л.Д., Ростовский Е.Н., Иванова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2713.
50. Дадиванян А.К., Агранова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1499.
51. Дадиванян А.К., Адонц В.Г., Айрапетян Г.А., Кан П.С., Левинтал С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 5. С. 392.
52. Katz L., Levinthal S. // Ann. Rev. Biophys. Bioeng. 1972. V. 1. № 2. P. 465.
53. Птицын О.Б., Шаронов Ю.А. // Журн. техн. физики. 1957. Т. 27. № 11. С. 2762.
54. Walter E., Reding F. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. P. 561.
55. Fuller C., Frosch S., Pape N. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 9. P. 1905.
56. Levitt M. // J. Mol. Biol. 1974. V. 82. № 2. P. 393.
57. Stein R.S., Hong S. // J. Macromol. Sci. 1976. V. 12. № 6. P. 125.
58. Frazer R.D. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1511; 1956. V. 24. № 1. P. 89; 1958. V. 28. № 5. P. 1113.
59. Unemura J., Takenaka T., Hayashi S., Gotoh R. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1968. V. 46. № 2. P. 228.
60. Асланян В.М., Гарибян В.Х., Дадиванян А.К. // Изв. АН АрмССР. Физика. 1978. Т. 13. № 3. С. 225.
61. Дадиванян А.К., Джавриян Дж.М., Агасарян В.Ю., Айрапетян Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 674.
62. Саржевский А.М., Севченко А.Н. Анизотропия поглощения и испускания света молекулами. Минск: Изд-во Белорусского гос. ун-та, 1971.
63. Остер Дж., Нусидзима Я. Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966.
64. Förster T. Fluoreszenz Organischer Verbindungen. Göttingen: Vandenhoeck und Reprecht, 1951.

65. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Фрейдзон Я.С., Шибяев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 586.
66. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. // Macromolecular Reactions. Chichester; New York; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1995.
67. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Штенникова И.Н., Охрименко Г.И. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1466.
68. Цветков В.Н., Штенникова И.Н., Рюмцев Е.И., Пирогова Г.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 7. С. 1583.
69. Tsvetkov V.N., Ryumtsev E.I., Pogodina N.V., Shtennikova I.N. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. P. 37.
70. Лорентц Г.А. Теория электронов. Л.; М.: ГОНТИ, 1934.
71. Stuart H.A. Die Struktur des freien Molekuls. Berlin: Springer, 1952.
72. Le Fevre C.G., Le Fevre R.J.W. // Rev. Pure Appl. Chem. 1955. V. 5. № 4. P. 261.
73. Le Fevre R.J.W. // Adv. Phys. Org. Chem. 1965. V. 3. P. 1.
74. Armstrong R.S., Aroney J.J., Le Fevre C.G. // J. Chem. Soc. 1958. № 3. P. 1474.
75. Le Fevre R.J.W., Williams A.J. // J. Chem. Soc. 1961. № 3. P. 1671.
76. Le Fevre R.J.W., Williams A.J. // J. Chem. Soc. 1964. № 1. P. 562.
77. Сканави Г.И. Физика диэлектриков (Область слабых полей). М., Л.: Физматгиз, 1949.
78. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486.
79. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
80. Scholte J.G. // Physica. 1949. V. 15. № 5–6. P. 437.
81. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 10. P. 911.
82. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
83. Цветков В.Н. // Коллоид журн. 1971. Т. 33. № 1. С. 154.
84. Buckingham A.D. Molecular Electro-Optics/Ed. by Ch. O'Konsky New York: Marcel Dekker INC, 1976.
85. Buckingham A.D., Pople J.A. // Proc. Phys. Soc. 1955. V. 68. Pt 10. № 430. P. 905.
86. Buckingham A.D., Raab R.E. // J. Chem. Soc. 1957. № 5. P. 2341.
87. Ramshaw J.D., Schaefer D.W., Wough J.S., Deutch J.M. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 3. P. 1239.
88. Цветков Н.В. // Вестн. ЛГУ. 1990. Сер. 4. Вып. 4. № 25. С. 22.
89. Aroney M.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 1977. B. 16. № 10. S. 663.
90. Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 664.
91. Верещагин А.Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. М.: Наука, 1982.
92. Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 5. P. 575.
93. Цветков Н.В., Зуев В.В., Ксенофонтов И.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 1950.
94. Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 10. P. 1103.
95. Цветков Н.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1993. Т. 330. № 6. С. 725.
96. Цветков Н.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1639.
97. Бушин С.В., Смирнов К.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1082.
98. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.С., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Степанова А.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 391.
99. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Беляева Е.В., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 4. С. 503.
100. Shifrina Z.B., Averina M.S., Rusanov A.L., Wagner M., Mullen K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3525.
101. Андреева Л.Н., Бушин С.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Аверина М.С., Кеитов М.Л., Шифрина

- на З.Б., Русанов А.Л., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 248.
102. Yatakaawa H. // *Macromolecules*. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
103. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Аверина М.С., Кештов М.Л., Шифрина З.Б., Русанов А.Л. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 2. С. 297.
104. Цветков Н.В., Зуев В.В., Ксенофонтов И.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // *Докл. РАН*. 1997. Т. 354. № 6. С. 783.
105. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // *Успехи химии*. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
106. *Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы* / Под ред. Ж.-М. Лен. Новосибирск: Наука, 1998.

Short-Range Orientational Order in Polymer–Solvent Systems

A. K. Dadivanyan^a, A. E. Grishchenko^b, N. V. Tsvetkov^b, and E. I. Ryumtsev^b

^a *Moscow State Regional University,
ul. Radio 10a, Moscow, 105005 Russia*

^b *Faculty of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

e-mail: dadivank@mail.ru

Abstract—This review presents the results on studying short-range order in polymer solutions by polarization optical, electrooptical, and spectroscopic methods. The effect of short-range orientational order on dynamic birefringence, photoelasticity, electric-field-induced birefringence, IR absorption spectra, and fluorescence polarization in polymer–solvent systems has been studied. The problem concerning the account for internal field in optical and electrooptical experiments is considered. We present the results on studying the effect of characteristics of both a polymer and a solvent on the parameters characterizing short-range orientational order in polymer solutions.

УДК 541.64:547(345+258.11)

“ЖИВАЯ” ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-МЕТИЛ-2-ПЕНТИНА И 1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{NbCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}^1$

© 2008 г. Э. Ю. Султанов, М. Ю. Горшкова, Е. Н. Семенистая, В. С. Хотимский

Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
(ИНХС РАН)

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 26.02.2008 г.

Принята в печать 23.06.2008 г.

Изучена полимеризация 4-метил-2-пентина и 1-триметилсилил-1-пропина на каталитических системах на основе пентахлорида ниобия в присутствии сокатализаторов Et_3SiH , Bu_4Sn , Ph_4Sn , Ph_3SiH . Получены прямые доказательства “живой” полимеризации 4-метил-2-пентина и 1-триметилсилил-1-пропина на каталитической системе $\text{NbCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$: линейная зависимость ММ от конверсии и продолжение роста цепи при введении новой порции мономера.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению полимеризации замещенных ацетиленов связан с уникальными свойствами образующихся полиацетиленов, которые находят применение как электрические проводники, газоразделительные мембраны, жидкие кристаллы, органические светоизлучающие диоды, а также используются в стекловолоконной и нелинейной оптике [1–3].

За последние 20 лет были подробно изучены реакции полимеризации ряда замещенных ацетиленов на разных каталитических системах и в различных условиях. В настоящее время принято, что полимеризация ацетиленовых углеводородов представляет собой метатезисную полимеризацию, которая в присутствии катализаторов переходных металлов 5- и 6-й групп протекает по карбеновому механизму. Этот механизм для полимеризации замещенных ацетиленов был предложен еще в 1975 г. [4], а позже был подтвержден полимеризацией фенилацетилена, меченного атомами ^{13}C [5]. В 1987 г. были впервые опубликованы данные, свидетельствующие о “живой” полимеризации некоторых ацетиленов [6, 7]; с тех пор

были получены доказательства “живой” полимеризации монозамещенных ацетиленов [8, 9] и дизамещенных ацетиленов [1, 6], не содержащих объемных заместителей, на катализаторах на основе MoOCl_4 и WOCl_4 , монозамещенных ацетиленов [7] на катализаторах на основе MoCl_5 , 2-бутина [10] на карбенах тантала, фенилацетиленов [11, 12] на комплексах родия. В то же время “живая” полимеризация дизамещенных ацетиленов, имеющих разветвленную структуру и содержащих объемные заместители, изучена мало.

С другой стороны, 1,2-замещенные полиацетилены, такие как поли-1-триметилсилил-1-пропин (ПТМСП) и поли-4-метил-2-пентин (ПМП) благодаря своим уникально высоким коэффициентам газопроницаемости, высокой селективности к конденсирующимся углеводородам и хорошим механическим свойствам являются перспективными материалами для использования в качестве высокоэффективных паро- и газоразделительных мембран [13–16]. Данных о “живой” полимеризации 4-метил-2-пентина в литературе нет, а для 1-триметилсилил-1-пропина (ТМСП) нет прямого доказательства “живой” полимеризации (продолжения роста цепи при добавлении второй порции мономера). Известно, что “живая” полимеризация позволяет получать полимеры с заданной ММ, узким ММР, низкой композиционной неоднородностью, а также дает возможность

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00553-а).

E-mail: sultanov@ips.ac.ru (Султанов Эльдар Юсуфович).

проводить синтез блок-сополимеров методом последовательной полимеризации мономеров. Блок-сополимеры 4-метил-2-пентина с ТМСП могут сочетать ценные качества ПМП и ПТМСП и представлять практический интерес.

В настоящей работе изучена возможность “живой” полимеризации 4-метил-2-пентина и ТМСП на каталитической системе $\text{NbCl}_5\text{--Ph}_4\text{Sn}$ в циклогексане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для полимеризации использовали мономеры 4-метил-2-пентин (99.9%) и ТМСП (99.9%), синтезированные по методикам, разработанным совместно с Научно-производственным объединением Открытое акционерное общество “Ярсинтез” [17, 18]. Для дополнительной очистки перед полимеризацией мономер и циклогексан (99%) фирмы “Fluka” трижды перегоняли над гидридом кальция в атмосфере аргона высокой чистоты.

Катализатор пентахлорид ниобия NbCl_5 (99.9%) фирмы “Fluka”, а также сокатализаторы тетрафенилолово Ph_4Sn (97%), тетрабутилолово Bu_4Sn (98%), трифенилсилан Ph_3SiH (97%) и триэтилсилан Et_3SiH (97%) фирмы “Fluka” использовали без дополнительной очистки.

Методика полимеризации 4-метил-2-пентина заключается в следующем. В стеклянном реакторе в токе аргона высокой чистоты при 25°C в течение 30 мин интенсивно перемешивали раствор 0.15 г (0.55 ммоль) NbCl_5 и 0.24 г (0.55 ммоль) Ph_4Sn в 28 мл циклогексана. Затем к каталитическому раствору добавляли 2.4 г (27.5 ммоль) 4-метил-2-пентина. Перед выделением полимера реакционную массу обрабатывали метанолом (30 мл) для дезактивации катализатора. Далее полимер растворяли в CCl_4 (300 мл) и осаждали в метаноле (1.5 л), отфильтровывали и высушивали на воздухе в течение 24 ч. Полученный полимер повторно растворяли в CCl_4 и пересаждали в метаноле, высушивали в вакууме, после чего определяли выход продукта.

При последовательной полимеризации вторую порцию мономера вводили через 24 ч (за это время первая порция мономера полимеризуется на 100%).

Полимеризацию ТМСП осуществляли по аналогичной методике.

Значения характеристической вязкости для образцов полимеров измеряли в CCl_4 при 25°C в вискозиметре Оствальда–Уббеллоде.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ в циклогексане при 20°C, используя хроматограф марки “Waters”, оснащенный рефрактометрическим детектором “Waters R401” и системой колонок: 2 × PLgel 5μ MiniMIX-C. Молекулярно-массовые характеристики рассчитывали по калибровочной зависимости, полученной для охарактеризованных образцов с различными ММ (ГПХ с детекторами по светорассеянию и рефрактометрии в циклогексане). Точность определения ММ ±10%. Сбор и обработку данных проводили с помощью программного обеспечения Мультихром 1.6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор Nb-содержащих катализаторов для полимеризации 4-метил-2-пентина и ТМСП обусловлен тем, что ПМП с выходом, близким к 100%, образуется только на катализаторах на основе NbCl_5 [16]. Оптимальным растворителем как для 4-метил-2-пентина, так и для ТМСП, является циклогексан [19], в котором оба мономера полимеризуются в гомогенных условиях. Изучение полимеризации этих мономеров в одних и тех же условиях связано с возможным применением полученных данных в дальнейших исследованиях при синтезе блок-сополимеров ТМСП с 4-метил-2-пентином методом последовательной полимеризации.

Известно, что использование сокатализаторов при полимеризации замещенных ацетиленов на хлоридах переходных металлов 5- и 6-й групп, как правило, ускоряет полимеризацию [20]. Сокатализаторы выступают в качестве слабых восстановительных агентов по отношению к пентахлориду ниобия, что способствует образованию более активных частиц, на которых осуществляется быстрый рост цепи. Исследование полимеризации 4-метил-2-пентина и ТМСП на чистом NbCl_5 и на NbCl_5 с сокатализаторами Et_3SiH , Bu_4Sn , Ph_4Sn , Ph_3SiH показало, что оба мономера полимеризуются с выходом 100% на катализаторах $\text{NbCl}_5\text{--Ph}_4\text{Sn}$ и $\text{NbCl}_5\text{--Ph}_3\text{SiH}$ (табл. 1), что являет-

Таблица 1. Полимеризация 4-метил-2-пентина и ТМСП на каталитических системах на основе NbCl₅ в циклогексане ([мономер]₀ = 1 моль/л, [катализатор] = [сокатализатор] = 20 ммоль/л, время полимеризации 24 ч, T = 25°C)

Полимер	Каталитическая система	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$[\eta]$, дл/г
ПМП	NbCl ₅	90	760	1.95	3.10
	NbCl ₅ /Bu ₄ Sn	~100	260	1.85	3.00
	NbCl ₅ /Ph ₄ Sn	~100	525	1.90	2.80
	NbCl ₅ /Et ₃ SiH	~100	240	1.80	2.80
	NbCl ₅ /Ph ₃ SiH	~100	330	2.30	2.20
ПТМСП	NbCl ₅	90	205	1.50	0.75
	NbCl ₅ /Bu ₄ Sn	50	310	1.70	1.00
	NbCl ₅ /Ph ₄ Sn	~100	260	1.50	0.55
	NbCl ₅ /Et ₃ SiH	65	350	2.40	1.20
	NbCl ₅ /Ph ₃ SiH	~100	245	1.75	0.75

ся предпосылкой протекания “живой” полимеризации в этих условиях. Для полученных полимеров ПТМСП и ПМП молекулярно-массовое распределение имеет мономодальный характер и значение $M_w/M_n \geq 1.5$. Для идеальной “живой” полимеризации $M_w/M_n \leq 1.1$ и может быть достигнуто при эффективном смешении реагентов в ходе полимеризации. Наблюдаемое существенное расширение ММР при полимеризации, вероятно, связано с тем, что изучение процесса осуществляется в условиях образования полимеров с высокой ММ ($M_n > 2 \times 10^5$), вследствие чего не удается провести достаточно эффективное перемешивание и, следовательно, строго соблюдения постоянства концентрации мономера по всему реактору и однородность температуры реакционной смеси по объему.

Для дальнейшего изучения полимеризации 4-метил-2-пентина и ТМСП нами была выбрана каталитическая система NbCl₅-Ph₄Sn. Зависимость M_n от конверсии 4-метил-2-пентина (рис. 1) имеет линейный характер, что является одной из особенностей “живой” полимеризации. Наблюдаемое отклонение от линейности можно объяснить тем, что при высоких конверсиях образуются полимеры с высокими ММ и характеристической вязкостью, что затрудняет тепло- и массообмен в процессе полимеризации. При добавлении в реакционную смесь (после конверсии мономера 100%) новой порции 4-метил-2-пентина полимеризация возобновляется. В результате образуется полимер с узким ММР (рис. 2) и большей ММ (табл. 2). Повышение ММ при введении новой порции мономера означает продолжение ро-

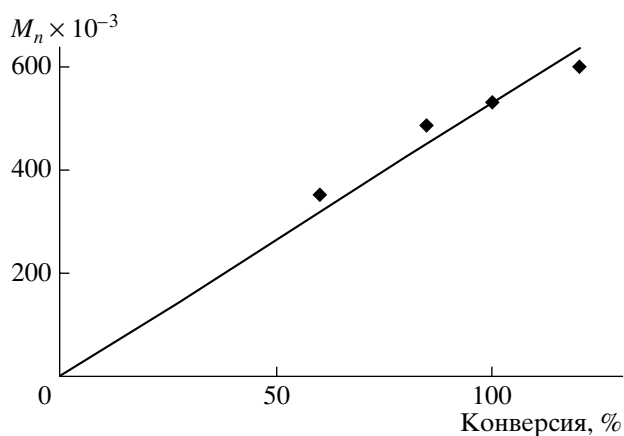


Рис. 1. Зависимость M_n ПМП от конверсии мономера.

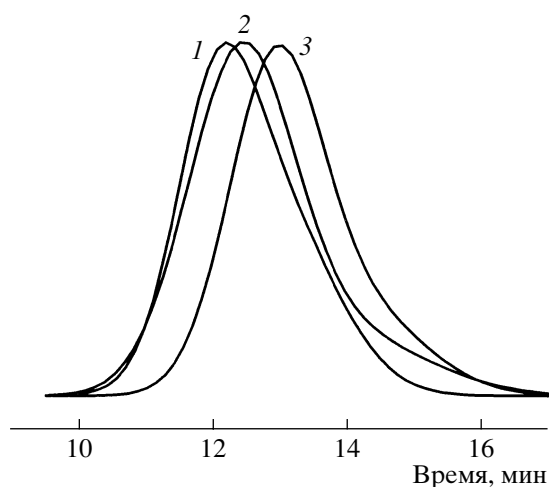


Рис. 2. Кривые ММР образцов ПМП. Конверсия 120 (100 + 20) (1), 100 (2) и 60% (3).

Таблица 2. Полимеризация 4-метил-2-пентина на $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ в циклогексане ($[\text{мономер}]_0 = 1$ моль/л, $[\text{катализатор}] = [\text{сокатализатор}] = 20$ ммоль/л, $T = 25^\circ\text{C}$)

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$[\eta]$, дл/г
60	350	1.6	1.2
85	485	1.9	2.2
100	525	1.9	2.8
120*	600	1.8	3.3

* Здесь и в табл. 3 $[\text{мономер}]_0 = 1$ моль/л + 1 моль/л, вторую порцию мономера добавляли через 24 ч.

Таблица 3. Полимеризация ТМСП на $\text{NbCl}_5/\text{Ph}_4\text{Sn}$ в циклогексане ($[\text{мономер}]_0 = 1$ моль/л, $[\text{катализатор}] = [\text{сокатализатор}] = 20$ ммоль/л, $T = 25^\circ\text{C}$)

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$[\eta]$, дл/г
20	60	1.9	0.15
85	200	1.6	0.45
100	260	1.5	0.55
200*	480	2.3	1.40

ста цепи, т.е. рост цепи продолжается на “живых” активных центрах образовавшегося полимера. Это является главным доказательством “живой” полимеризации. Таким образом, полученные данные, а именно рост цепи при добавлении новой порции мономера, линейная зависимость M_n от конверсии и узкое ММР свидетельствуют о протекании полимеризации 4-метил-2-пентина по механизму “живых” цепей. Невысокая конверсия второй порции мономера, возможно, связана с увеличением вязкости реакционной смеси, обусловленной высокой ММ полимера, что приводит

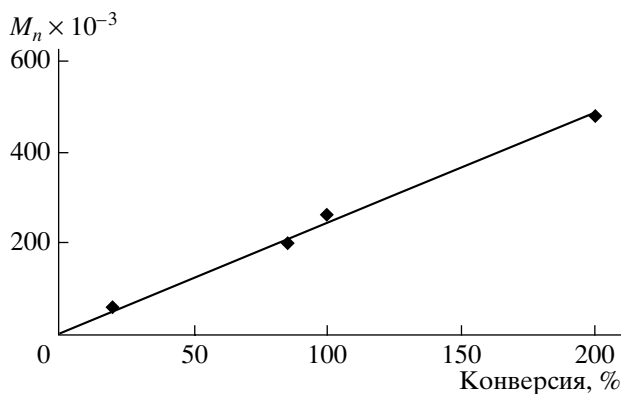


Рис. 3. Зависимость M_n ПТМСП от конверсии мономера.

к значительному уменьшению скорости роста цепи.

При полимеризации ТМСП установлена линейная зависимость M_n от конверсии мономера (рис. 3). Узкое ММР и линейная зависимость M_n от конверсии ТМСП также были получены в работах [7, 21], однако продолжения роста цепи при введении новой порции мономера в них не наблюдалось. Данный факт авторы объясняли наличием примесей в исходном мономере, а также высказывалось предположение, что это может быть связано с природой используемой полимеризационной системы. В нашей работе при добавлении в реакционную смесь (после конверсии мономера 100%) новой порции ТМСП полимеризация возобновляется, и новая порция мономера полимеризуется полностью. При этом увеличивается ММ (табл. 3) и образуется полимер с мономодальным ММР (рис. 4). Некоторое расширение ММР можно объяснить возрастанием вязкости полимеризационного раствора, что в свою очередь затрудняет перемешивание и равномерное распределение мономера в реакционной смеси.

Таким образом, при полимеризации на катализаторе $\text{NbCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$ как 4-метил-2-пентина, так и ТМСП, наблюдается линейная зависимость M_n от конверсии, узкое и мономодальное ММР и продолжение роста цепи при введении новой порции мономера. На основании этих данных можно заключить, что реакция образования ПМП и

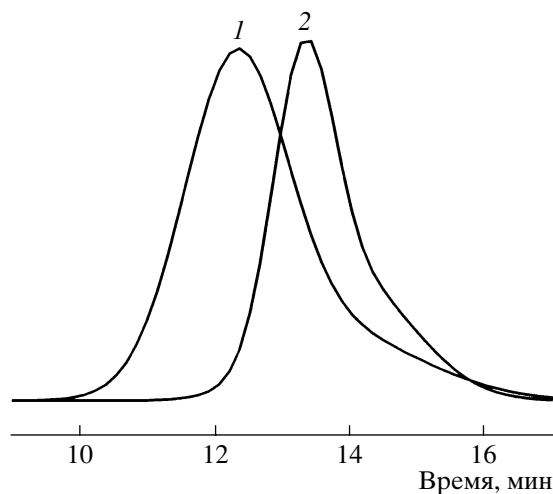


Рис. 4. Кривые ММР образцов ПТМСП. Конверсия 200 (100 + 100) (1) и 100% (2).

ПТМСР представляет собой “живую” полимеризацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Masuda T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 2. P. 165.
- Lam J.W., Tang B.Z. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 17. P. 2607.
- Masuda T., Higashimura T. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 81. P. 121.
- Masuda T., Sasaki N., Higashimura T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 717.
- Katz T.J., Hacker S.M. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 7. P. 2182.
- Masuda T., Yoshimura T., Fujimori J., Higashimura T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. № 23. P. 1805.
- Kunzler J., Percec V. // Polym. Bull. 1987. V. 18. № 4. P. 303.
- Hayano S., Masuda T. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 2. P. 233.
- Kunzler J., Percec V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 5. P. 1221.
- Wallace K.C., Liu A.H., Davis W.M., Schrock R.R. // Organometallics. 1989. V. 8. № 3. P. 644.
- Saeed I., Shiotsuki M., Masuda T. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 25. P. 8567.
- Mayershofer M.G., Nuyken O. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 23. P. 5723.
- Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 14. P. 2133.
- Yave W., Peinemann K.-V., Shishatskiy S., Khotimskiy V., Chirkova M., Matson S., Litvinova E., Lecerf N. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 25. P. 8991.
- Morisato A., Pinnau I. // J. Membr. Sci. 1996. V. 121. № 2. P. 243.
- Хотимский В.С., Матсон С.М., Литвинова Е.Г., Бондаренко Г.Н., Ребров А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1259.
- Суровцев А.А., Петрушанская Н.В., Карпов О.П., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. Пат. 2228323 Россия // Б.И. 2004. № 13.
- Литвинова Е.Г., Мелехов В.М., Петрушанская Н.В., Роцева Г.В., Федотов В.Б., Фельдблум В.Ш., Хотимский В.С. Пат. 1823457 Россия // Б.И. 1993. № 23.
- Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 5. P. 721.
- Masuda T., Isobe E., Hamano T., Higashimura T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2448.
- Fujimori J., Masuda T., Higashimura T. // Polym. Bull. 1988. V. 20. № 1. P. 1.

Living Polymerization of 4-Methyl-2-pentyne and 1-Trimethylsilyl-1-propyne Initiated by $\text{NbCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}_1$ Catalyst

E. Yu. Sultanov, M. Yu. Gorshkova, E. N. Semenistaya, and V. S. Khotimskii

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: sultanov@ips.ac.ru

Abstract—The polymerization of 4-methyl-2-pentyne and 1-trimethylsilyl-1-propyne initiated by catalytic systems based on niobium pentachloride and Et_3SiH , Bu_4Sn , Ph_4Sn , and Ph_3SiH as cocatalysts has been investigated. Direct evidence for the living polymerization of 4-methyl-2-pentyne and 1-trimethylsilyl-1-propyne with the $\text{NbCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}_1$ catalytic system is derived. These are the linear molecular mass dependence on conversion and the continuation of chain propagation after introduction of a new monomer portion.

УДК 541(64+24):543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ МАССА ПОЛИМЕРА И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2008 г. А. А. Савицкий, В. М. Копылов, Д. И. Шрагин

Федеральное государственное унитарное предприятие

“Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений” (ГНИИХТЭОС)
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 28.02.2008 г.

Принята в печать 01.07.2008 г.

Предложен метод определения молекулярных показателей гибкоцепных полимеров, которые подчиняются принципу универсальной калибровки и для которых измерена их характеристическая вязкость. Метод основан на исследовании зависимостей гидродинамического объема $M_n[\eta]$, $M_w[\eta]$, $M_z[\eta]$ и $M_\eta[\eta]$ от параметра a уравнения Марка–Куна–Хаувинка. Показано, что величина среднего массового гидродинамического объема $M_w[\eta]$ в пределах изменения параметра a от 0.5 до 0.8 практически постоянна. Это позволяет оценить величину M_w по одному значению характеристической вязкости. Вводится в рассмотрение понятие хроматографической массы полимера, которое применяется при определении других молекулярно-массовых параметров.

В некоторых случаях применения эксклюзионной хроматографии, когда неизвестна индивидуальная калибровка анализируемого полимера, для определения характеристик ММР этого полимера рекомендуют решать систему уравнений [1]

$$[\eta] = K_\eta^{1/(1+a)} \sum h_i f_i^{a/(1+a)} \quad (1a)$$

$$M_w = K_\eta^{-1/(1+a)} \sum h_i f_i^{1/(1+a)} \quad (1б)$$

$$M_n^{-1} = K_\eta^{1/(1+a)} \sum h_i f_i^{-1/(1+a)}, \quad (1в)$$

где h_i – нормированная i -я высота хроматограммы, f_i – величина гидродинамического объема $(M[\eta])_i$ в зависимости от объема элюирования V_i , K_η , a – параметры уравнения Марка–Куна–Хаувинка.

Однако можно получить интересные результаты, если проанализировать произведения $(M_n[\eta])$, $(M_w[\eta])$, которые следуют из приведенных уравнений, как функциональные зависимости показателя a . К указанным произведениям имеет смысл добавить также произведения $(M_z[\eta])$ и $(M_\eta[\eta])$. Ниже приведены соотношения,

по сути являющиеся выражениями для определения усредненных величин гидродинамического объема макромолекул анализируемого полимера, а именно среднечисленного, среднемассового, z -среднего и средневязкостного гидродинамических объемов макромолекул соответственно.

$$M_n[\eta] = [\sum h_i f_i^{a/(1+a)}] / [\sum h_i f_i^{-1/(1+a)}] \quad (2a)$$

$$M_w[\eta] = [\sum h_i f_i^{a/(1+a)}] [\sum h_i f_i^{1/(1+a)}] \quad (2б)$$

$$M_z[\eta] = [\sum h_i f_i^{2/(1+a)}] \times [\sum h_i f_i^{a/(1+a)}] / [\sum h_i f_i^{1/(1+a)}] \quad (2в)$$

$$M_\eta[\eta] = [\sum h_i f_i^{a/(1+a)}]^{(1+a)/a} \quad (2г)$$

На рис. 1 представлены графики функций (2а)–(2г) в зависимости от величины показателя a для модельного образца со следующими молекулярными характеристиками: $M_z = 45 \times 10^4$, $M_w = 15 \times 10^4$ и $M_n = 5 \times 10^4$, причем значение ММ пика хроматограммы совпадает с величиной M_w , что характерно, например, для хроматограмм ПДМС. Как показывает расчет, проведенный нами по формулам (2а)–(2г), общий вид кривых и их вза-

E-mail: alansav@inbox.ru (Савицкий Александр Андреевич).

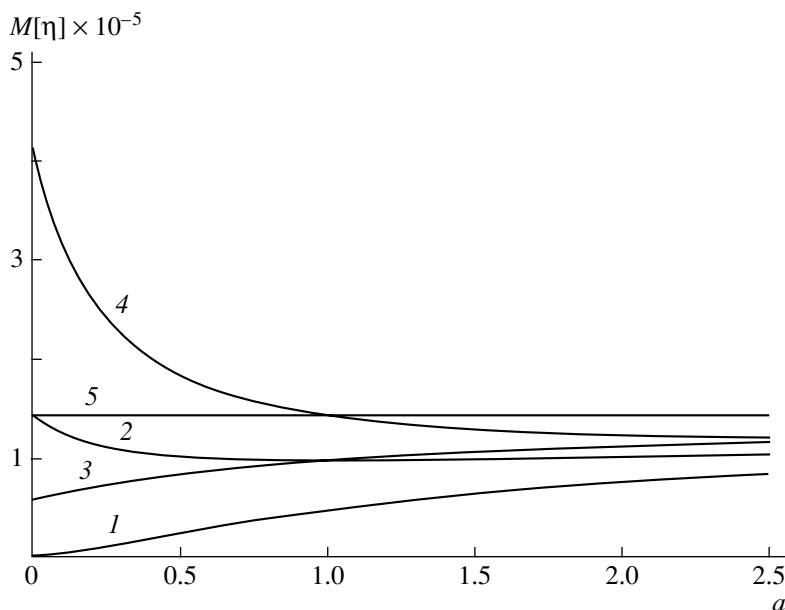


Рис. 1. Графики зависимостей $M_n[\eta]$ (1), $M_w[\eta]$ (2), $M_\eta[\eta]$ (3), $M_z[\eta]$ (4) и $M_{ch}[\eta]$ (5) от показателя a . Пояснения в тексте.

имное расположение сохраняются при использовании различных расчетных и экспериментальных хроматограмм.

Для построения графиков функций гидродинамического объема от показателя a (2а)–(2г) использовали уравнение Марка–Куна–Хаувинка вида

$$\lg [\eta] = -3.632 + 0.672 \lg M \quad (3a)$$

Коэффициенты этого выражения рассчитаны из нелинейно-логарифмической зависимости характеристической вязкости от ММ [2, 3] для системы ПС–ТГФ

$$\lg [\eta] = A + B \lg M + C \lg^2 M \quad (3б)$$

при помощи уравнений связи $\lg K = A - C[\lg^2(M_1M_2)/4 - \lg^2(M_2/M_1)/12]$ и $a = B + C \lg(M_1M_2)$ [3], где $A = -2.479$, $B = 0.174$ и $C = 0.053$, а граничные значения ММ интервала применения уравнения (3а) M_1 и M_2 принимали равными 5×10^3 и 5×10^5 соответственно.

С помощью уравнения (3а) и калибровочного выражения для хроматографической системы ($\lg M = 10.1903 - 0.4112V$) легко получить универсальную калибровочную зависимость в виде

$$\lg f(V) = \lg M[\eta] = 13.406 - 0.6875V \quad (4)$$

Аналогичным способом определяются универсальные калибровочные зависимости и для других растворителей, для которых известны нелинейно-логарифмические зависимости, подобные выражению (3б).

Хроматограмму модельного образца представляли в виде обобщенной хроматографической функции [4]

$$h = AM^B \exp(-CM^D)$$

Обобщенную хроматографическую функцию применяют для описания экспериментальных хроматограмм, причем все расчеты должны производиться на линейном участке калибровочной кривой, построенной в координатах $V-\lg M$ [5].

После преобразований, произведенных в работе [4], получим выражение, более подходящее для описания хроматограммы полимера:

$$h = h_p \exp \left[-\frac{d_2^2}{\beta^2} (V - V_p)^2 P(x - x_p) \right] \quad (5)$$

Здесь h_p и V_p – координаты пика хроматографической кривой,

Таблица 1. Значения параметра $(s)_k$ в зависимости от коэффициента полидисперсности и величины критерияльного параметра распределения D

D	$M_{ch} [\eta]$	$(s)_\eta$	$(s)_n$	$(s)_w$	$(s)_z$
Для отношения $M_w/M_n = 1.5$					
-1	48600	0.075	0.118	-0.041	-0.460
0	42200	0.063	0.126	-0.028	-0.182
1	40000	0.052	0.139	-0.020	-0.112
2	38100	0.045	0.155	-0.016	-0.084
Для отношения $M_w/M_n = 3.0$					
-1	1207000	0.246	0.292	-0.225	-2.660
0	196600	0.171	0.342	-0.076	-0.493
1	142700	0.103	0.472	-0.036	-0.181
2	128100	0.079	0.540	-0.025	-0.120

$$x - x_p = Dd_2(V_p - V), \quad d_2 = 0.4112/\lg(e) = 0.9468,$$

$$P(x - x_p) = \frac{2[e^{(x-x_p)} - 1 - (x-x_p)]}{(x-x_p)^2}$$

$$\text{и } \beta^2 = 2/(BD)$$

Критериальный параметр D может принимать значения целого числа (-1, 0, 1 и 2) для "опорных" функций ММР и промежуточные – для любых других экспериментальных хроматограмм. При $D = -1$ пиковое значение хроматограммы $M_p = M_n$, при $D = 0$ величина $M_p = (M_w M_n)^{1/2}$ и в случаях, когда $D = 1$, пиковое значение хроматограммы M_p равно M_w и при $D = 2$ значение $M_p = (M_z M_w)^{1/2}$.

Таким образом, варьируя величинами параметров D , V_p и β^2 , причем величина последнего связана с шириной хроматографической кривой, можно получить любой вид расчетной хроматограммы и использовать ее при определении поведения зависимостей (2а)–(2г) от величины a .

Кроме указанных функциональных зависимостей (2а)–(2г), на рис. 1 проведена дополнительная графическая линия, которая соответствует определенной величине гидродинамического объема, рассчитываемой по формуле

$$M_{ch}[\eta] = \left[\sum h_i f_i \right] \quad (6)$$

Молекулярную массу M_{ch} , которую легко найти из выражения (6), назовем хроматографической массой полимера, поскольку ее значение

можно определить только с использованием метода эксклюзионной хроматографии, таким образом M_{ch} является более инструментальной величиной (величиной одного метода), чем статистической. В этом смысле обнаруживается сродство хроматографической массы с M_η .

К тому же по своей величине M_{ch} хорошо вписывается в известный ряд молекулярных параметров: $M_n < M_\eta < M_w < M_{ch} < M_z$, заполняя свободное место между M_w и M_z , в экспериментальном интервале использования показателя $a = 0.5-0.8$ для гибкоцепных полимеров.

Кроме того, если в выражениях (2а)–(2г) считать величину показателя a бесконечно большой, то значения всех указанных молекулярных параметров будут стремиться к одной величине – M_{ch} .

Способ расчета хроматографической массы из соотношения (6) выгодно отличается тем, что требует наличия одного значения характеристической вязкости образца. Для вычисления других молекулярных параметров необходимо знание параметра a .

Однако в экспериментальных пределах изменения параметра a от 0.5 до 0.8 функциональные зависимости (2а)–(2г) ведут себя по-разному. Особенно отлично от других поведение функции (2б) для $M_w[\eta]$. Как видно на рис. 1, степень зависимости произведения $M_w[\eta]$ от показателя a гораздо слабее по сравнению с другими функциями.

Для количественного определения степени зависимости, которую обозначили через $(s)_k$, произведений $M_n[\eta]$, $M_w[\eta]$, $M_z[\eta]$ и $M_\eta[\eta]$ от показателя a использовали выражение

$$(s)_k = \ln[V_k(0.8)/V_k(0.5)], \quad (7)$$

где под k подразумевается n , w , z и η , $V_k(0.8)$ и $V_k(0.5)$ – гидродинамические объемы при $a = 0.8$ и 0.5 соответственно.

В табл. 1 приведены рассчитанные величины параметра $(s)_k$ для стандартных образцов с одинаковой $M_n = 5 \times 10^4$, но разными значениями полидисперсности 1.5 и 3 и с различными типами распределения от $D = -1$ до $D = 2$.

Видно, что увеличение значения полидисперсности приводит к усилению зависимости гидродинамических объемов от показателя a для всех ти-

пов распределения, однако для среднемассового гидродинамического объема $(s)_w < 0.1$. Это позволяет найти M_w в пределах ошибки опыта с использованием универсальной калибровочной зависимости и характеристической вязкости исследуемого полимера.

На практике для каждого исследуемого образца полимера можно построить графики, подобные тем, которые приведены на рис. 1, и вычислить значения параметра $(s)_k$, чтобы получить вполне определенную информацию о данном образце.

В том случае, если имеются несколько образцов с известными значениями характеристической вязкости, то можно воспользоваться процедурой расчета, которая предполагает определение показателя a с последующим вычислением всех молекулярно-массовых характеристик этих образцов.

Для этого необходимо рассчитать по соотношению (6) величину произведения $M_{ch}[\eta]$ для каждого образца полимера. Затем, используя линейное уравнение

$$\lg M_{ch}[\eta] = [(a + 1)/a] \lg[\eta] - (1/a) \lg K_\eta, \quad (8)$$

можно определить первое значение показателя a (рис. 2). Найденный таким образом показатель a имеет для дальнейших расчетов достаточно важное значение, поскольку, как показывает практика применения предлагаемой процедуры для гибкоцепных полимеров, желателно попадание первого значения в интервал 0.5–1.0. Иные величины показателя a будут указывать на возможные погрешности в определении характеристической вязкости или построения калибровочных зависимостей для данной хроматографической системы, причем на последнее следует обратить особое внимание.

Второй шаг в расчетах делается с учетом значения полученного значения показателя a . После

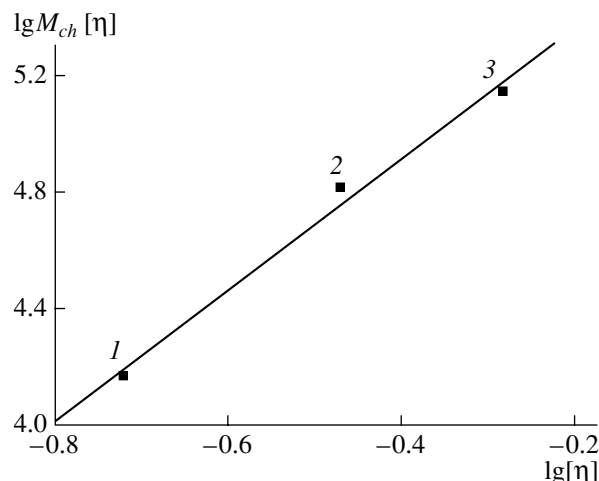


Рис. 2. Линейная аппроксимация данных, представленных в табл. 2, по выражению (8). Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 2.

подстановки величины показателя a в соотношение (2г) можно найти величину средневязкостного гидродинамического объема для каждого из исследуемых образцов. После замены в уравнении (8) хроматографической ММ на средневязкостную и решения данного уравнения получим второе значение показателя a , которое является приближенным значением присутствующего в уравнении Марка–Куна–Хаувинка показателя a . Для уточнения параметра можно предпринять следующие шаги вычислений до приемлемой сходимости результатов расчетов.

Конечное значение показателя a позволяет определить по соотношениям (2а)–(2г) молекулярные характеристики исследуемых образцов, а также построить индивидуальную калибровочную зависимость для данного полимера.

Для примера была использована система ПДМС–толуол с охарактеризованными образцами. Все полученные экспериментальные и расчетные данные по трем образцам сведены в табл. 2. Решение уравнения (8) методом наимень-

Таблица 2. Характеристическая вязкость и расчетные молекулярные параметры трех образцов системы ПДМС–толуол

Образец, №	[η], дл/г	$M_{ch}[\eta]$	a_1	a_2	a_3	$M_\eta \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_z \times 10^{-3}$
1	0.19	14800	–	–	–	39.5	6.3	44.0	87.0
2	0.34	65 100	0.80	0.78	0.77	101.0	13.0	111.0	215.0
3	0.52	139200	–	–	–	142.3	15.5	155.0	320.0

ших квадратов дает первое значение показателя $a = 0.8$. После проведения еще двух шагов приближения было получено окончательное значение показателя a , равное 0.77, на основании которого были рассчитаны все необходимые молекулярные характеристики для трех образцов ПДМС.

В заключение можно предложить использовать рис. 1 в качестве отчета о проделанном эксклюзионно-хроматографическом анализе полимера, поскольку при наличии дополнительного экспериментального материала (значения ММ, характеристической вязкости, показателя a уравнения Марка–Куна–Хаувинка) можно расширить информационную базу о данном полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беленький Б.Г., Нефедов П.П.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1658.
2. *Wagner H.L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1101.
3. *Савицкий А.А., Скороходов И.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 669.
4. *Савицкий А.А., Скороходов И.И.* // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 12. С. 2245.
5. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. С. 55.

Chromatographic Mass of a Polymer and Its Use for Determining the Molecular Mass Characteristics

A. A. Savitskii, V. M. Kopylov, and D. I. Shragin

State Unitary Enterprise, State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia
e-mail: alansav@inbox.ru

Abstract—The method has been proposed for determining the molecular characteristics of flexible-chain polymers that obey the universal calibration principle and for which there are available experimental data on the intrinsic viscosity. This method is based on studying the dependence of the hydrodynamic volume $M_n[\eta]$, $M_w[\eta]$, $M_z[\eta]$, and $M_\eta[\eta]$ on parameter a in the Mark–Kuhn–Houwink equation. It has been found that, for parameter a varying in the range from 0.5 to 0.8, the weight-average hydrodynamic volume $M_w[\eta]$ remains almost unchanged. This allows estimation of M_w based on a single intrinsic viscosity value. The notion of the chromatographic mass of a polymer is advanced and is employed for determining other molecular mass parameters.

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ В ТВЕРИ

27–29 марта 2008 г. в Твери на базе Тверского государственного университета (ТвГУ) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и ряда химических предприятий города состоялись юбилейные XV региональные Каргинские чтения. Если первые чтения носили скорее мемориальный характер, то сейчас они стали представительной научной конференцией, которая известна не только в России, но и за рубежом. Тверь стала продолжателем славных традиций проведения Каргинских чтений на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова. Одна из причин заключается в том, что род Каргиных имеет тверские корни. У истоков проведения Каргинских чтений в Твери стояли Игорь Михайлович Каргин (двоюродный брат Валентина Алексеевича), Виктор Александрович Кабанов и проф. ТвГУ Павел Михайлович Пахомов. В 1992 г. в Твери по инициативе научной общности города, ученых-полимерщиков создается Общественный фонд им. В.А. Каргина. 11 февраля 1993 г. на доме № 5 по ул. Равенства (ранее ул. Чернявская), где прошли детские и юношеские годы Валентина Алексеевича, была открыта мемориальная доска. По инициативе Общественного фонда им. академика В.А. Каргина ул. Равенства была переименована в улицу Академика Каргина.

Постепенно ежегодные Каргинские чтения в Твери стали набирать силу и известность. Гостями в разные годы были академики РАН В.А. Кабанов, Н.А. Платэ, П.Д. Саркисов, А.А. Берлин, А.Р. Хохлов; чл.-корр. РАН А.Б. Зезин, А.Н. Озерин, С.С. Иванчев, А.Л. Волынский, В.Г. Куличихин и другие. В Каргинских чтениях принимали участие зарубежные ученые: академик Национальной академии наук Украины проф. Е.В. Лебедев (Киев), чл.-корр. Национальной академии наук Беларуси проф. И.А. Михайлопуло (Минск), проф. Г. Роземейер (Оснабрюк, Германия), проф. С.Г. Казарян (Лондон, Англия), проф. С. Иванович и Д. Стойлькович (Белград и Новый Сад, Сербия), д-р У. Айхофф (Карлсруэ, Германия), д-р П.С. Восканян (Ереван, Армения).

За выдающийся вклад в развитие полимерных исследований и Каргинского движения в Твери академиком В.А. Кабанову и Н.А. Платэ было присвоено звание “Почетный профессор Тверского государственного университета”. Лучшие студенты-химики ТвГУ поощряются повышенной Каргинской стипендией.

В последние годы сложился постоянный формат проведения Каргинских чтений. В первый день Чтения открывает конференция молодых ученых “Физика, химия и новые технологии”, в которой принимают участие студенты и аспиранты тверских и столичных вузов, а также одаренные школьники. Второй год подряд на этой конференции проводится конкурс У.М.Н.И.К. (Программа фонда И.М. Бортника для поддержки молодых ученых). Победители получают право на финансирование своих научно-исследовательских проектов. В этом году лауреатами конкурса стали четыре студента из тверских вузов и два из Санкт-Петербурга. Оргкомитет Каргинских чтений к началу студенческой конференции издал сборник тезисов докладов. Для большинства участников эти тезисы являются первой научной публикацией. Популярность студенческой конференции неуклонно растет, и многие из ее участников связывают свою дальнейшую жизнь с наукой.

В этот же день проходит и секция краеведения. Назовем только некоторых выдающихся химиков, для которых Верхневолжье является родиной или родиной их отцов и дедов: А.А. Воскресенский – “дедушка русской химии”, Д.И. Менделеев (его дед П.М. Соколов был священником в селе Тихомандрицы Вышневолоцкого уезда), академики Н.Я. Демьянов, А.В. Новоселова, В.А. Каргин, К.А. Андрианов, чл.-корр. АН СССР Ю.А. Жданов и многие другие. В 2008 г. уроженцу г. Торжка, ректору Петербургского университета Александру Абрамовичу Воскресенскому исполнилось бы 200 лет, поэтому на секцию краеведения были приглашены Т.В. Богатова, доц. МГУ им. М.В. Ломоносова, и Н.И. Позднышева, учительница химии школы им. А.А. Воскресенского в поселке Мирном

(недалеко от Торжка), которые занимаются изучением творческого наследия великого ученого. А в 2007 г. мы отметили и другую важную для нас дату – 100-летие со дня рождения В.А. Каргина. Оргкомитет Каргинских чтений к юбилею выдающегося земляка издал красочный буклет о жизненном пути ученого, его научных достижениях, организационной деятельности и хронике Каргинских чтений в Твери. Для участников конференции был показан документальный фильм “Наши счастливые годы”, подготовленный Н.А. Платэ и В.М. Токаревой. Чл.-корр. РАН, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова проф. А.Б. Зезин сделал доклад на тему “В.А. Каргин и кафедра высокомолекулярных соединений МГУ”. В этом году по инициативе тверских ученых и краеведов и при использовании новых архивных данных оргкомитет Каргинских чтений издал первый краеведческий сборник “Тверская история”, посвященный 100-летию В.А. Каргина.

Во второй день конференции с научными докладами выступили известные ученые из крупных полимерных центров России и зарубежья.

Доклад С.А. Аржакова (МГУ им. М.В. Ломоносова) “Новые полимерные материалы: идеи В.А. Каргина и их развитие” был посвящен проблеме создания прочного органического стекла для нужд авиации.

Крупнейший специалист в области деформации стеклообразных полимеров Э.Ф. Олейник (ИХФ РАН) сделал доклад “Развитие представлений о деформации стеклообразных полимеров”, в котором дается новая трактовка механизма вынужденно-эластической деформации полимеров с позиций ведущей роли образующихся дефектов и дислокаций.

Доклад Е.М. Антипова, заведующего физико-химической лабораторией ИНХС РАН, которую организовал В.А. Каргин, “Мезоморфизм полиолефинов и полидиенов”, посвященный влиянию надмолекулярной структуры сверхвысокомолекулярного ПЭ, ПП и каучуков на их механические свойства, а также разработке оригинальных методов их синтеза, вызвал у аудитории повышенный интерес.

В докладе И.А. Михайлопуло (Ин-т биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси) “Олигонуклеотиды: структура, проблемы и перспективы медицинского применения” речь шла о последних достижениях в области исследования нуклеотидов и биополимеров.

Студентам-победителям Конференции молодых ученых, проходившей накануне, А.Ю. Карпенкову, В.М. Спиридоновой и аспиранту Ю.В. Луговому после выступлений с пятиминутными докладами были вручены дипломы победителей Конференции и памятные подарки.

П.С. Восканян (Ереванский ин-т “Пластполимер”) в своем докладе “Ереванский институт “Пластполимер” – 50 лет развития” рассказал о состоянии химии полимеров в Армении.

Интересный доклад А.Е. Чалых (ИФХЭ РАН) “Трансляционная подвижность макромолекул”, посвященный диффузионным процессам в полимерных системах, вызвал много вопросов и оживленную дискуссию.

Доклад “Image-метод в ИК-спектроскопии полимерных систем” С.Г. Казаряна (Imperial College, Лондон) был посвящен последним достижениям в области спектроскопических исследований с использованием ИК-микроскопа, применению этого метода в криминалистике, а также при изучении полимерных композитов и смесей, диффузионных процессов и т.д.

Председатель оргкомитета Каргинских чтений П.М. Пахомов в своем кратком заключительном слове подвел итоги конференции, отметил повышенный интерес ученых к данному научному мероприятию, поблагодарил всех собравшихся за плодотворную работу, а Российский фонд фундаментальных исследований и ряд химических предприятий г. Твери – за финансовую поддержку. Было принято решение о продолжении работы в направлении интеграции науки, образования и индустрии полимеров в тверском регионе.

К открытию Каргинских чтений оргкомитет конференции издал научно-тематический сборник “Физико-химия полимеров” (14-й выпуск), в котором публикуются как отечественные, так и зарубежные ученые. С каждым годом он приобретает все большую популярность и известность.

В заключительный день конференции для участников Каргинских чтений была устроена автобусная экскурсия в Валдайский Святозерский Иверский мужской монастырь. Прекрасная солнечная погода и интересная поездка создали у участников приподнятое праздничное настроение и желание приезжать на Каргинские чтения в дальнейшем.

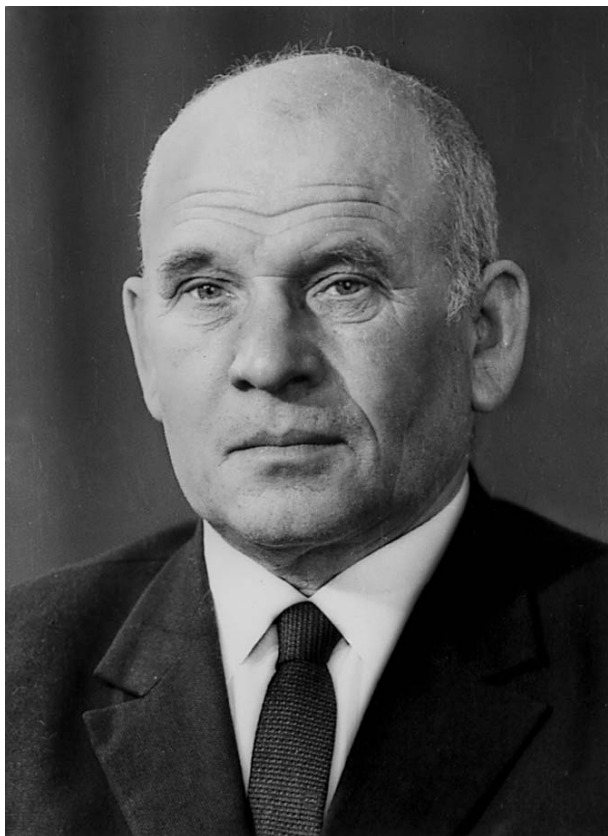
П.М. Пахомов

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 11, с. 1909–1910

НИКОЛАЙ МИХАЙЛОВИЧ ЧИРКОВ 1908–1972 (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



В мае 2008 г. исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося российского ученого профессора Николая Михайловича Чиркова, внесшего неоценимый вклад в решение ряда фундаментальных проблем полимерной науки, процессов кислотно-основного катализа, цепных радикальных реакций, создавшего и развившего в нашей стране важное в химии полимеров направление – каталитическую полимеризацию олефинов.

Николай Михайлович Чирков принадлежал ко второму поколению учеников школы лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова и был сотрудником Института химической физики с самого начала образования института в 1931 г. в Ленинграде.

Первые работы Н.М. Чиркова в ИХФ были посвящены изучению кинетики и механизма цепных разветвленных реакций окисления водорода и низших углеводородов. Основываясь на представлениях о цепном механизме процессов горения, Николай Михайлович объяснил природу перехода медленного окисления водорода, метана и других газообразных углеводородов во взрыв. Эти результаты оказались незаменимыми при создании общей теории процессов окисления.

Главный принцип, которым руководствовался Николай Михайлович на протяжении всей своей долгой жизни в науке, – это практическая направленность научных исследований. В 1935 г. им выполнены работы по флегматизации водорода в связи с использованием этого газа в дирижаблестроении.

Результаты исследований кинетики и механизма окисления серосодержащих газов стали основой промышленного получения высококачественной серы на химических заводах Кировограда и Медногорска.

В период с 1945 по 1958 г. Николай Михайлович работал в области гомогенно-гетерогенного кислотного катализа. Им были получены эффективные новые кислотные катализаторы пленоч-

ного типа, применение которых позволило интенсифицировать ряд важных промышленных процессов. В частности, на Московском нефтеперерабатывающем заводе был создан и внедрен новый промышленный катализатор для получения высокооктанового топлива димеризацией изобутилена из крекинг-газа.

Эти исследования, начатые Н.М. Чирковым по инициативе академика Н.Н. Семенова, привели к открытию нового вида катализа – ионно-гетерогенного катализа в полимолекулярных слоях. Организованная в 1947 г. под руководством Н.М. Чиркова в ИХФ лаборатория стала центром исследований кислотно-каталитических процессов. Созданная им школа ионного катализа получила международное признание.

В 1958 г. в связи с правительственным решением об ускорении развития химической промышленности в СССР академик Н.Н. Семенов привлёк многих своих учеников к исследованиям, связанным с процессами синтеза полимеров и созданием новых полимерных материалов. Наибольший интерес у Н.М. Чиркова вызвала бурно развивавшаяся в то время область – каталитическая полимеризация олефинов. В ИХФ организовали лабораторию катализа полимеризационных процессов. В этой лаборатории, возглавляемой Н.М. Чирковым, были изучены кинетика и механизм действия металлоорганических катализаторов полимеризации и сополимеризации олефинов, определены количественные характеристики элементарных актов каталитической полимеризации олефинов, разработаны оригинальные кинетические методы для исследования стационарных и нестационарных процессов синтеза полиолефинов – изотактического полипропилена, различных типов полиэтилена, этилен-пропиленовых каучуков, олигомеров этилена и пропилена.

Уже в начале 60-х годов XX века на основе результатов, полученных в лаборатории Николая Михайловича, был предложен механизм каталитической полимеризации олефинов, согласно которому рост полимерной цепи происходит путем внедрения мономера по связи переходный металл–углерод в активном биметаллическом комплексе. Координация мономера при этом способствует активации как самого мономера, так и связи переходный металл–углерод.

Н.М. Чирков в числе первых исследователей начал развивать работы по полимеризации олефинов на нанесенных металлоорганических катализаторах. Они послужили основой для создания новых иммобилизованных катализаторов разного типа, а в дальнейшем и новых полимерных материалов.

Николай Михайлович Чирков является одним из главных создателей первого отечественного промышленного процесса синтеза изотактического полипропилена в среде жидкого мономера. В 1963 г., когда страна остро нуждалась в новых полимерных материалах, этот процесс был реализован на Московском нефтеперерабатывающем заводе. В настоящее время процесс полимеризации пропилен в среде жидкого мономера во всем мире является основным для получения различных марок этого многотоннажного полимера.

В 1961 г. под руководством Н.М. Чиркова сотрудниками ИХФ в Москве и Черноголовке был разработан процесс полимеризации этилена с гомогенными титаноценовыми катализаторами в хлорсодержащих растворителях и синтезирован один из наиболее интересных полиолефиновых полимеров – сверхвысокомолекулярный полиэтилен.

Важное научное и практическое значение имеют работы Н.М. Чиркова и его сотрудников по изучению строения и физико-механических свойств полиолефинов. Николай Михайлович никогда не рассматривал исследования по каталитической полимеризации олефинов как самоцель. Он первым в химической физике оценил весь путь “полимеризация–полимерное изделие”. Для него всегда важными были свойства и качество получаемого конечного продукта. Николай Михайлович так считал и учил этому своих учеников.

Большой вклад профессора Н.М. Чиркова в науку высоко оценен научной общественностью и государством. Он был удостоен почетных званий заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Государственной премии СССР 1972 г. и награжден орденами и медалями СССР.

Николай Михайлович Чирков остается в памяти своих учеников и тех, кто его знал и имел счастье с ним работать, как мудрый учитель и человек.

А.А. Берлин

УДК 541(64+127):547.313

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА: НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

© 2008 г. Yu. V. Kissin*, Л. А. Ришина**

**Rutgers, the State University of New Jersey
Department of Chemistry and Chemical Biology
610 Taylor Road, Piscataway, New Jersey 08854–8087, USA*

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Представлены результаты кинетического анализа реакций полимеризации пропилена и этилена в присутствии различных катализаторов на основе Ti. Все катализаторы после активации алюминий-органическими соединениями содержат два–четыре типа высокоизоспецифических центров, на которых образуется кристаллическая фракция ПП, а также несколько типов центров пониженной изоспецифичности. Обсуждаются причины распределения центров по изоспецифичности, влияние водорода на скорость полимеризации пропилена и этилена, общие черты и различия в поведении активных центров одних и тех же катализаторов при полимеризации этих мономеров. Показано, что катализаторы на основе Ti содержат две группы активных центров, различающиеся по реакционной способности. Центры первой группы способны полимеризовать и сополимеризовать все α -олефины и этилен, в то время как центры второй группы эффективно полимеризуют только этилен. Различие в кинетических эффектах водорода в реакциях полимеризации этилена и пропилена, а также других α -олефинов объясняется, исходя из предположения, что активный центр с алкильной группой, содержащей метильную группу в β -положении по отношению к атому Ti, $Ti-CH(CH_3)R$, является малореакционноспособным в реакции внедрения олефинов. В случае полимеризации этилена такой алкильной группой является этильная группа ($Ti-C_2H_5$), а при полимеризации пропилена это преимущественно изопропильная группа $Ti-CH(CH_3)_2$.

ВВЕДЕНИЕ

Профессор Николай Михайлович Чирков был пионером кинетических исследований полимеризации олефинов на комплексных металлоорганических катализаторах. Эта статья является логическим продолжением его работ. В ней представлены недавние результаты кинетического анализа реакций полимеризации пропилена и этилена в присутствии катализаторов на основе Ti: классического твердого катализатора δ -TiCl₃ и нанесенных катализаторов TiCl₄/диалкилфталат/MgCl₂. Все гетерогенные катализаторы Циглера–Натта, как ранние, так и современные нанесенные, содержат несколько типов активных центров. Многоцентровая природа гетерогенных катализаторов подтверждается следующими фактами.

1. Все полимеры и сополимеры, полученные на таких катализаторах, имеют широкое ММР [1–4] в отличие от полимеров, синтезированных на одноцентровых металлоценовых катализаторах [3, 4]. ММР полимера, образующегося на любом гетерогенном катализаторе при стационарных условиях реакции (постоянная концентрация мономера, постоянная температура и т.п.), может быть описано комбинацией нескольких экспоненциальных функций Флори [5, 6]. Полимеры, полученные на одном типе активных центров такого многоцентрового катализатора (компоненты Флори), имеют характерные асимметричные профили на гель-хроматограммах; их ММР равно двум [1, 3–5]. Полимеры, синтезированные на гетерогенных катализаторах, состоят по меньшей мере из четыре–пяти компонентов Флори. Несколько примеров, приведенных ниже, подтверждают многоцентровую природу твердых катализаторов Циглера–Натта.

E-mail: rushina@polymer.chph.ras.ru (Ришина Лаура Абрамовна).

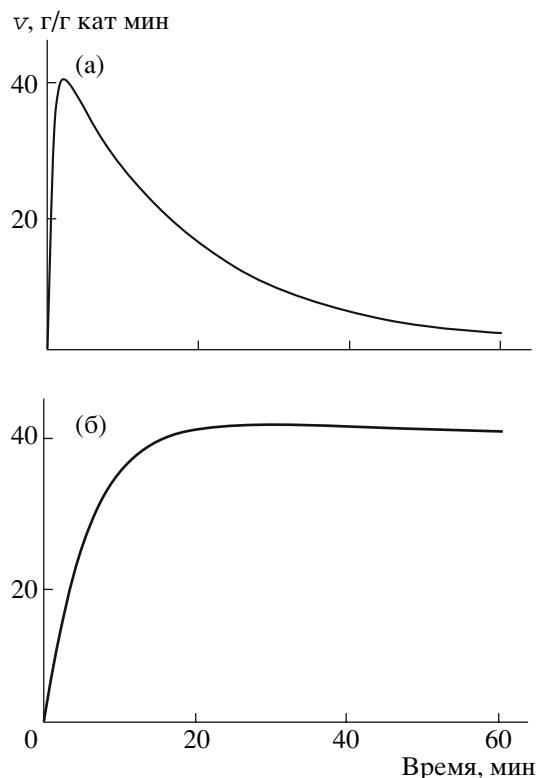


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена (а) и этилена (б) на каталитической системе $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 80°C . $p_{\text{П}} = 0.62$ МПа, $c_{\text{П}} = 1.68$ моль/л; $p_{\text{Э}} = 0.45$ МПа, $c_{\text{Э}} = 0.32$ моль/л.

2. При гомополимеризации α -олефинов в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих несколько типов активных центров, получаются макромолекулы различной степени изотактичности [7–13]. Некоторые из этих центров являются высокоизоспецифическими, в то время как на других образуются стерически нерегулярные (атактические) полимеры. Современные нанесенные катализаторы Циглера–Натта для полимеризации пропилена позволяют получать полимеры с очень небольшой долей атактического продукта.

3. При сополимеризации α -олефинов и этилена или двух α -олефинов на различных типах активных центров образуются сополимерные молекулы разного состава [14–18].

4. В процессе полимеризации активные центры различных типов возникают и гибнут с разными скоростями. В результате свойства полимеров (такие как ММР, стереосостав, композиционный состав сополимеров и т.п.) часто меняются в

зависимости от продолжительности времени реакции [15–18].

5. Активные центры различных типов могут быть отравлены разными химическими соединениями. Отличие в реакционной способности центров лежит в основе метода, с помощью которого получают ПП с высокой степенью изотактичности (применение специфических ядов для активных центров: внешних и внутренних электронодонорных соединений).

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА НА КЛАССИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Общие черты и различия в поведении активных центров при полимеризации пропилена и этилена были выявлены при проведении реакций полимеризации двух мономеров в присутствии одной и той же каталитической системы, содержащей $\delta\text{-TiCl}_3$ и AlEt_3 в качестве сокатализатора. Экспериментальные детали полимеризации и аналитических процедур исследования полимеров методами ГПХ, спектроскопии ИК, ЯМР ^{13}C и другими приведены в работах [4, 14, 16, 18–21].

Кинетические кривые реакций гомополимеризации пропилена и этилена на системе $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 80°C представлены на рис. 1. Этот пример иллюстрирует наиболее сложный случай каталитической реакции полимеризации. Поскольку катализатор имеет низкую стереоспецифичность, полученный ПП состоит из фракций различной стереорегулярности в сравнимых количествах, а в случае сополимеризации этилена с олефинами сополимеры содержат фракции различного состава [9]. Из рис. 1 следует, что активные центры при полимеризации этилена образуются со значительно более низкой скоростью, чем при полимеризации пропилена, и являются более стабильными.

На рис. 2 и в табл. 1 приведены результаты анализа полимеров методом ГПХ. Разделение отдельных кривых ГПХ на компоненты Флори описано в работе [4]. Из полученных данных можно сделать такие выводы.

1. ПП имеет широкое ММР ($M_w/M_n = 14.6$). Требуется по меньшей мере шесть компонентов Флори, чтобы описать эту кривую ГПХ. В табл. 1

компоненты обозначены как А–F в порядке увеличения ММ. В действительности ситуация даже более сложная, поскольку полимерная смесь содержит макромолекулы разной изотактичности. Данный вопрос обсуждается в следующем разделе.

2. ПЭ имеет более узкое ММР ($M_w/M_n = 5.3$). Его можно представить пятью компонентами Флори. В табл. 1 они обозначены как I–V, также в порядке повышения ММ. Видно, что катализатор имеет как минимум пять различных активных центров. Реальное число активных центров может быть выше: ГПХ-анализ не различает активные центры, если на них получаются компоненты Флори с близкими значениями M_w , даже если другие свойства центров значительно отличаются.

В дальнейшем для краткости выражения типа “группа активных центров, создающая компонент Флори С или компонент Флори III”, заменены выражениями “центр С или центр III”.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОСПЕЦИФИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Все катализаторы Циглера–Натта для полимеризации пропилена на основе Ti, как $TiCl_3$, так и нанесенные катализаторы типа $TiCl_4$ /внутренний донор/ $MgCl_2$, содержат большое количество типов активных центров, включая высокоизоспецифические центры, центры средней изоспецифичности и почти полностью аспецифические центры. Изоспецифичность отдельных активных центров определяется как вероятность изотактического присоединения мономерных звеньев к полимерной цепи. Физическое разделение полимерных компонентов, создаваемых каждым типом активных центров, является трудной задачей. В настоящее время наиболее детальное исследование стерической неоднородности ПП, полученного на многоцентровых катализаторах, осуществляется с помощью двух способов фракционирования: элюентного фракционирования при температурном градиенте (ЭФ) [22–32] и кристаллизационного фракционирования (КФ) [33–37]. Результаты этих анализов в основном зависят от стереорегулярности ПП и почти не зависят от ММ [38, 39]. Метод ЭФ обнаруживает даже минимальную разницу в стереорегулярности полиме-

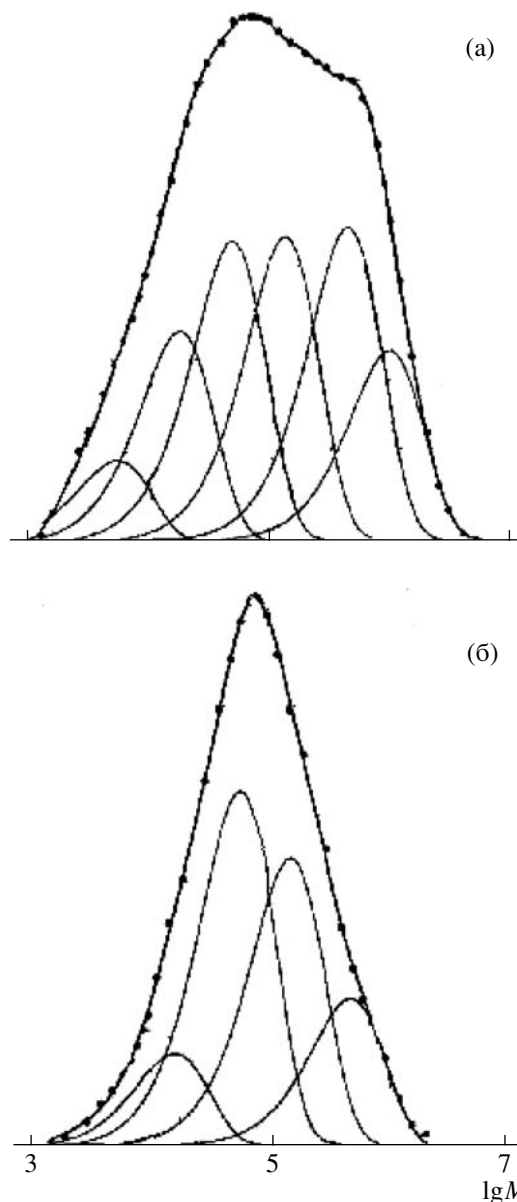


Рис. 2. Кривые ГПХ образцов ПП (а) и ПЭ (б), полученных на системе δ - $TiCl_3$ - $AlEt_3$ при $80^\circ C$, и их разделение на компоненты Флори.

ров, полученных на подобных катализаторах [30, 31, 40–42].

Влияние силановых модификаторов на структуру кристаллической (“изотактической”) фракции

Добавление алкил- или арилалкосиланов к алюминийорганическому сокатализатору является универсальным методом увеличения доли кристаллической фракции ПП, получаемого на нанесенных катализаторах $TiCl_4$ /диалкилфталат/ $MgCl_2$. Ос-

Таблица 1. Анализ данных ГПХ образцов ПП и ПЭ, полученных на каталитической системе δ -TiCl₃-AlEt₃ при 80°C (рис. 2) [52]

Полимер	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Компонент Флори	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание, %
ПП	274.3	14.6	A	5.3	5.9
			B	17.3	15.1
			C	48.0	21.4
			D	133.6	21.7
			E	447.7	22.3
			F	976.7	13.5
ПЭ*	152.0	5.3	I	2.6	0.5
			II	16.6	10.5
			III	58.6	40.1
			IV	151.7	32.4
			V	468.6	16.6

* Чтобы уменьшить ММ полимера и сделать его полностью растворимым для анализа методом ГПХ, в полимеризации был использован водород ($c_H = 7.3 \times 10^{-3}$ моль/л).

Таблица 2. Влияние силана на молекулярно-массовые характеристики кристаллических фракций образцов ПП, полученных на катализаторе TiCl₄/диизобутилфталат/MgCl₂ с различными сокатализаторами при 80°C [46]

Сокатализатор	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Компонент Флори	$M_w \times 10^{-3}$	Содержание, %
Al- <i>i</i> -Bu ₃	567	5.87	A	104.7	39.8
			B	323.9	38.0
			C	971.4	15.7
			D	3929.6	6.4
AlEt ₃ -(цикло-C ₅ H ₉) ₂ Si(OMe) ₂	1074	4.34	A	~90	4.7
			B	430.8	47.0
			C	1166.6	36.3
			D	3708.6	12.0

новной эффект силанов – резкое уменьшение содержания аморфной фракции от 30–50 до <2–4% [43–45]. Этот эффект достигается главным образом благодаря селективному отравлению специфических активных центров. Силаны влияют также на ММР и стереораспределение кристаллических фракций.

В табл. 2 представлены результаты анализа кривых ГПХ двух кристаллических фракций ПП, синтезированных на одном и том же катализаторе TiCl₄/дибутилфталат/MgCl₂ при 80°C. Один полимер был получен с Al-*i*-Bu₃ в качестве сокатализатора, а второй – со смесью AlEt₃ и (цикло-C₅H₉)₂Si(OMe)₂ при [Al] : [Si] = 8 [46]. Приведенные результаты демонстрируют сильное модифицирующее влияние силана на молекулярно-мас-

совые характеристики фракции ПП, полученной на изоспецифических центрах. M_w кристаллической фракции под влиянием силана увеличивается в ~2 раза. Силан существенно уменьшает относительную активность центра А и в меньшей степени центра В. С другой стороны, силан незначительно влияет на ММ любого компонента Флори и на отношение между содержанием компонентов С и D. Такой же силановый эффект наблюдается при полимеризации пропилена на сходном нанесенном катализаторе, активированном смесью AlEt₃/Ph₂Si(OMe)₂ [4].

Данные ЯМР ¹³C для кристаллических фракций двух образцов ПП приведены в табл. 3. Представлены только наиболее значительные стереические ошибки, все другие стереические ошибки

Таблица 3. Влияние силана на распределение стерических пентад в кристаллической фракции образцов ПП, полученных на катализаторе $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$ с различными сокатализаторами при $80^\circ C$ [46]

Сокатализатор	Содержание стерических пентад, %					
	mmmm	mmmr	mmrr	mmrm + rmmr	rrrr	rrrm
$Al-i-Bu_3$	89.2	3.55	3.78	0.63	0.37	1.63
$AlEt_3 - (цикло-C_5H_9)_2Si(OMe)_2$	97.8	1.25	0.93	0.15	0.30	0.32

Таблица 4. Характеристики образцов ПП, полученных на нанесенных катализаторах разных поколений [47]

Поколение катализатора	Каталитическая система	Внешний донор	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Содержание фракций, %			$[m_4]_{cp}^*$
					аморфная	низкокристаллическая	высококристаллическая	
3	1	Этилбензоат	485	8.3	5.1	19.2	75.7	0.973
4	2	$(3,3,3-F_3-Pr)(Me)Si(OMe)_2$	207	6.1	3.8	21.4	74.8	0.962
4	3	$(цикло-C_6H_{11})(Me)Si(OMe)_2$	375	6.0	3.2	7.2	89.6	0.971
4	4	$(цикло-C_5H_9)_2Si(OMe)_2$	356	8.9	2.4	4.6	93.0	0.987
3	5	–	259	6.4	2.4	5.9	91.7	0.972

* Среднее значение $[m_4]$ для высококристаллической фракции, рассчитанное из данных ЭФ методом ЯМР ^{13}C .

присутствуют в очень малых количествах. Видно, что модификация силанами не только повышает содержание кристаллической фракции от 26 до 99%, но и заметно улучшает ее среднюю изотактичность (увеличивает содержание mmmm-пентад) по данным ЯМР ^{13}C . Сравнение данных ГПХ (табл. 2) и ЯМР ^{13}C (табл. 3) показывает, что компоненты А и В имеют более низкую стереорегулярность, чем компоненты С и D.

В работе [47] описаны количественные аспекты распределения изоспецифических центров пяти высокоизоспецифических катализаторов, которые представляют три поколения нанесенных катализаторов для полимеризации олефинов [48].

Каталитическая система третьего поколения: катализатор $TiCl_4$ /этилбензоат/ $MgCl_2$, сокатализатор $AlEt_3$, внешний донор этил-*n*-этоксибензоат, $[Al] : [эфир] = 1.8$ (1).

Каталитические системы четвертого поколения: катализатор $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$, сокатализатор $AlEt_3$, внешние доноры $(3,3,3-F_3-Pr)(Me)Si(OMe)_2$ (2), $(цикло-C_6H_{11})(Me)Si(OMe)_2$ (3), $(цикло-C_5H_9)_2Si(OMe)_2$ (4); для всех систем отношение $[Al] : [силан] = 20$.

Каталитическая система пятого поколения: катализатор $TiCl_4/MgCl_2/2$ -изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан, сокатализатор $AlEt_3$ (5).

Полимеризацию проводили в жидком пропилене при $70^\circ C$ в течение 1 ч в присутствии водорода. ММ и содержание трех фракций: аморфной (растворимой в *o*-ксилоле при $25^\circ C$), низкокристаллической (растворимой в *o*-ксилоле при $95^\circ C$) и высококристаллической (не растворимой в *o*-ксилоле при $95^\circ C$) приведены в табл. 4.

Высококристаллические фракции были исследованы с помощью аналитического метода ЭФ при $95-120^\circ C$ при использовании ксилола в качестве растворителя [30]. На рис. 3 приведены кривые ЭФ всех пяти высококристаллических фракций. Их анализ основан на разрешении многокомпонентных кривых на отдельные компоненты, представленные функцией Лоренца [46]. Например, на рис. 4 даны кривая ЭФ кристаллической фракции ПП, полученного на системе 4, и ее разрешение на отдельные компоненты, каждый из которых предположительно создается одним типом активных центров.

Число компонентов, достаточное для адекватного представления экспериментальных кривых, варьируется от четырех до шести в зависимости

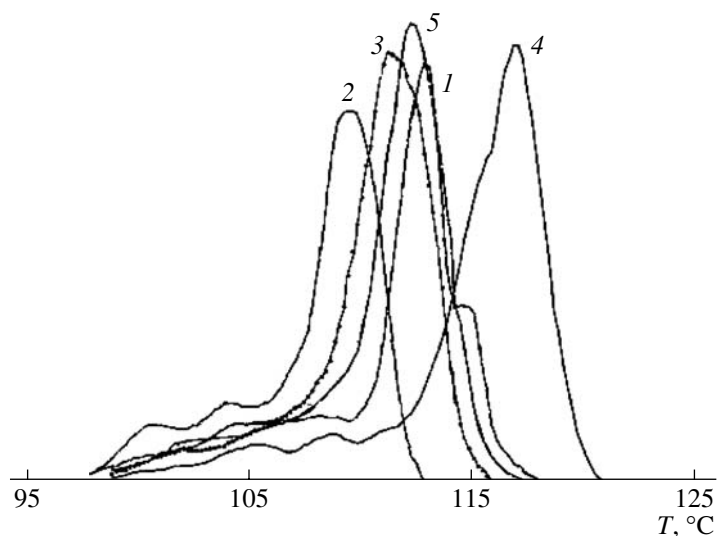


Рис. 3. Кривые ЭФ кристаллических фракций образцов ПП, полученных на каталитических системах третьего, четвертого и пятого поколений катализаторов. Кривые 1–5 соответствуют системам 1–5.

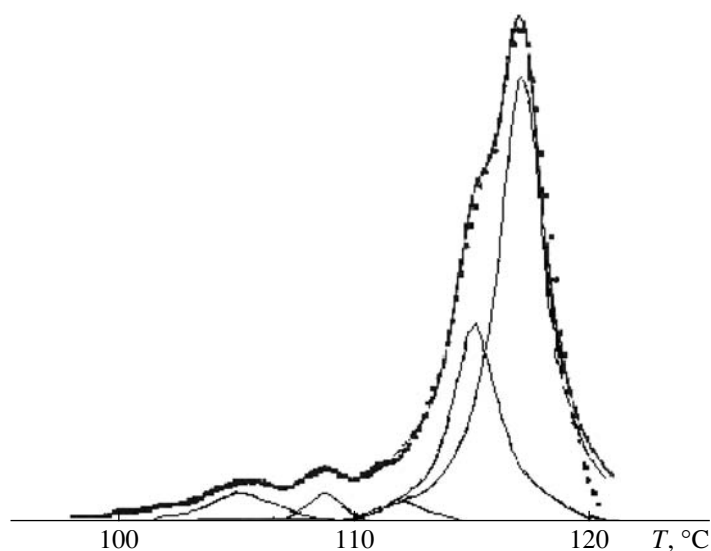


Рис. 4. Разделение кривой ЭФ кристаллической фракции ПП, полученного в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4/\text{диизобутилфталат}/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3/(\text{цикло-C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OMe})_2$, на отдельные компоненты.

от полимера. В табл. 5 приведены значения $[m_4]$ (содержание mmmm-пентад из данных ЯМР ^{13}C) для каждого компонента и содержание компонентов. Эти результаты хорошо соответствуют значениям $[m_4]_{\text{ср}}$ из ЯМР ^{13}C для кристаллических фракций ПП, полученных на различных каталитических системах [47].

Анализ данных, представленных на рис. 4 и в табл. 5, позволяет сделать некоторые выводы о распределении по стереоспецифичности активных центров, создающих высококристалличе-

ские фракции полимеров. Из ЭФ-анализа следует, что фракции, не растворимые в *o*-ксилоле при 95°C , не являются структурно однородными. Каждая фракция состоит из отдельных компонентов, которые отличаются значениями $[m_4]_{\text{ср}}$. Некоторые из компонентов, обычно элюирующиеся при самых высоких температурах, доминируют в смеси; другие компоненты находятся в малых количествах. Значения $[m_4]_{\text{ср}}$ для компонентов, преобладающих в пяти полимерных фракциях, заметно различаются.

Таблица 5. Результаты разложения кривых ЭФ высококристаллических образцов ПП на компоненты А–G [46]

Система*	[m ₄]	Доля, %	[m ₄]	Доля, %	[m ₄]	Доля, %	[m ₄]	Доля, %	[m ₄]	Доля, %	[m ₄]	Доля, %	[m ₄]	Доля, %
	А		В		С		D		Е		F		G	
1	–	–	0.986	7.6	0.978	71.2	–	–	0.961	6.2	0.954	7.6	0.941	7.3
2	–	–	–	–	–	–	0.969	28.3	0.965	51.7	0.948	12.0	0.935	8.0
3	–	–	–	–	0.977	32.3	0.972	48.0	0.966	8.6	0.954	6.9	0.939	4.2
4	0.993	59.8	0.986	26.5	0.976	3.1	–	–	0.963	3.4	0.951	6.3	0.940	0.9
5	–	–	–	–	0.979	32.7	0.975	47.5	0.963	5.9	0.950	11.3	0.935	2.6

* Здесь и в табл. 6 обозначения каталитических систем соответствуют табл. 4.

Основываясь на значениях $[m_4]_{\text{ср}}$, все доминантные ЭФ-компоненты можно разделить на две группы.

1. Компоненты первой группы (табл. 5, компоненты А и В) имеют самые высокие значения $[m_4]_{\text{ср}} = 0.986–0.993$, вероятность роста изотактической цепи для этих центров $0.997–0.999$. Два таких ЭФ-компонента создаются каталитической системой 4 и один системой 1.

2. Доминантные ЭФ-компоненты второй группы (табл. 5, компоненты С, D и Е) имеют значения $[m_4] = 0.960–0.970$; вероятность изотактического роста цепи для этих центров $\sim 0.995–0.996$.

Данные табл. 5 позволяют предположить, что ЭФ-компоненты различных образцов ПП, растворяющиеся при очень близких температурах, в первом приближении представляют собой одни и те же полимеры и что различные каталитические системы главным образом отличаются соотношениями между компонентами. Например, ЭФ-компонент С является основным в полимере, полученном на каталитической системе третьего поколения, а также одним из двух основных компонентов, полученных на системе четвертого поколения (внешний донор (цикло- C_6H_{11})(Me)Si(OMe)₂) и системе пятого поколения, однако он отсутствует в полимере, синтезированном на системе четвертого поколения с внешним донором (3,3,3-F₃-Pr)(Me)Si(OMe)₂.

Кроме нескольких доминантных компонентов наиболее высокой стереорегулярности любая кристаллическая фракция ПП содержит небольшое количество компонентов пониженной стереорегулярности: компоненты F и G, каждый из

которых составляет менее 10%. Эти ЭФ-компоненты имеют значения $[m_4]$ в области $0.955–0.935$, и вероятность роста изотактической цепи для этих центров $\sim 0.987–0.990$.

Результаты, представленные в табл. 5, приводят к переоценке роли органических электронодоноров в нанесенных катализаторах. Среднее значение $[m_4]$ для кристаллической фракции ПП, такой как полимерная фракция, не растворимая в кипящем *n*-гептане или в холодном ксилоле, не может рассматриваться как полностью репрезентативный параметр максимальной стереорегулирующей способности активных центров данного катализатора. Как показывают данные рис. 4 и табл. 5, кристаллические фракции, которые в прошлом рассматривались как полностью изотактические материалы, содержат заметные количества продуктов пониженной изотактичности: ЭФ-компоненты F и G. Содержание компонентов отличается от полимера к полимеру. Поэтому обоснованно введение дополнительного параметра, характеризующего стереоспецифичность активных центров Ti-содержащих катализаторов Циглера–Натта: средней изотактичности $[m_4]_{\text{ср}}$ для основных (доминантных изотактических компонентов) ЭФ-компонентов кристаллических фракций. Доминантные компоненты (два ЭФ-компонента в каждом полимере) составляют 80–85% материала кристаллической фракции ПП. Значения $[m_4]_{\text{ср}}$ лучше отражают влияние электронодоноров на свойства наиболее изоспецифических активных центров [47].

Средняя изотактичность доминантных компонентов заметно отличается для полимеров, полученных на различных катализаторах (табл. 6).

Таблица 6. Содержание доминантных компонентов и значений $[m_4]_{\text{ср}}$ для каталитических систем 1–5 [48]

Каталитическая система	Доминантный компонент, %	$[m_4]_{\text{ср}}$ доминантного компонента
1	78.8	0.976
2	80.0	0.966
3	80.3	0.974
4	86.6	0.991
5	80.2	0.977

Система 4 создает доминантный компонент самой высокой средней изотактичности, системы 1, 3 и 5 имеют сходные доминантные компоненты, а система 2 создает доминантный компонент более низкой изотактичности. Изоспецифичность активных центров, полученных на доминантных компонентах, отражает влияние стерически объемного внешнего донора. Большинство эффективных внешних доноров $R_2Si(OMe)_2$ в катализаторах четвертого поколения содержат объемные алкильные группы R в α -положении по отношению к атому Si [49, 50]. Возможной причиной преимущества указанных силанов является их слабая способность образовывать комплексы с алюминийорганическими сокатализаторами, что препятствует удалению силанов с поверхности катализатора [51]. Никакой очевидной корреляции между данными традиционного фракционирования образцов ПП, таких как содержание высококристаллической фракции в полимерах (табл. 4), и средней изотактичностью доминантных компонентов в тех же фракциях не обнаружено.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Каталитическая система δ -TiCl₃-AlEt₃ является неудобным объектом для кинетического ис-

следования реакций полимеризации пропилена. Полимеры, получаемые на этой системе (рис. 1а, 2а), характеризуются низким содержанием кристаллической изотактической фракции (~70% фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане) и представляют собой сложную смесь макромолекул с различной степенью изотактичности. Высокоизоспецифический катализатор TiCl₄/дибутилфталат/MgCl₂, активированный смесью AlEt₃ и PhSi(OEt)₃ в качестве сокатализатора при [Al] : [Si] = 20, обладает значительными преимуществами с кинетической точки зрения [52]. Благодаря сильному отравлению аспецифических активных центров ПП, получаемый на этой системе, имеет индекс изотактичности ~95–97%. Поэтому распределение активных центров по ММ становится доминирующим фактором по сравнению с распределением по стереоспецифичности. Основные результаты представлены в табл. 7. На рис. 5 приведены кинетические кривые полимеризации пропилена, соответствующие опытам 1 и 3. Согласно многочисленным данным [16–19, 53, 54], водород существенно повышает скорость полимеризации пропилена. Механизм этого эффекта [19] обсуждается ниже.

Замена δ -TiCl₃ на высокоизоспецифичный катализатор TiCl₄/дибутилфталат/MgCl₂ приводит к значительному сужению ММР полипропилена в основном за счет отравления аспецифических центров: величина M_w/M_n уменьшается с 14.6 до 6.5–5.0. Пять типов активных центров удовлетворительно описывают ММР указанных полимеров (табл. 8).

При увеличении парциального давления водорода ММ всех компонентов Флори уменьшаются примерно одинаково [20], хотя ММ двух компонентов D и E с наиболее высокими значениями M_w уменьшаются в большей степени, чем ММ пер-

Таблица 7. Реакции гомополимеризации пропилена на каталитической системе TiCl₄/диизобутилфталат/MgCl₂-AlEt₃/PhSi(OEt)₃ ([Al] : [Si] = 20, T = 70°C) [52]

Опыт, №	$p_{\text{П}}$, МПа	$p_{\text{Н}}/p_{\text{П}}$	$c_{\text{П}}$, моль/л	$c_{\text{Н}} \times 10^3$, моль/л	Выход, г/ч	[Ti], м. д.	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	0.42	0	1.30	0	12.5	22.0	412.9	6.48
2	0.40	0.052	1.24	1.24	13.3	4.1	76.0	4.94
3	0.37	0.130	1.15	2.87	18.1	5.3	59.5	5.44

Примечание. Содержание Ti в полимерах измерено методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

вых трех компонентов. Содержание каждого компонента в основном остается тем же самым, независимо от концентраций водорода. Общий эффект таких изменений – существенное уменьшение средних значений M_w и M_n и небольшое сужение ММР.

Корреляция между концентрацией водорода и молекулярной массой ПП

Водород является эффективным агентом передачи цепи в полимеризации всех олефинов на катализаторах Циглера–Натта и металлоценовых катализаторах. Количество водорода, требуемое для уменьшения ММ полимера до уровня, используемого в промышленности, относительно мало. Понижение ММ коррелирует с концентрацией водорода c_H (или его парциальным давлением p_H), согласно уравнению [9]

$$1/v = \sum R_t^i / (k_p c_{\text{П}}) + (k_t^H c_H) / (k_p c_{\text{П}}), \quad (1)$$

где v – средняя степень полимеризации, k_p – константа скорости роста, $c_{\text{П}}$ – концентрация пропилена, k_t^H – константа скорости передачи цепи на водород, $\sum R_t^i$ – сумма скоростей других реакций передачи цепи, таких как передача цепи на мономер, сокатализатор и т.п.

Уравнение (1) означает, что должна существовать линейная корреляция между значением $1/v$ и отношением $c_H/c_{\text{П}}$, где k_t^H/k_p – тангенс угла наклона. Если значение $c_{\text{П}}$ поддерживается постоянным в данной серии экспериментов, $1/v$ пропорционально c_H или парциальному давлению водорода p_H . Уравнение (1) достаточно хорошо выполняется при низких значениях c_H . Однако когда зависимость между $1/v$ и c_H исследовали в более широкой области значений c_H , обычно наблюдали отклонения от уравнения (1): влияние водорода на ММ при высоких значениях c_H было ниже, чем ожидали. Для оценки этих отклонений второй член в уравнении (1) часто заменяют членом $k_t^H (c_H)^{0.5} / (k_p c_{\text{П}})$ [8, 55]. Данная зависимость была интерпретирована некоторыми исследователями как свидетельство передачи цепи на атомарный водород [56–60]. В работе [61] описан

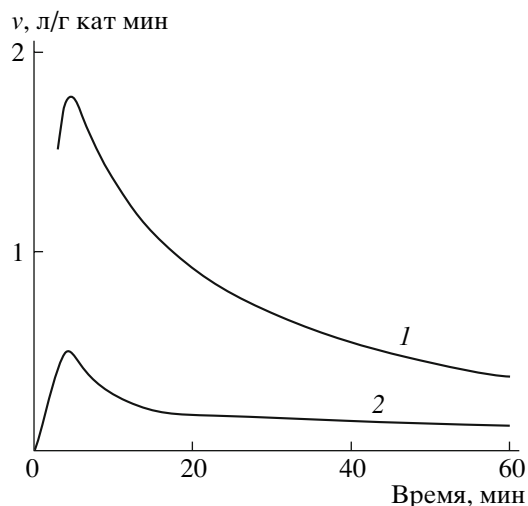


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации пропилена на каталитической системе TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 / $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ при 70°C . 1 – $p_H/p_{\text{П}} = 0$; 2 – $p_H/p_{\text{П}} = 0.13$.

еще более необычный эффект: при очень высоких значениях p_H , величина v вообще не зависела от концентрации водорода. Однако такой эффект наблюдается редко, поскольку ПП, получаемый

Таблица 8. Влияние водорода на ММ и содержание компонентов Флори в образцах ПП, полученных при 70°C [20]

Опыт, №	$p_H/p_{\text{П}}$	Компонент	$M_w \times 10^{-3}$	Доля компонента, %
1	0	A	16.7	4.1
		B	67.6	19.7
		C	197.8	37.9
		D	586.3	30.2
		E	1205.0	8.1
2	0.052	A	3.7	3.6
		B	16.2	16.6
		C	47.4	47.5
		D	117.1	26.3
		E	224.9	5.9
3	0.130	A	2.9	5.3
		B	13.6	17.7
		C	38.8	42.0
		D	85.5	26.9
		E	146.3	8.0

Примечание. Экспериментальные условия приведены в табл. 7.

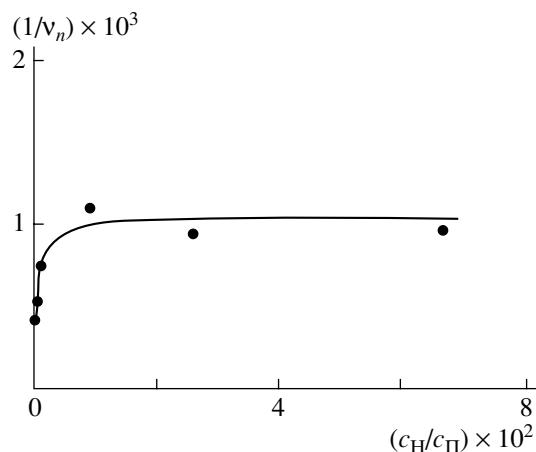


Рис. 6. Влияние концентрации водорода на ММ кристаллических фракций ПП, полученного на системе TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 / $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$, в координатах уравнения (1).

при таких высоких значениях p_H , имеет слишком низкую ММ для практического применения.

Чтобы показать влияние c_H на молекулярную массу ПП, были использованы три способа измерения: M_w и M_n , измеренные с помощью ГПХ; оценка M_w из индексов расплава полимеров; ММ компонентов Флори.

Следующие примеры демонстрируют отклонения значений средних ММ от уравнения (1) в случае полимеризации пропилена при высокой концентрации водорода. Была проведена серия полимеризационных экспериментов при постоянном значении $c_P = 1.0$ моль/л [61], выделены кристаллические фракции ПП и значения их M_n измерены методом ГПХ. На рис. 6 представлена зависимость $1/v_n$ (v_n – среднечисленная степень полимеризации) фракций от c_H/c_P . При низких значениях c_H эта зависимость близка к линейной. Ее наклон соответствует значению $k_t^H/k_p \sim 0.36$, что свидетельствует о сильном влиянии на ММ реакции передачи цепи на водород. Однако при дальнейшем увеличении c_H ММ больше не уменьшается. Подобная зависимость $1/v_w$ (из значений M_w) от p_H/p_P была описана и в работе [53].

Самым прямым методом исследования эффекта водорода является анализ кривых ГПХ полимеров, синтезированных при стационарных условиях, и анализ ММ каждого компонента по отно-

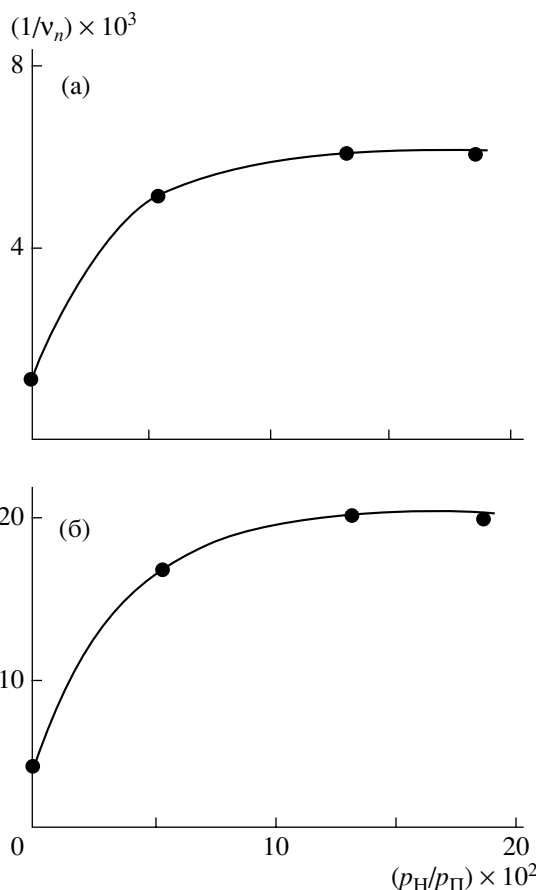


Рис. 7. Влияние концентрации водорода на ММ компонентов Флори В (а) и С (б) кристаллических фракций ПП, полученного на системе TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 / $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$, в координатах уравнения (1).

шению p_H/p_P в координатах уравнения (1). Два таких графика для компонентов Флори В и С показаны на рис. 7; данные для других трех компонентов имеют подобный характер. Графики аналогичны зависимостям для M_n тех же полимеров: значение $1/v_n$ для каждого компонента Флори быстро увеличивается с ростом p_H/p_P в области низких p_H , но эти зависимости выравниваются при высоких значениях p_H . Приведенные результаты свидетельствуют о том, что необычное влияние c_H на M_n не связано с каким-либо значительным изменением вклада различных компонентов Флори в общий полимер, а отражает специфический кинетический эффект, присущий каждому типу активных центров.

Следует отметить, что при полимеризации этилена водород влияет на ММ полимера по-другому. Результаты исследования полимеризации

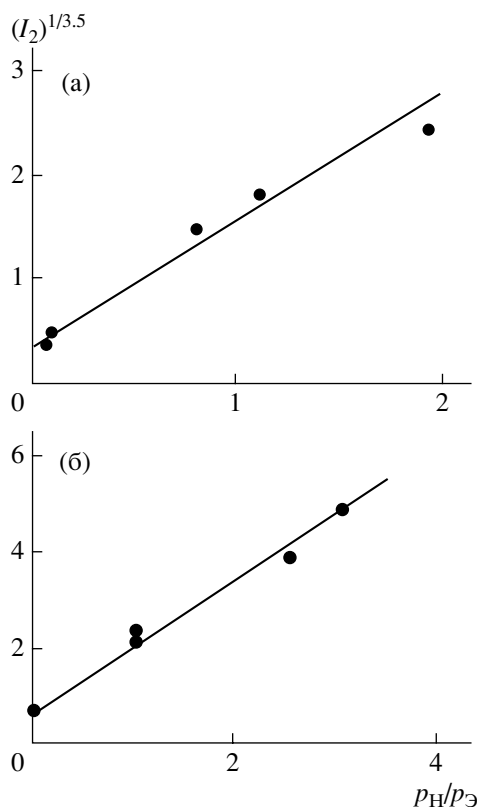


Рис. 8. Влияние концентрации водорода на молекулярную массу ПЭ в координатах $(I_2)^{1/3.5} - 1/v_w$ (уравнение (1)). Образцы ПЭ были получены с использованием различных нанесенных катализаторов на основе Ti при 80 (а) и 90°C (б).

этилена с использованием различных нанесенных катализаторов на основе Ti показывают, что линейная зависимость между значениями $1/v_w$ и p_H/p_E выполняется в широком диапазоне p_H [18]. На рис. 8 представлены зависимости $(I_2)^{1/3.5}$ от p_H/p_E для двух серий гомополимеров этилена,

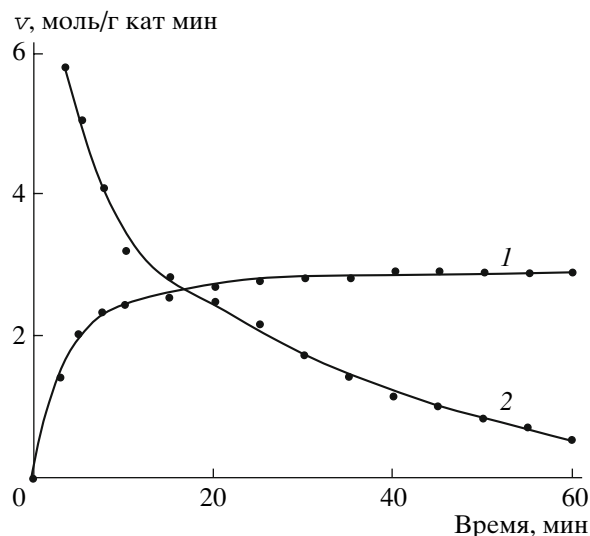


Рис. 9. Сравнение кинетических кривых реакций гомополимеризации этилена (1) и пропилена (2) на системе $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2-AlEt_3/PhSi(OEt)_3$ (табл. 7, опыт 2; табл. 9, опыт 3).

синтезированных при разной температуре (величина $(I_2)^{1/3.5}$ примерно пропорциональна $1/v_w$).

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Для сопоставления основных черт кинетики полимеризации пропилена, этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами были проведены эксперименты по полимеризации пропилена, этилена (рис. 9) и сополимеризации этилена с гексен-1 (рис. 10) на катализаторе $TiCl_4$ /дибутил-

Таблица 9. Реакции гомополимеризации этилена (Э) и сополимеризации этилена с гексен-1 (Г) на катализаторе $TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$ при 85°C [52]

Опыт, №	Температура, °C	p_E , МПа	c_E , моль/л	c_H , моль/л	c_G , моль/л	Выход $\times 10^{-3}$, г/г кат	c_G^{cop} , мол. %	$M_w^* \times 10^{-3}$	$(M_w/M_n)^*$
Сокатализатор $AlEt_3$									
1	70	1.42	1.14	0	0	12.3	0		
2	85	0.69	0.51	0.014	2.96	13.1	4.3	103	4.5
Сокатализатор смесь $AlEt_3/PhSi(OEt)_3$ при $[Al] : [Si] = 20$									
3	70	1.40	1.12	0	0	5.58	0		
4	85	0.69	0.51	0.014	2.96	7.25	2.1	144	4.0

Примечание. c_G^{cop} – содержание гексена-1 в сополимере.

* Определено из отношения двух индексов расплава I_{21}/I_2 [13].

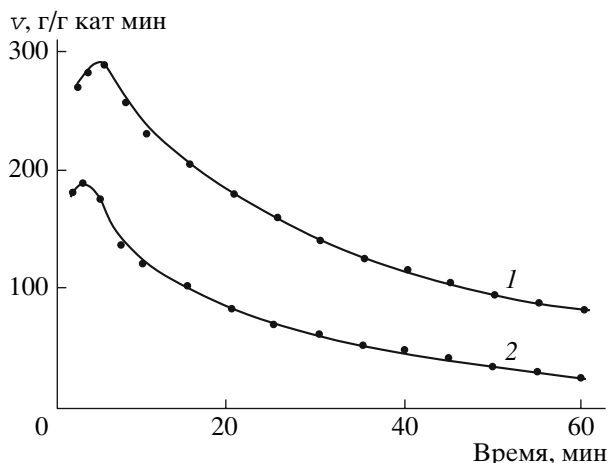


Рис. 10. Кинетические кривые реакций сополимеризации этилена с гексеном-1 на системах TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 (1) и TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 / $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ (2) (табл. 9, опыты 2 и 4).

фталат/ MgCl_2 с AlEt_3 и $\text{AlEt}_3/\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ в качестве сокатализаторов (табл. 9, опыты 1, 3 и 2, 4).

В отсутствие водорода продуктами реакции гомополимеризации этилена обычно являются полимеры с очень высокими ММ, которые невозможно достоверно измерить методом ГПХ. Поэтому опыты 1 и 3 проводили для сугубо кинетических целей. В то же время реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии водорода являются важным источником информации для анализа кинетики полимеризации, ММР и распределения сополимеров по составу.

Кинетика полимеризации этилена на катализаторе TiCl_4 /дибутилфталат/ MgCl_2 с обоими сокатализаторами (рис. 9) сравнима с кинетикой этой же реакции на каталитической системе δ - TiCl_3 - AlEt_3 (рис. 1): активные центры формируются от-

Таблица 10. Анализ данных ГПХ сополимера этилена с гексеном-1, полученного на системе TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 при 85°C (табл. 9, опыт 2) [52]

Компонент	$M_w \times 10^{-3}$	Доля компонента, %
I	4.6	~1
II	15.4	12.1
III	47.1	42.0
IV	127.5	34.7
V	364.4	10.3

носительно медленно, но после достижения максимальной скорости центры остаются стабильными в течение нескольких часов. При использовании в качестве сокатализатора AlEt_3 кинетика полимеризации этилена, по существу, та же, что и на рис. 9 в случае $\text{AlEt}_3/\text{PhSi}(\text{OEt})_3$, хотя скорость реакции и производительность катализатора в ~2 выше (табл. 9). Причины эффекта $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ описаны ниже.

Кинетика сополимеризации этилена с α -олефинами (рис. 10) отличается от кинетики гомополимеризации этилена: активные центры формируются намного быстрее, и скорость реакций значительно выше, но катализатор становится менее стабильным. ММР сополимера этилена с гексеном-1, полученного на системе TiCl_4 /дибутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 (опыт 2), достаточно узкое и может быть эффективно представлено четырьмя компонентами Флори (табл. 10). Различные типы активных центров обладают очень разной способностью в отношении сополимеризации этилена с α -олефинами [14–18]. На центрах IV и V сополимеризация α -олефинов с этиленом происходит очень плохо, эти центры создают в основном гомополимеры этилена, в то время как на центрах I, II и III легко образуются сополимеры этилена с α -олефинами. Это различие лучше всего может быть продемонстрировано с помощью анализа данных КФ. На рис. 11 представлена кривая КФ сополимера этилена с гексеном-1, синтезированного на системе TiCl_4 /дибутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 при 85°C (табл. 9, опыт 2). Кривая состоит из двух перекрывающихся частей. Фракция, осаждающаяся в интервале 85 – 75°C (содержание ~45%), имеет очень низкое содержание гексена-1; она в основном соответствует компонентам Флори IV и V (табл. 10). Фракции, осаждающиеся при более низкой температуре, от ~ 70 до 30°C (содержание ~35%), представляют собой разветвленные продукты, полученные на центрах III и II, а фракция, которая остается в растворе даже при 30°C (содержание ~20%, на рисунке не показана), является высокоразветвленным полимером, создаваемым главным образом центром I. Различия в сополимеризующих способностях различных активных центров были известны давно [10, 14, 62–64]; данные ГПХ и КФ позволяют приписать эту разницу отдельным группам активных центров.

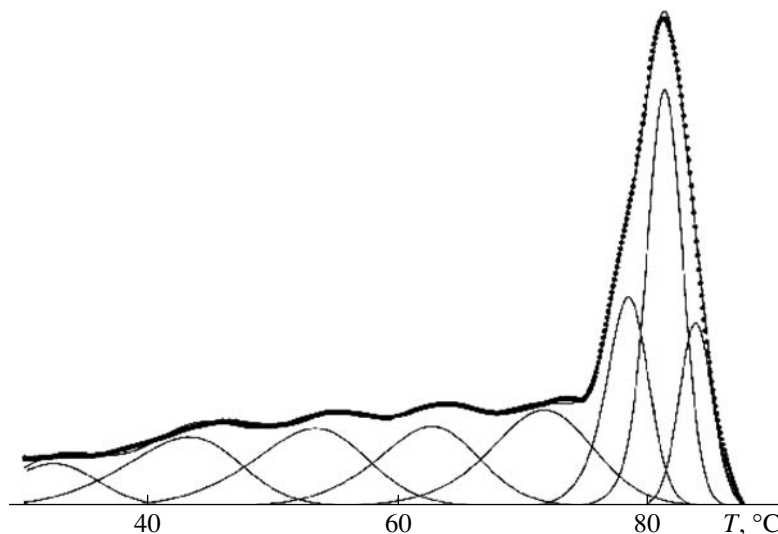


Рис. 11. Кривая КФ сополимера этилена с гексеном-1, полученного на системе TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 , и ее разделение на отдельные компоненты (табл. 9, опыт 2).

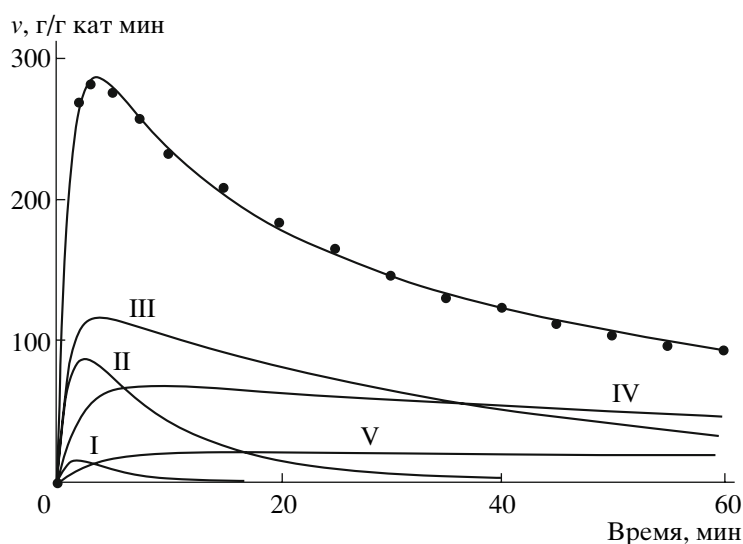


Рис. 12. Приблизительное разделение кинетической кривой реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 в присутствии системы TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 на кинетические кривые, соответствующие различным активным центрам (табл. 9, опыт 2).

Различные типы активных центров в реакциях сополимеризации этилена и с α -олефинами образуются и гибнут с разной скоростью. На рис. 12 представлено приблизительное разделение кинетической кривой реакции сополимеризации этилена с гексеном-1 на системе TiCl_4 /дибутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 при 85°C на кривые, соответствующие кинетике полимеризации на разных активных центрах (табл. 9, опыт 2). Процедура такой кинетической обработки основана на данных ГПХ и детально описана в работах [3, 15, 16,

18]. Центры IV и V кинетически стабильны, но неэффективны в сополимеризации α -олефинов с этиленом и не полимеризуют α -олефины. Центры I, II и III образуются значительно быстрее и быстрее гибнут; они активируются в присутствии α -олефинов (предполагаемый механизм приведен ниже). Эти данные объясняют разницу в кинетических профилях реакций гомополимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами (рис. 9 и 10). По-видимому, основная причина нестабильности всех активных центров

как в реакции полимеризации пропилена, так и сополимеризации этилена с α -олефинами, заключается в присутствии третичных связей С–Н в β -положении по отношению к атому Ti.

Кремнийорганические модификаторы (внешние органические доноры), такие как $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$, используемые в настоящем исследовании, в различной степени отравляют центры I, II и III [15], но на центры IV и V они влияют намного меньше. Когда такие яды вводят в реакции сополимеризации этилена с α -олефинами, они, конечно, уменьшают общую каталитическую активность (рис. 10, табл. 9). Кроме того, эти соединения, селективно отравляя центры I, II и III, понижают общую активность катализатора при сополимеризации α -олефинов с этиленом: среднее содержание гексена-1 в сополимере, полученном при тех же условиях, уменьшается наполовину (табл. 9). Поскольку на центрах I, II и III образуются компоненты Флори с более низкими ММ (табл. 10), селективное отравление приводит также к увеличению средней ММ гомополимера.

СРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Как обсуждалось выше, поиск соответствия между активными центрами А–Е в полимеризации пропилена и активными центрами I–V в полимеризации этилена в присутствии гетерогенных катализаторов на основе Ti является важным предметом исследования кинетики этих реакций. При полимеризации этилена центры IV и V, на которых полимеризуются почти исключительно этилен, стабильны (рис. 12), в то время как центры I–III (центры сополимеризации) гибнут намного быстрее. Сравнение рис. 12 с рис. 1а и 9 (кинетические кривые полимеризации пропилена) позволяет предположить, что центры IV и V полностью неактивны в полимеризации пропилена.

Для проверки этого аргумента было проведено несколько последовательных реакций гомополимеризации этилена и пропилена. Сначала в течение значительного периода (2–3 ч) проводили полимеризацию одного из мономеров, затем мономер удаляли из реактора и заменяли другим. Такой метод часто используется, чтобы оценить

влияние природы мономера или смеси мономеров на кинетику полимеризации [54, 65–73]. Обоснованием использования метода последовательной полимеризации является тот факт, что разные центры сильно отличаются по стабильности (рис. 12).

В одном из экспериментов этилен полимеризовали на нанесенном катализаторе TiCl_4 /дибутилфталат/ MgCl_2 при 90°C и парциальном давлении этилена $p_{\text{Э}}$ 0.19 МПа в течение 3 ч, чтобы позволить центрам I, II и III погибнуть, после чего температуру уменьшали до 70°C . В результате постоянная скорость полимеризации этилена падала в 2 раза. Затем после удаления этилена из реактора (путем многократной продувки азотом) вводили пропилен при $p_{\text{П}} = 0.36$ МПа. Такое парциальное давление пропилена соответствует концентрации 1.1 моль/л, которая в 7 раз выше, чем в первой части эксперимента. Тем не менее в течение 30 мин никакой полимеризации пропилена не было обнаружено. Когда этилен был вновь введен в реактор, его полимеризация началась фактически с той же скоростью, что и до замены этилена на пропилен.

В других экспериментах сначала в течение длительного промежутка времени (≥ 140 мин) полимеризовали пропилен, а затем заменяли его этиленом. Один такой пример представлен на рис. 13. Была использована система $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 70°C в отсутствие водорода, что объясняет относительно низкую скорость полимеризации пропилена. Почти полностью дезактивированный катализатор после замены пропилена на этилен был способен полимеризовать этилен с очень высокой скоростью. Во втором примере [52] полимеризацию проводили на системе TiCl_4 /дибутилфталат/ $\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3/\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ при 70°C . В данном случае после длительной первой стадии полимеризации пропилена, вызвавшей дезактивацию катализатора, замена пропилена на этилен также привела к полимеризации последнего с высокой скоростью. Эти примеры показывают, что катализаторы сохраняют высокую активность в полимеризации этилена после того, как центры А–Е дезактивируются.

Подобные последовательные реакции широко используются в промышленности при синтезе

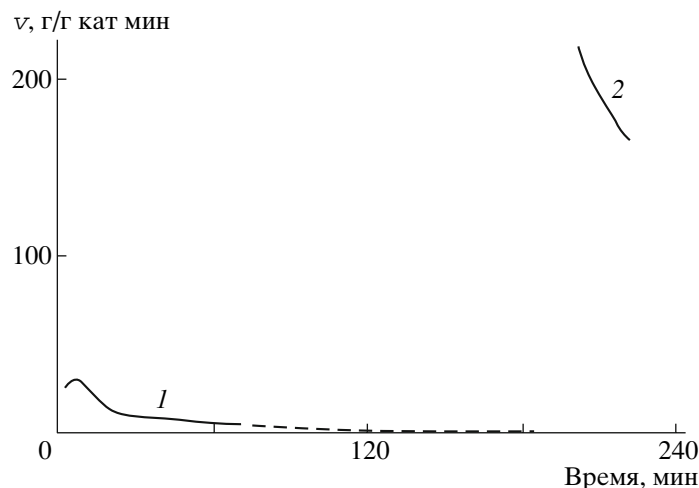


Рис. 13. Кинетические кривые последовательных реакций полимеризации пропилена (1) и этилена (2) на системе $\delta\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ при 70°C . Первая стадия: $c_{\text{П}} = 1.40$ моль/л, 3 ч; вторая стадия: $c_{\text{Э}} = 0.13$ моль/л, 20 мин.

ударопрочного ПП. Такой материал получают в присутствии нанесенных катализаторов на основе Ti в процессах с двумя реакторами. В первом реакторе в течение 60–80 мин образуется высокоизотактический ПП, а затем полимерную смесь, содержащую активный катализатор, перемещают в другой реактор и выдерживают со смесью этилена с пропиленом [64]. Состав мономерной смеси подбирают таким образом, чтобы получить сополимер этилена с пропиленом, содержащий ~50–60 мас. % этилена. Образующийся продукт обычно рассматривают как смесь высококристаллического ПП и аморфного статистического сополимера этилена с пропиленом. Однако предыдущие данные показывают, что катализатор, выходящий из первого реактора после полимеризации пропилена в течение 1 ч, содержит две группы активных центров. Первая группа включает еще “живые” активные центры А–Е (центры I, II и III), которые способны осуществлять сополимеризацию этилена с пропиленом. Во вторую группу входят активные центры IV и V, которые преимущественно полимеризуют этилен. Они неактивны во время первой стадии (синтез ПП), но на второй стадии они должны создавать сополимер этилена и пропилена с низким содержанием пропилена, близкий к линейному ПЭ. Поэтому общий продукт будет содержать три разных типа полимерных материалов: изотактический ПП, статистический сополимер этилена с пропиленом и практически линейный ПЭ.

Анализ ИК-спектра ударопрочного ПП подтверждает это заключение (рис. 14). Спектр содержит многочисленные полосы изотактического ПП, например 899 , 841 и 809 см^{-1} , а также группу перекрывающихся полос в области $730\text{--}720\text{ см}^{-1}$, характерных для этиленовых мономерных единиц [74, 75]. Для сравнения на рис. 14 приведен спектр статистического сополимера этилена с пропиленом (58 мол. % этилена), полученного в присутствии гомогенного катализатора на

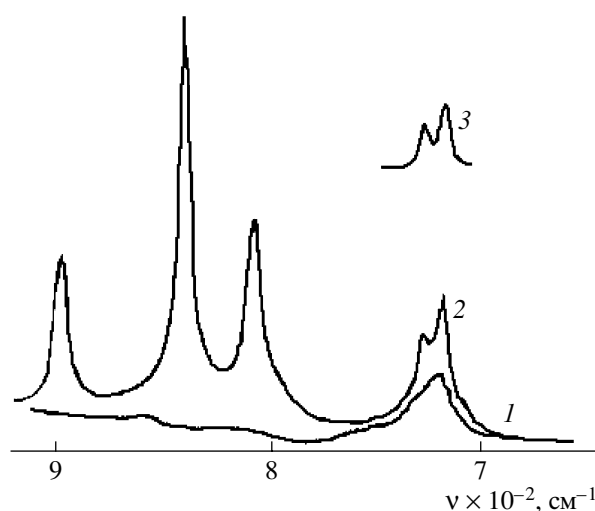


Рис. 14. ИК-спектры ударопрочного ПП, полученного в присутствии нанесенного катализатора на основе Ti (1), статистического сополимера этилена с пропиленом, синтезированного с использованием катализатора на основе ванадия (2) и разностный спектр (3).

основе ванадия. После того как спектр статистического сополимера был вычтен из спектра ударопрочного ПП, разностный спектр соответствовал спектру кристаллического ПЭ: две узких полосы при 731 и 720 см^{-1} , типичные для орторомбической формы ПЭ [76]. Таким образом, номинальный сополимер этилена с пропиленом, полученный в присутствии нанесенного катализатора на основе Ti, в действительности является смесью двух типов макромолекул: настоящего статистического сополимера, синтезированного на центрах А–Е (центры I–III в полимеризации этилена), и сополимера с очень низким содержанием пропилена (практически, линейного ПЭ), полученного на центрах IV и V. Судя по относительной интенсивности полос, эти два полимера образуются в отношении ~1 : 1. Подобный пример приведен и в работе [77]: анализ ГПХ сополимера этилена с пропиленом, синтезированного на катализаторе $\text{TiCl}_4/(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2)\text{--AlEt}_3$, подтверждает наличие двух продуктов: фракции высокомолекулярного ПЭ и собственно сополимера этилена с пропиленом.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Как следует из рис. 1 и 9, кинетика полимеризации этилена по сравнению с кинетикой полимеризации пропилена имеет ряд особенностей. Три из них наиболее очевидны.

1. Этилен обладает наиболее высокой реакционной способностью в реакциях каталитической полимеризации по сравнению со всеми α -олефинами. Судя по значениям констант сополимеризации [9, 10], этилен по меньшей мере в 5–10 раз более активен, чем пропилен. Однако из анализа результатов по производительности катализаторов, а также кинетических исследований видно, что этилен никогда не достигает уровня активности, ожидаемой на основании данных сополимеризации.

2. Скорость гомополимеризации пропилена быстро уменьшается во времени, тогда как полимеризация этилена является практически стабильной реакцией в течение нескольких часов. Эти результаты свидетельствуют о том, что некорректно делать вывод о реакционной способ-

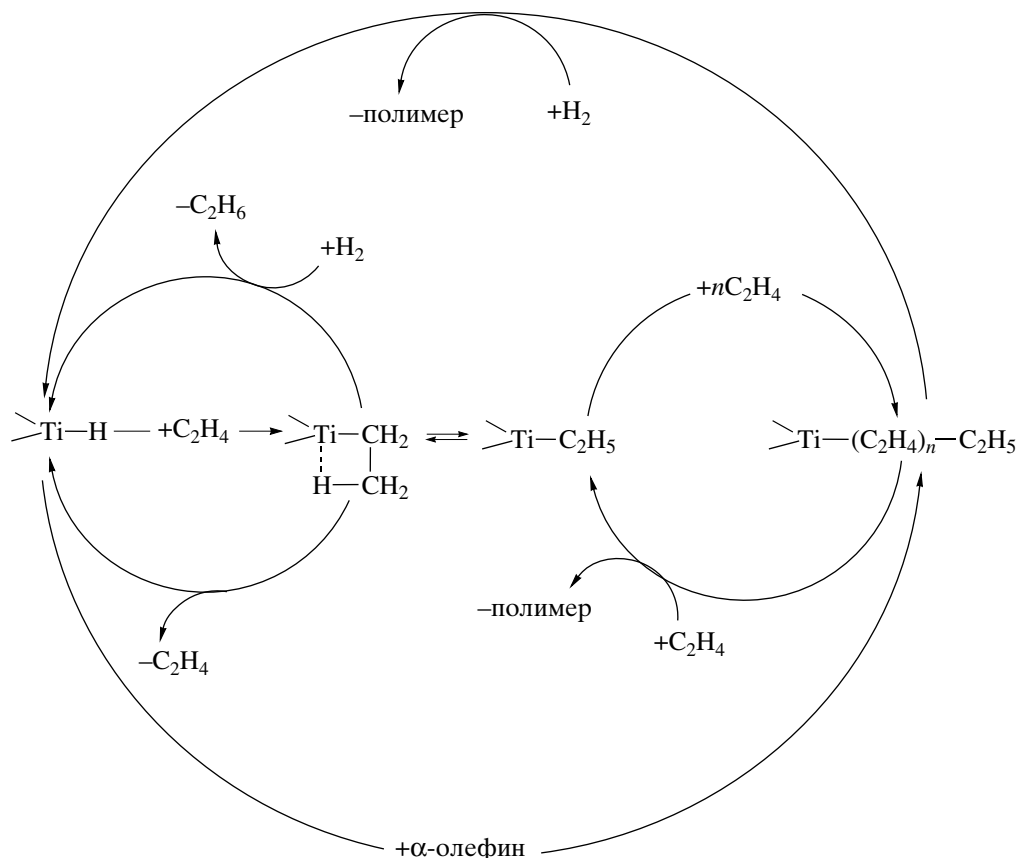
ности этилена и пропилена на основании значений выхода полимера, поскольку они сильно зависят продолжительности эксперимента.

3. Влияние водорода на кинетику полимеризации этилена и пропилена противоположно: активность одного и того же катализатора в присутствии водорода при полимеризации увеличивается, а при полимеризации этилена уменьшается.

Влияние водорода на полимеризацию этилена

Исследования кинетики гомо- и сополимеризации этилена в присутствии различных катализаторов Циглера–Натта на основе Ti [16–21, 78] показали сложную природу этих реакций. Два доминирующих фактора определяют кинетическое поведение катализаторов. Первый фактор – существование в катализаторе нескольких типов активных центров. Центры отличаются по ММ полимерных фракций, которые они создают, способности сополимеризовать различные олефины, кинетической стабильности и т.д. Второй фактор связан с химией групп Ti–R. Кинетические исследования [16, 17, 78] предполагают, что активные центры Ti–R, содержащие метильные группы в β -положении по отношению к атому Ti, обладают пониженной реакционной способностью в реакциях внедрения олефинов. В случае полимеризации этилена такой группой является Ti– C_2H_5 , которую можно рассматривать как растущую полимерную цепь с одним этиленовым мономерным звеном [16, 17, 78]. В поддержку этого механизма свидетельствуют результаты детального исследования полимеризации этилена на скандоценовых комплексах [79]: центры $\text{Cr}_2^*\text{Sc--C}_2\text{H}_5$ в 14 раз менее активны в реакции внедрения этилена по сравнению с центрами $\text{Cr}_2^*\text{Sc--}n\text{-C}_3\text{H}_7$. Стабильность группы Ti– C_2H_5 может быть результатом относительно сильного β -агостического взаимодействия между атомами водорода в β -метильной группе и атомом Ti. Такой тип β -агостического взаимодействия был экспериментально продемонстрирован на нескольких цирконоценовых катализаторах [80, 81] и обоснован теоретическими исследованиями комплекса $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}_2\text{H}$ [82, 83].

Механизм полимеризации этилена, который учитывает стабильность и лабильность группы Ti– C_2H_5 , показан ниже [16, 17, 78].



Три основных положения отличают этот механизм от общепринятого механизма полимеризации этилена [7–9].

1. Стабильная связь $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$ существует в равновесии с незакомплексованной связью $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$, способной к внедрению этилена.

2. Связь $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$ в результате β -гидридного элиминирования может переходить в связь Ti-H .

3. При внедрении молекулы любого α -олефина в связь Ti-H реакция обходит стадию стабилизированной связи $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$. Например, если в последней реакции в схеме α -олефином является гексен-1, его внедрение приводит к образованию группы $\text{Ti-}n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, которую можно рассматривать как растущую полимерную цепь, состоящую из трех этиленовых звеньев $\text{Ti-(CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{-H}$.

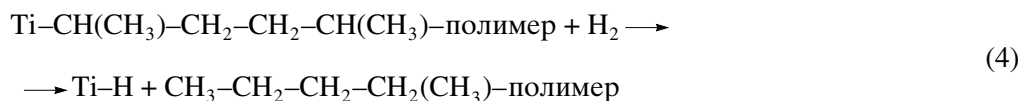
Эти дополнения к стандартной схеме реакции дают объяснение основных особенностей полимеризации этилена с использованием катализаторов на основе Ti [16, 17, 78, 84]. Характерной чертой полимеризации этилена является влияние во-

дорода на кинетику реакции. Группа $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$ образуется в реакции полимеризации этилена каждый раз после внедрения этилена в связь Ti-H , а также после каждой стадии передачи цепи на мономер. Данные, полученные при моделировании кинетики полимеризации [84], позволяют предположить, что из-за относительной стабильности группы $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$ большая часть активных центров при полимеризации этилена (~70–75%) находится во временно “спящем” состоянии. Так как частота образования связи Ti-H (которая предшествует образованию группы $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$) увеличивается в присутствии водорода, добавление последнего всегда уменьшает скорость полимеризации этилена [16–18]. Если в реакциях сополимеризации этилена с α -олефинами молекула α -олефина внедряется в связь Ti-H в первичной ориентации и, таким образом, обходит стадию образования стабильной связи $\text{Ti-C}_2\text{H}_5$, скорость реакции увеличивается по сравнению со скоростью гомополимеризации этилена при тех же условиях [16–18].

ОБ АКТИВИРУЮЩЕМ ВЛИЯНИИ ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Активирующее действие водорода на скорость полимеризации пропилена хорошо известно [54, 56, 85–96]. Эта активация обратима: удаление водорода уменьшает скорость полимеризации, а введение его в ходе полимеризации приводит к немедленной активации катализатора [54, 86, 88, 92, 95, 96]. Эффект активации можно объяснить двумя кинетическими механизмами, основанными на стабильности центров $Ti-CH(CH_3)R$ с метильной группой в β -положении по отношению к атому Ti .

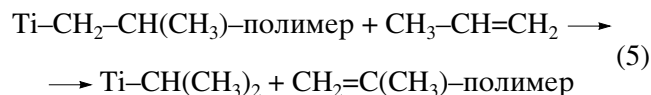
Согласно первому механизму, активирующий эффект водорода объясняется региоселективностью катализаторов на основе Ti [93, 97–99]. Активные центры данных катализаторов, как и металлоценовых, иногда способны к вторичному



Действительно, образование *n*-бутильной группы (реакция (4)) в полимерах, полученных с различными катализаторами на основе Ti , наблюдали с помощью ЯМР ^{13}C [95–98, 100–102]. Такие концевые группы в большом количестве имеются также в ПП, синтезированном на изоспецифических металлоценовых катализаторах [100–106].

Во втором кинетическом механизме рассматриваются центры $Ti-CH(CH_3)_2$, которые могут быть образованы в двух реакциях.

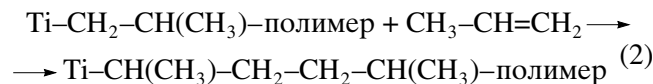
1. Реакция передачи цепи на молекулу пропилена во вторичной ориентации:



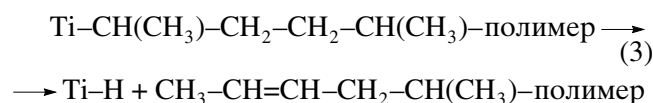
2. Вторичное внедрение пропилена в связь $Ti-H$ (связь $Ti-H$ образуется в результате реакции передачи цепи на водород):



внедрению (2,1-внедрению) пропиленовой молекулы в связь $Mt-C$ ($Mt = Ti, Zr$), в результате чего образуется активный центр с полимерной цепью, содержащей метильную группу в β -положении по отношению к атому металла:

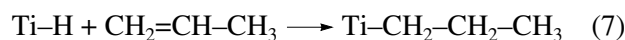


Реакционная способность связи $Ti-CH(CH_3)R$ в реакции внедрения пропилена очень низка. При отсутствии реакций передачи цепи такой центр остается неактивным до тех пор, пока не произойдет реакция $\beta-H$ элиминирования



Однако этот центр реактивируется водородом:

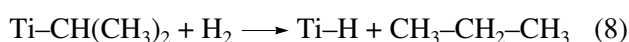
Реакция (6) протекает, как правило, параллельно со стандартной реакцией первичного внедрения пропилена в ту же связь:



Основным допущением во втором кинетическом механизме активирующего действия водорода является то, что центры $Ti-i-C_3H_7$, образующиеся в реакциях (5) и (6), так же стабильны, как и центры $Ti-C_2H_5$ в схеме. Центр $Ti-i-C_3H_7$ можно рассматривать как дремлющий активный центр с полимерной цепью, содержащей одно пропиленовое звено во вторичной ориентации, подобно группе $Mt-CH(CH_3)R$, образующейся в реакции (2). Поведение центров $Ti-i-C_3H_7$ зависит от природы катализатора и от условий реакции. Большинство катализаторов на основе Ti не образуют полимерные цепи с инвертированными мономерными единицами. Как показано в работе [9], полимеры пропилена, полученные на таких катализаторах, имеют незначительное содержание звеньев, присоединенных “голова-к-голове”. Этот факт был еще раз подтвержден исследованиями полимеризации пропилена с использованием нанесенных катализаторов на основе Ti [19]. Медленную реакцию первичного внедрения пропилен-

на в связь $Ti-i-C_3H_7$, приводящую к образованию 2,3-диметилзамещенной концевой группы, наблюдали только для аспецифических центров [96].

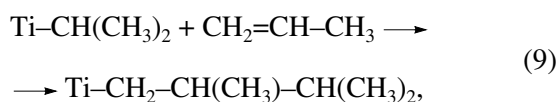
Центр $Ti-i-C_3H_7$ или разлагается через β -H-элиминирование с выделением пропилена, или реагирует с сокатализатором. Однако в присутствии водорода группа $Ti-i-C_3H_7$ реагирует с ним, в результате чего происходит восстановление связи $Ti-H$ и образование пропана:



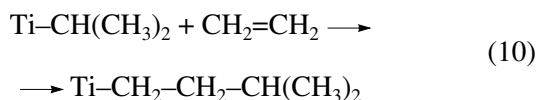
Образование пропана и значительное поглощение водорода в реакциях полимеризации пропилена на Ti -содержащих катализаторах хорошо известно [54, 105]. Внедрение молекулы пропилена в связь $Ti-H$ в первичной ориентации (реакция (7)) реактивирует полимеризационный центр. Эта реакционная схема, как и реакции (2)–(4), дает объяснение активирующего действия водорода при полимеризации пропилена (рис. 7).

Идентификация группы $Ti-CH(CH_3)_2$

Первичное внедрение пропилена в связь $Ti-C$ группы $Ti-CH(CH_3)_2$, образующейся в реакциях (5) и (6)



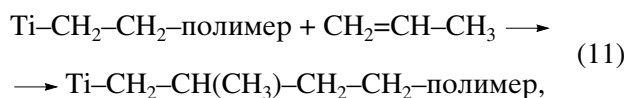
затруднено как из-за стабильности центров $Ti-i-C_3H_7$, так и по стерическим причинам. Однако можно ожидать, что внедрение этилена в связь $Ti-CH(CH_3)_2$ происходит, хотя и относительно медленно:



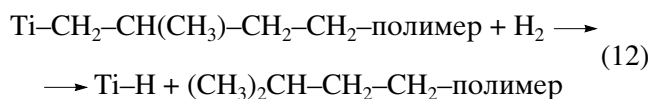
Такая реакция регенерирует активный центр и делает его доступным для дальнейшего роста цепи с участием как этилена, так и пропилена. Действительно, добавление малого количества этилена в ходе гомополимеризации пропилена приводит к увеличению скорости расхода пропилена [54].

Реакции, аналогичные реакциям (5), (6) и (10), могут происходить при сополимеризации этилена

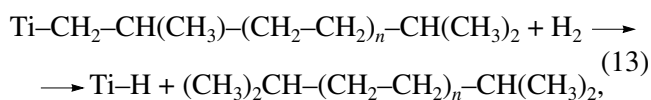
с любым α -олефином. Чтобы подтвердить наличие таких реакций, нужно идентифицировать конкретный “начальный” конец в сополимерной цепи. В случае сополимеризации этилена с пропиленом начальным концом является группа полимер- $CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$. Если реакции сополимеризации проводятся при высокой концентрации водорода, этот конец цепи образуется часто в серии реакций, начиная с образованием связи $Ti-H$ (в реакции передачи цепи на водород), за которой следует вторичное внедрение молекулы пропилена в связь $Ti-H$ (реакция (6)) и внедрение этилена (реакция (10)). Идентификация таких концов цепи не может быть однозначно достигнута исследованием спектров ЯМР ^{13}C сополимеров, поскольку они содержат “конечные” концы цепи идентичной структуры, полученные после первичного внедрения пропилена в растущую цепь с последней этиленовой единицей



за которым следует реакция передачи цепи на водород:



Однако газохроматографический (ГХ) анализ низкомолекулярных фракций таких сополимеров (соолигомеров этилена с пропиленом) позволяет различить “начальные” концы цепи, образующиеся в реакциях (5), (6) и (10), и “конечные” концы цепи, образующиеся в реакциях (11) и (12). Несколько таких примеров обсуждается в работе [19]. Когда сополимеризацию проводят при относительно высокой температуре и высокой концентрации водорода (главным образом, чтобы увеличить выход олигомеров), наиболее подходящий вариант идентификации следующий. Если соолигомерная цепь начинается с реакции (6), включает несколько стадий внедрения этилена, одну стадию первичного внедрения пропилена и отделяется от центра в реакции передачи цепи на водород



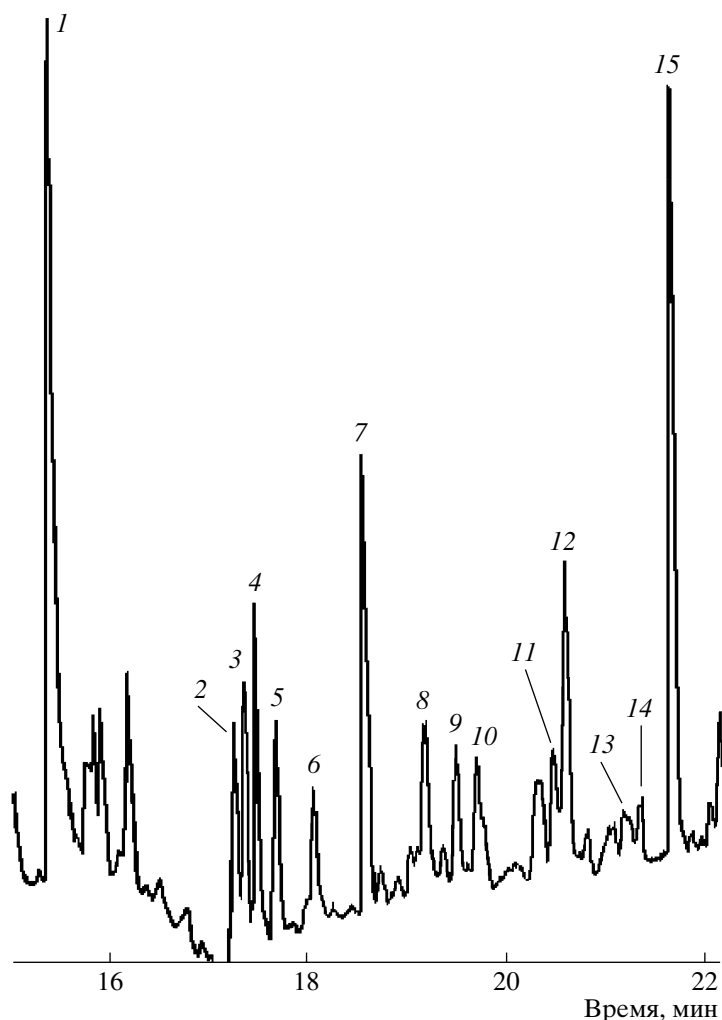


Рис. 15. Газовая хроматограмма сополимера этилена с пропиленом, полученного на системе TiCl_4 /диизобутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 при 100°C (область C_{11} - C_{12}). Отнесение пиков: 1 – n - C_{10} ; 2 – 5- Me - C_{10} ; 3 – 4- Me - C_{10} ; 4 – 2- Me - C_{10} ; 5 – 3- Me - C_{10} ; 6 – 2- Me -1- C_{10} ; 7 – n - C_{11} ; 8 – 2,6- Me_2 - C_{10} ; 9 – 2,9- Me_2 - C_{10} ; 10 – 2,8- Me_2 - C_{10} ; 11 – 4- Me - C_{11} ; 12 – 2- Me - C_{11} ; 13 – 2- Me -1- C_{11} ; 14 – 1- C_{12} ; 15 – n - C_{12} .

индикаторами реакции (6) могут служить олигомерные молекулы изоалканов с четным числом атомов углерода и с изопропильными группами на обоих концах цепи: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Идентификация таких продуктов в олигомерных смесях с помощью ГХ основана на исследовании сополимеров этилена с пропиленом, полученных в присутствии катализаторов на основе Ni [19, 107–109].

Несколько экспериментов по сополимеризации этилена с пропиленом было проведено на двух катализаторах, δ - TiCl_3 и TiCl_4 /дибутилфталат/ MgCl_2 , активированных AlEt_3 в диапазоне 85 – 105°C при очень высоких отношениях концентраций водород : мономер [19]. ГХ-анализ жидких

образцов, собранных после экспериментов, показал, что все они содержат значительное количество олигомеров. Практически каждый олигомер был идентифицирован. На рис. 15 показана часть газовой хроматограммы олигомеров, синтезированных на системе TiCl_4 /дибутилфталат/ MgCl_2 - AlEt_3 при 100°C . Большая часть пиков относится к олигомерам, ожидаемым для стандартной схемы сополимеризации, когда преобладающей реакцией передачи цепи является передача на водород [19], а стандартной реакцией внедрения пропилена в связь $\text{Ti}-\text{H}$ является первичное внедрение (реакция (7)). К этим олигомерным структурам относятся гидрогенизированные гоолигомеры, линейные алканы с четным числом углеродных атомов (n -декан и n -додекан), соответствующие α -олефины (1-децен и 1-додецен),

гидрогенизированные сополимеры этилена с пропиленом с одной пропиленовой единицей (линейные и разветвленные алканы с нечетным числом углеродных атомов, *n*-ундекан, 2-метилдекан), соответствующие винилиденовые олефины (2-метил-1-децен и 2-метил-1-ундецен), малое количество гидрогенизированных сополимеров этилена с пропиленом с двумя пропиленовыми единицами.

Присутствие таких продуктов в олигомерной смеси, как 2,9-диметилдекан в области C_{12} (рис. 15) и олигомеров с аналогичной структурой в области C_{10} (2,7-диметилоктан) и C_{14} (2,11-диметилдодекан), подтверждает реакционную схему, описываемую реакцией (13) и включающую образование центров $Ti-CH(CH_3)_2$ в реакции (6).

Дополнительное подтверждение вторичного внедрения α -олефинов в связь $Ti-H$ дает ГХ-анализ олигомеров, полученных в реакциях сополимеризации этилена с бутеном-1 и этилена с 4-метилбутеном-1 [19]. Относительный выход различных олигомеров этилена с пропиленом был использован для оценки вероятности вторичного внедрения пропилена в связь $Ti-H$ (реакция (6)) по сравнению с его первичным внедрением (реакция (7)) [19]. Результаты расчетов приведены в табл. 11 как отношение констант скоростей первичного и вторичного внедрений молекулы пропилена в связь $Ti-H$ (региоселективность связи $Ti-H$). Эти расчеты показывают, что региоселективность внедрения пропилена в связь $Ti-H$ достаточно низкая. Вторичное внедрение пропилена при 80–100°C в присутствии двух катализаторов на основе Ti в лучшем случае только в 3–4 раза менее вероятно, чем первичное внедрение.

С точки зрения формальной кинетики, предлагаемый механизм активирующего действия водорода в полимеризации пропилена (за счет более частого образования связей $Ti-H$) эквивалентен увеличению в присутствии водорода числа “работающих” активных центров катализатора. С химической точки зрения разница между двумя объяснениями активирующего эффекта водорода в полимеризации пропилена, одно из которых основано на реакциях (5) и (6), а другое на общепринятом механизме (реакции (2)–(4)), невелика. В случае реакций (5) и (6) эффект водорода объясняется относительно высокой вероятностью образования и стабильностью группы $Ti-CH(CH_3)_2$, в то время как в случае реакций (2)–(4) – стабильностью растущей полимерной цепи с последней инвертированной мономерной единицей $Ti-CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)$ –полимер. Относитель-

Таблица 11. Региоселективность реакции внедрения пропилена в связь $Ti-H$

Катализатор	Температура, °C	Региоселективность, $k_{перв}/k_{втор}$
$\delta-TiCl_3$	85	<2.6–3.2
	105	<3.7–4.0
$TiCl_4$ /диизобутилфталат/ $MgCl_2$	95	<3.5–4.0
	100	<2.2–3.0

ная вероятность этих двух механизмов зависит от различия вероятностей образования двух типов “дремлющих” центров. Группа $Ti-CH(CH_3)_2$ образуется в результате двух реакций: передачи цепи на молекулу пропилена во вторичной ориентации (реакция (5)) и вторичного внедрения пропилена в связь $Ti-H$ (реакция (6)). Вероятность реакции (6) всего в 3–4 раза меньше, чем вероятность реакции (7) (табл. 11), а реакция (5) дополнительно увеличивает вероятность образования группы $Ti-CH(CH_3)_2$. С другой стороны, вероятность вторичного внедрения пропилена в связь $Ti-C$ растущей полимерной цепи (реакция (2)) мала. Частота этого события может быть примерно оценена из содержания *n*-бутильных групп в ПП-цепях, которые образуются в реакции (4) [95, 97, 98, 100–102]. Данные ЯМР ^{13}C для ПП, полученного в присутствии каталитической системы на основе $\delta-TiCl_3$ [102], показывают, что *n*-бутильные группы обнаружены только во фракциях ПП, генерируемых центрами пониженной изоспецифичности и фактически отсутствуют в высокоизотактической фракции.

Предполагаемый механизм активации реакций полимеризации пропилена в присутствии водорода (реакции (5) и (6)) также объясняет некоторые другие эффекты: в частности, активацию в присутствии AlR_2H [110] (она приводит к образованию центров $Ti-H$) и в присутствии этилена, которая осуществляется за счет реакции (10) [54].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kissin Y.V. // Abstrs. International Symposium on Advances in Olefin, Cycloolefin and Diolefin Polymerization. Lyon, 1992. P. 6.
2. Vickroy V.V., Schneider H., Abbott R.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 3. P. 551.
3. Kissin Y.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 83.
4. Kissin Y.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 2. P. 227.

5. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. № 5. P. 1561.
6. Flory P.J. Principles in Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953. P. 568.
7. Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations / Ed. by G. Natta, F. Danusso. Oxford: Pergamon Press, 1967. V. 1. P. 22.
8. Keii T. Kinetics of Ziegler–Natta Polymerization. Tokyo: Kodansha, 1972.
9. Kissin Y.V. Isospecific Olefin Polymerization with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts. New York; Berlin; Heidelberg: Springer, 1985. Ch. 3. P. 221.
10. Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L. Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins. Munich; Vienna; New York: Hanser, 1997. Ch. 8. P. 243.
11. Choi K.Y., Ray W.H. // J. Macromol. Sci., Chem. Phys. 1985. V. 25. № 1. P. 57.
12. Minsker K.S., Karpasas M.M., Zaikov G.E. // J. Macromol. Sci., Chem. Phys. 1987. V. 27. № 1. P. 1.
13. Dusseault J.J.A., Hsu C.C. // J. Macromol. Sci., Chem. Phys. 1993. V. 33(2). № 1. P. 103.
14. Nowlin T.E., Kissin Y.V., Wagner K.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 3. P. 755.
15. Kissin Y.V. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 113.
16. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., Brandolini A.J. // Topics in Catalysis. 1999. V. 7. № 1–4. P. 69.
17. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., Brandolini A.J. // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer, 1999. P. 60.
18. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 23. P. 4255.
19. Kissin Y.V., Rishina L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 9. P. 1353.
20. Kissin Y.V., Rishina L.A., Vizen E.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 11. P. 1899.
21. Kissin Y.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 2001. V. 39. № 10. P. 1681.
22. Wild L. // Adv. Polym. Sci. 1991. № 98. P. 1.
23. Wild L., Ryle T.R., Knobloch D.C., Peat I.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1982. V. 20. № 1. P. 44.
24. Kakugo M., Miyatake T., Naito Y., Mizunuma K. // Transition Metal Catalyzed Polymerization: Ziegler–Natta and Metathesis Polymerization / Ed. by R.P. Quirk. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988. P. 624.
25. Defoor F., Croeninckx G., Schouterdan P., van der Heijden B. // Polymer. 1992. V. 33. № 9. P. 3878.
26. Soares J.B.P., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 36. № 9. P. 1639.
27. Mingozzi I., Cecchin G., Morini G. // Int. J. Polym. Anal. Character. 1997. V. 3. № 2. P. 293.
28. Zhan M., Lynch D.T., Wanke S.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 75. № 5. P. 960.
29. Mirabella F.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 9. P. 2800.
30. Chadwick J.C., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J.J.R., Mingozzi I., Testoni F. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 10. P. 1995.
31. Chadwick J.C. // Macromol. Symp. 2001. V. 173. P. 21.
32. Kissin Y.V., Mirabella F.M., Meverden C.C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 19. P. 4351.
33. Monrabal B.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 52. № 3. P. 491.
34. Soares J.B.P., Hamielec A.E. // Macromol. Theory Simul. 1995. V. 4. № 2. P. 305.
35. Monrabal B. // Macromol. Symp. 1996. V. 110. P. 81.
36. De Rosa C., Auriemma F., Spera C., Talarico G., Tarallo O. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1441.
37. Kissin Y.V., Fruitwala H.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 6. P. 3872.
38. Hosoda H. // Polym. J. 1988. V. 20. № 2. P. 383.
39. Kamath P.M., Wild L. // Polym. Eng Sci. 1966. V. 6. № 2. P. 213.
40. Xu J., Feng L., Yang S., Yang Y., Kong X. // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 3. P. 431.
41. Liu B., Nitta T., Nakatani H., Terano M. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 3. P. 395.
42. Morini G., Albizzati E., Balbontin G., Mingozzi I., Sacchi M.C., Forlini F., Tritto I. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 18. P. 5770.
43. Barbe P.C., Noristi L., Schexnayder M.A. // Advances in Polyolefins / Ed. by T.C. Cheng, B. Seymour. New York: Plenum, 1987. P. 295.
44. Soga K., Shiono T. // Transition Metal Catalyzed Polymerizations: Ziegler–Natta and Metathesis Polymerizations / Ed. by R.P. Quirk. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988. P. 266.
45. Hu Y., Chien J.C.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 11. P. 2003.
46. Kissin Y.V., Ohnishi R., Konakazawa T. // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. № 3. P. 284.

47. Kissin Y.V., Chadwick J.C., Mingozi I., Morini G. // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. № 15. P. 1344.
48. Albizzati E., Giannini U., Collina G., Noristi L., Resconi L. // *Polypropylene Handbook* / Ed. by E.P. Moore. New York: Hanser, 1996. Ch. 2. P. 11.
49. Seppala J.V., Harkonen M., Luciani L. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 11. S. 2535.
50. Proto A., Oliva L., Pellicchia C., Sivak A.J., Cullo L.A. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 11. P. 2904.
51. Harkonen M., Seppala J.V., Chujo R., Kogure Y. // *Polymer*. 1995. V. 36. № 7. P. 1499.
52. Kissin Y.V. // *Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 12. P. 1745.
53. Spitz R., Bobichon C., Guyot A. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 4. S. 707.
54. Spitz R., Masson P., Bobichon C., Guyot A. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 4. S. 717.
55. Natta G., Pasquon L. // *Adv. Catal.* 1959. V. 11. P. 1.
56. Guastalla G., Giannini U. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1983. V. 4. № 7. P. 519.
57. Terano M., Yamahiro M., Mori H. // *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer, 1999. P. 658.
58. Mori H., Iizuka T., Tashino K., Terano M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 3. P. 895.
59. Mori H., Iizuka T., Tashino K., Terano M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 8. P. 2499.
60. Soga K., Shiono T. // *Polym. Bull.* 1982. V. 8. P. 261.
61. Vizen E.I., Rishina L.A., Sosnovskaya L.N., Dyachkovsky F.S., Dubnikova I.L., Ladygina T.A. // *Eur. Polym. J.* 1994. V. 30. № 11. P. 1315.
62. Визен Е.И., Киссин Ю.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 8. С. 1774.
63. Soga K., Ohnishi R., Sano T. // *Polym. Bull.* 1982. V. 7. P. 547.
64. Kissin Y.V. *Isospecific Olefin Polymerization with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts*. New York; Berlin; Heidelberg: Springer, 1985. Ch. 4. P. 360.
65. Spitz R., Masson P., Bobichon C., Guyot A. // *Makromol. Chem.* 1988. B. 169. № 5. S. 1043.
66. Calabro D.C., Lo F.Y. *Transition Metal Catalyzed Polymerization, Ziegler–Natta and Metathesis Polymerization* / Ed. by R.P. Quirk. New York: Cambridge Univ. Press, 1988. P. 729.
67. Debling J.A., Ray W.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 81. № 13. P. 3085.
68. Han-Adebekun G.C., Hamba M., Ray W.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1997. V. 35. № 10. P. 2063.
69. Gultseva N.M., Ushakova T.M., Aladyshev A.M., Raspopov L.N., Meshkova I.N. // *Polym. Bull.* 1992. V. 29. P. 639.
70. Wang J.-G., Zhang W.-B., Huang B.-T. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1992. V. 83. P. 245.
71. Pasquet V., Spitz R. // *Makromol. Chem.* 1993. B. 194. № 2. S. 451.
72. Vindstad B.K., Solli K.A., Ystenes M. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 2. P. 471.
73. Wester T.S., Ystenes M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 5. P. 1623.
74. Natta G., Valvassori A., Ciampelli F., Mazzanti G.J. // *Polym. Sci., Polym. Chem.* 1965. V. 3. № 1. P. 1.
75. Kissin Y.V. // *Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 15. P. 91.
76. Krimm S. // *Adv. Polym. Sci.* 1960. V. 2. P. 51.
77. Родионов А.Г., Домарева Н.М., Баулин А.А., Пonomарева Е.Л., Иванчев С.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1981. Т. 23. № 7. С. 1560.
78. Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., Brandolini A.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 23. P. 4281.
79. Burger B.J., Thompson M.F., Cotter W.D., Bersaw J.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 4. P. 1566.
80. Jordan R.F., Bradley P.K., Baenziger N.C., La Pointe R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 3. P. 1289.
81. Jordan R.F., La Pointe R., Bradley P.K., Baenziger N.C. // *Organometallics*. 1989. V. 8. № 8. P. 2892.
82. Obara S., Koga N., Morokuma K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 16. P. 4625.
83. Obara S., Koga N., Morokuma K. // *J. Organomet. Chem.* 1984. V. 270. № 1. P. C33.
84. Kissin Y.V. // *Macromol. Theory Simul.* 2002. V. 11. № 1. P. 67.
85. Букатов Г.Д., Гончаров В.С., Захаров В.А., Дудченко В.К., Сергеев С.А. // *Кинетика и катализ.* 1994. Т. 35. № 3. С. 392.
86. Аладьшиев А.М., Исиченко О.Р., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
87. Guyot A., Spitz R., Journaud D. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 89. № 1. P. 43.
88. Rishina L.A., Vizen E.I., Sosnovskaya L.N., Dyachkovsky F.S. // *Eur. Polym. J.* 1994. V. 30. № 11. P. 1309.

89. Samson J.J.C., Bosman P.J., Weickert G., Westert-erp K.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1999. V. 37. № 2. P. 219.
90. Parsons I.W., Al-Turki T.M. // *Polym. Commun.* 1989. V. 30. № 1. P. 72.
91. Soares J.B.P., Hamielec A.E. // *Polymer.* 1996. V. 37. № 13. P. 4607.
92. Kioka M., Kashiwa N. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1991. V. 28. № 5. P. 865.
93. Chadwick J.C., Morini G., Albizzati E., Balbontin G., Mingozi A.C., Sudmeijer O., van Kessel G.M.M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 8. P. 2501.
94. Chien J.C.W., Nozaki T. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 9. № 4. P. 505.
95. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 5. P. 1751.
96. Chadwick J.C. // *Macromol. Symp.* 2001. V. 172. P. 21.
97. Chadwick J.C., Miedema A., Sudmeijer O. // *Macromol. Chem. Phys.* 1994. V. 195. № 1. P. 167.
98. Kojoh S., Kioka M., Kashiwa N., Itoh N.M., Mizuno A. // *Polymer.* 1995. V. 36. № 12. P. 5015.
99. Mori H., Tashino K., Terano M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 2. P. 651.
100. Imaoka K., Ikai S., Tamura M., Yoshikyio M., Yano T. // *J. Mol. Catal.* 1993. V. 82. № 1. P. 37.
101. Busico V., Cipullo R., Corradini P. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 12. № 1. P. 15.
102. Hayashi T., Inoue Y., Chujo R., Asakura T. // *Macromolecules.* 1988. V. 21. № 9. P. 2675.
103. Carvill A., Tritto I., Locatelli P., Sacchi M.C. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 23. P. 7056.
104. Carvill A., Zetta L., Zannoni G., Sacchi M.C. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 12. P. 3783.
105. Randall J.C., Ruff C.J., Vizzini J.C., Specca A.N., Burkhardt T.J. // *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer, 1999. P. 601.
106. Moscardi G., Piemontezi F., Resconi L. // *Organometallics.* 1999. V. 18. № 13. P. 5264.
107. Kissin Y.V., Feulmer G.P. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. № 1. P. 53.
108. Kissin Y.V. // *J. Chromatogr. Sci.* 1986. V. 24. № 7. P. 278.
109. Kissin Y.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 2. P. 605, 623.
110. Ришина Л.А., Визен Е.И., Сосновская Л.Н., Дубникова И.Л. // *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. № 3. С. 421.

Kinetics of Propylene and Ethylene Polymerization Reactions with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts: Recent Results

Y. V. Kissin^a and L. A. Rishina^b

^a Rutgers, The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology, 610 Taylor Rd., Piscataway, NJ 08854-8087 USA

^b N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

Abstract—The article discusses recent results of kinetic analysis of propylene and ethylene polymerization reactions with several types of Ti-based catalysts. All these catalysts, after activation with organoaluminum co-catalysts, contain from two to four types of highly isospecific centers (which produce the bulk of the crystalline fraction of polypropylene) as well as several centers of reduced isospecificity. The following subjects are discussed: the distribution of active centers with respect to isospecificity, the effect of hydrogen on polymerization rates of propylene and ethylene, and similarities and differences between active centers in propylene and ethylene polymerization reactions over the same catalysts. Ti-based catalysts contain two families of active centers. The centers of the first family are capable of polymerizing and copolymerizing all α -olefins and ethylene. The centers of the second family efficiently polymerize only ethylene. Differences in the kinetic effects of hydrogen and α -olefins on polymerization reactions of ethylene and propylene can be rationalized using a single assumption that active centers with alkyl groups containing methyl groups in the β -position with respect to the Ti atom, Ti–CH(CH₃)R, are unusually unreactive in olefin insertion reactions. In the case of ethylene polymerization reactions, such an alkyl group is the ethyl group (in the Ti–C₂H₅ moiety) and, in the case of propylene polymerization reactions, it is predominantly the isopropyl group in the Ti–CH(CH₃)₂ moiety.

УДК 541(64+49):547.313:543.42

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦЕНТРА И МЕХАНИЗМА АКТИВАЦИИ КОМПЛЕКСОВ d^0 -ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ¹

© 2008 г. В. Э. Львовский*, Э. А. Фушман**, С. С. Лалаян**

*Санкт-Петербургский государственный университет.
Химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Описана квантово-химическая модель, объясняющая высокую реакционную способность σ -связи d^0 -переходного металла с углеродом в согласованных реакциях, в том числе в реакции полимеризации олефинов. В этой модели энергия перехода из основного синглетного в возбужденные синглетное или триплетное состояния, соответствующие переносу электронной плотности со связи металл–углерод на вакантные d -атомные орбитали (d -АО) переходного металла, коррелирует с относительным ее удлинением, после которого начинается изменение валентного состояния металла. Причиной изменения является различие “геометрических размеров” близких по энергии валентных s -, p - и d -атомных орбиталей, в результате чего при определенном удлинении связи происходит частичное “распаривание” образующих связь электронов и один из них начинает локализоваться на d -атомных орбиталях. Такой процесс облегчает образование реакционноспособного состояния связи бирадикального типа и приводит к понижению энергетического барьера реакции внедрения молекулы олефина в эту связь. Меньшим значениям $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ и $\Delta E(S_0 \rightarrow T_j)$ соответствуют меньшие энергии переходного состояния. На примере цирконоценов Cr_2ZrMe_2 и $\text{Me}_2\text{CCr}_2\text{ZrMe}_2$ показано, что параллельно с уменьшением энергетического барьера реакции внедрения олефина в связь Zr-Me образующегося катионного комплекса в длинноволновую область сдвигается полоса поглощения в спектре соответствующего нейтрального производного, за которую ответствен переход, относящийся к переносу электронной плотности со связи Zr-Me на атом Zr . Проанализированы причины батохромных сдвигов длинноволновой полосы поглощения при образовании аддуктов в реакциях компонентов систем на основе металлоценов в сочетании с Al-содержащими сокатализаторами.

ВВЕДЕНИЕ

В течение 15 лет, прошедших после двух основополагающих для металлоорганической и полимерной химии событий – открытия полимеризации олефинов на гетерогенных “катализаторах Циглера” (этилена на $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ [1] и пропилена на $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ [2]) и синтеза циклопентадиенильных производных (Cr_2TiBr_2 [3] и Cr_2ZrBr_2 [4]), вопрос о строении комплексов, образующихся в си-

стемах Ti-Al , и их взаимосвязи с каталитической активностью оставался чрезвычайно актуальным и дискуссионным.

Вскоре после открытия катализаторов Циглера–Натта были обнаружены способность гомогенной системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ полимеризовать этилен [5] и возможность идентификации комплексов – продуктов взаимодействия между ее компонентами по электронным спектрам поглощения [6]. Скорость поглощения этилена увеличивалась симбатно с концентрацией комплекса Ti(IV) со связью Ti-C : $\text{Cr}_2\text{TiEtCl} \cdot \text{AlEtCl}_2$ [6], и авторы предположили, что электронодефицитный центральный атом (Ti) в этом комплексе имеет

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 94-03-09618-а, 97-03-32716-а и 04-03-33042-а).

E-mail: elga@polymer.chph.ras.ru (Фушман Эльга Аркадьевна).

тетраэдрическую геометрию и способен координировать мономер с последующим его внедрением по связи Ti–C.

Концепция о свободных ионах как активных центрах металлокомплексного катализа полимеризации, предложенная и развитая в ИХФ в 60-х годах XX века А.Е. Шиловым и сотрудниками [7–9], позволила объяснить корреляцию с электропроводностью скорости превращения w комплекса $\text{Cr}_2\text{TiMeCl} \cdot \text{AlMeCl}_2$ в $\text{Cr}_2\text{TiPrCl} \cdot \text{AlMeCl}_2$ (по эволюции электронных спектров поглощения в присутствии этилена) и интерпретировать некоторые кинетические закономерности (в частности, $w \sim [\text{Ti}]^{1/2}$).

В это же время Henrici-Olive и Olive предложили альтернативное строение каталитического центра гомогенных катализаторов [10] – октаэдрический комплекс. В результате цикла работ этих авторов [10–12] он стал казаться исследователям циглеровской полимеризации более привлекательным, чем катионный центр, и в течение более 10 лет точка зрения на такое строение активного центра была определяющей.

Отметим, что именно в период, когда точка зрения о каталитическом центре октаэдрического строения была особенно популярной, авторы настоящей работы показали, что октаэдрическая структура бисциклопентаденильного комплекса неблагоприятна для инициирования и роста цепи [13].

В 1980–1990-х годах был синтезирован и идентифицирован с помощью РСА ряд катионных комплексов, многие из которых оказались эффективными в реакции полимеризации (работа [14] и ссылки в ней). В это время результаты работ А.Е. Шилова с соавторами стали рассматриваться как убедительное доказательство того, что такие ионы действительно являются каталитическими центрами. В свою очередь квантово-химические расчеты (в том числе и проведенные авторами настоящей работы) показали (см. работу [14] и ссылки в ней, а также работу [15]), что в катионных комплексах, включающих переходный металл, не только облегчается образование его аддукта с олефином (в этом Шилов и сотрудники [7–9] видели основную причину их преимущества как активных центров по сравнению с нейтральными комплексами), но и связь металл–углерод в них более активна по отношению к ко-

ординированному олефину, чем в нейтральных структурах.

С тех пор почти 10 лет считалось, что активная частица, катализирующая полимеризацию олефинов, представляет собой свободный катион. Затем на основании ряда результатов [16, 17] представление о свободных катионах как активных центрах уступило место концепции ионных пар. Последняя учитывает присутствие противоиона и его влияние на механизм и кинетику полимеризации. В теоретическом плане к этому в основном привели результаты расчетов термодинамических параметров реакции ионообразования в газовой фазе [17].

Крайне важной для понимания природы активного центра нам кажется гипотеза Николая Михайловича Чиркова о том, что взаимодействие олефина с растущим концом полимерной цепи представляет собой “квазирадикальную” реакцию [18].

К концу 60-х годов в лаборатории катализа полимеризационных процессов, руководимой Н.М. Чирковым, были разработаны кинетические методы, позволяющие выявить природу отдельных элементарных стадий и оценить кинетические параметры основных актов полимеризации олефинов на комплексных катализаторах.

К этому времени окончательно сформировалась система представлений о том, что основные акты образования полимерной цепи (инициирование и рост) происходят путем внедрения молекулы олефина по связи переходный металл–углерод. Результаты кинетических исследований в лаборатории Николая Михайловича, показавшие высокую реакционную способность реагирующих групп, и привели его к гипотезе, что углеводородный фрагмент этой связи в координационной сфере переходного металла выступает в роли “локализованного свободного радикала” [18].

Однако с начала 70-х годов стали появляться данные, согласно которым связь переходный металл–углерод обладает весьма противоречивыми свойствами [19, 20]. Проявляя существенно более высокую реакционную способность в реакции полимеризации (и в других согласованных реакциях) по сравнению со связью металла основной группы с углеродом и со связями переходного металла M–O, M–Cl, M–N, она в то же время вы-

глядит сравнительно прочной и мало отличимой от связи металла основной группы с углеродом (сопоставимы силовые постоянные, длина, полярность, средние энергии связей). Появившиеся в это время теоретические работы [21, 22] поставили под сомнение возможность значительного ее ослабления за счет влияния координирующегося олефина.

Естественным образом встал вопрос, как достаточно прочная связь сочетается с существованием в координационной сфере переходного металла реакционноспособного конца растущей полимерной цепи, обеспечивающего легкое протекание согласованной реакции. В результате квантово-химического исследования гомолиза σ -связи переходный металл–углерод авторами настоящей работы в начале 80-х годов была сформулирована модель реакционной способности σ -связи [15], которая дала на него ответ. Описанию этой модели и следствий, из нее вытекающих, посвящена следующая часть данной статьи.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ σ -СВЯЗИ ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ–УГЛЕРОД

В предложенной авторами настоящей работы модели² при малой деформации связь Мт–С является достаточно жесткой, а после некоторой деформации ее жесткость резко убывает (т.е. малой энергии начинает соответствовать большая деформация). Сравнение кривых потенциальной энергии гомолиза связей Ti–C и Al–C (в соединениях $\text{CH}_3\text{-TiCl}_3$ и $\text{CH}_3\text{-AlCl}_2$) показало [15], что резкое убывание жесткости происходит именно у переходного металла. Такой вид потенциальной кривой позволил понять, почему исследования малых колебаний в случае связи Мт–С не выявляют отличия от металлов основной группы, в то время как поведение их в химических реакциях резко различается.

Согласно работе [15], особое поведение кривых потенциальной энергии в соединении переходного металла связано с тем, что уже при отно-

сительно небольшом отклонении от положения равновесия изменяется его валентное состояние. Из-за меньшей по сравнению с s - и p -орбиталями диффузности d -атомных орбиталей (АО) переходного металла происходит значительно более резкое, чем в случае металла основной группы, уменьшение перекрывания последних с орбиталями атома углерода. В результате частичного “распаривания” образующих связь электронов (зона появления “триплетной неустойчивости” в начальной фазе гомолиза) один из них начинает локализоваться на d -АО (более строго начало такой локализации следует понимать как нарастание пространственной разделенности электронов в синглетной паре при их взаимно коррелированном движении). Металл основной группы (алюминий) практически не меняет своего валентного состояния при деформации связи, неспаренный электрон остается на тех же АО, что и пара, образующая равновесную связь.

Реакционная способность σ -связи и энергии синглет-синглетного и синглет-триплетного возбуждения ($\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ и $\Delta E(S_0 \rightarrow T_j)$)

О способности переходного металла изменять свое валентное состояние в процессе гомолиза σ -связи Мт–С свидетельствует энергия перехода из основного электронного состояния исходной недеформированной молекулы в возбужденное состояние, характеризующееся переносом электронной плотности со связи на d -АО металла (на те d -АО, которые перекрываются с sp^3 -АО углерода) [15, 24].³ Тем самым в ряду соединений одного и того же d^0 -переходного металла величину этой энергии (в данном случае $\Delta E(S_0-T_1)$), вычисленную в точке равновесной геометрии молекулы, можно рассматривать в качестве “индекса”, который обратно пропорционален масштабу корреляционных эффектов, определяющих форму энергетического профиля растяжения связи.

³ В работах [15, 24] энергия перехода из основного в низшее возбужденное состояние ($\Delta E(S_0-T_1)$) рассматривалась в качестве такой характеристики. Расширение круга исследуемых соединений показало, что можно использовать переход в состояние S_1 . Оказалось также, что переходы, соответствующие переносу электронной плотности $\text{CH}_3 \rightarrow \text{Mt}$, могут образовывать полосу, и в качестве индекса реакционной способности связи нужно брать энергию (положение) нижней границы этой полосы ($\Delta E(S_0-S_j)$).

² Исследование выполнено в рамках полуэмпирического метода, характеризующегося полным пренебрежением дифференциального перекрывания (CNDO) со специальной (спектроскопической) параметризацией [23] на основании анализа [24] необходимых и достаточных условий триплетной неустойчивости ограниченной по спину волновой функции в методе Хартри–Фока (RHF).

Инициирование и рост полиолефиновой цепи протекают через циклическое переходное состояние



с участием связи sp^3 -атома углерода с металлом, имеющую высокую направленность. Поскольку его образование требует существенных затрат энергии для разворота алкила, мы предположили, что описанная выше перестройка валентного состояния переходного металла, приводящая к появлению частично связанного алкильного лиганда, оказывает кардинальное влияние на энергетический профиль согласованной реакции внедрения олефина по связи Mt–C подобно тому, как это имеет место при ее гомолизе [15]. В данном случае следует ожидать пропорциональную зависимость между масштабом корреляционных эффектов в начальной фазе гомолиза и их масштабом в переходном состоянии согласованной реакции.⁴ Поэтому влияние окружающих металл лигандов на высоту энергетического барьера реакции внедрения и на энергетический профиль реакции гомолиза должны отражать одни и те же электронные характеристики (энергии переходов из основного состояния в соответствующее возбужденное).

В рамках описанной выше модели в системах с низкой величиной $\Delta E(S_0-T_1)$ следовало ожидать низких значений энергии активации реакции внедрения. Расчет величины $\Delta E(S_0-T_1)$ показал [15], что такими структурами являются положительные ионы $[L_2TiCH_3]^+$ ($L = Cl, C_5H_5$), сильно поляризованные системы, которые образуются при присоединении протона к лигандам, и нейтральные биметаллические комплексы $Cl_4AlL_2TiCH_3$ ($L = Cl$) с квазиоктаэдрическим окружением атома Ti. Первые две структуры были предложены в Институте химической физики в качестве активных центров полимеризации эти-

лена на гомогенном катализаторе на основании экспериментальных исследований [7, 25].

Отметим, что это пионерское для конца 70-х годов исследование, указавшее на важность учета корреляционных эффектов в металлокомплексном катализе, было с интересом принято специалистами, работающими в данной области. Достаточно сказать, что по результатам проведенной работы в первой половине 80-х годов было прочитано шесть заказных докладов на ведущих международных симпозиумах. К сожалению, из-за отсутствия финансирования мы смогли продолжить исследования в этом направлении только в 90-х годах, когда второй этап наших исследований был поддержан фондом Сороса и РФФИ.

К этому времени (в конце 1994 г.) в литературе появились неэмпирические расчеты [26, 27] реакции внедрения этилена по связям Ti–C и Zr–C в катионах (в указанный период точка зрения о катионных комплексах как носителях каталитической активности практически не имела альтернативы), учитывающие эффекты электронной корреляции при оптимизации геометрии (в рамках теории возмущения второго порядка Møller–Plesset (MP2)). Они показали, что высокая реакционная способность алкильного лиганда в ионе возникает в расчетах только при учете этих эффектов. Такой результат в качественном плане соответствовал выводам, полученным нами ранее [15] на основании анализа необходимых и достаточных условий триплетной неустойчивости RHF волновой функции.

В полуколичественном плане проверка нашей модели была выполнена на следующем этапе исследований. В рамках неэмпирического метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) была рассчитана энергия синглет-синглетного возбуждения, соответствующего переносу электронной плотности с σ -связи Zr–C на вакантные d -орбитали Zr в ряде катионов (H_2ZrMe^+ , Cl_2ZrMe^+ , Cp_2ZrMe^+ , $H_2C(Cp)_2ZrMe^+$, $H_2Si(Cp)NHZrMe^+$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$)). Полученные значения $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ были сопоставлены с MP2/RHF энергетическим барьером (ΔE^\ddagger) реакции внедрения молекул C_2H_4 и H_2 (энергии переходного состояния и π -комплекса были рассчи-

⁴ В случае более полярных связей (Mt–O, Mt–Cl, Mt–N) перестройка валентного состояния переходного металла не наблюдается до достижения переходного состояния, что должно приводить к более высокому барьеру реакции внедрения.

таны методом MP2 для их оптимальной RHF геометрии) [28, 29]⁵. Как для C₂H₄, так и для H₂ (реакция внедрения которых имеет аналогичный орбитальный механизм) найдено, что $\Delta E^\ddagger \sim \Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ (рис. 1). Подобная корреляция получена и для Ti-содержащих катионов, которые характеризуются более низкими по сравнению с Zr-содержащими катионами энергиями возбуждения $S_0 \rightarrow S_j$ и более низкими значениями ΔE^\ddagger [29].

В заключение этого раздела следует отметить, что традиционно (начиная с работ Chatt и Shaw [31], а также Hoffman [32]) влияние лигандов на состояние металла рассматривали на языке диаграмм молекулярных орбиталей (МО), не учитывая эффекты корреляции. Для узкой серии соединений расщепление НОМО-LUMO может коррелировать с энергетическим барьером внедрения. Однако оно неверно отражает изменение барьера внедрения в ряду изоструктурных соединений различных металлов. Так, в рамках метода MP2 и метода функционала плотности с включением гибридного функционала B3LYP Ti-содержащий катион активнее Zr-содержащего – барьер для первого меньше, чем для второго, в то время как без учета корреляции в рамках метода RHF (используемого при построении диаграмм МО), наоборот, – барьер для Zr-содержащего катиона оказался заметно ниже (расчет проведен нами с использованием программы GAUSSIAN-03).

Применительно к рассматриваемой здесь модели связи переходного металла с алкильной группой и гипотезе Н.М. Чиркова о локализованном свободном алкильном радикале [18] описание в терминах НОМО-LUMO имеет и кардинальный недостаток: оно не выявляет бирадикализации связи Мt–С. Эту ее особенность можно выявить, как будет показано ниже, из используемого нами анализа энергий многоэлектронных состояний (переходов из основного в определен-

⁵ Расчет энергии переходов $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ проводили методом CASSCF с использованием программы GAMESS [30]. Для каждого катиона в качестве исходного приближения в активное пространство были включены четыре RHF орбитали из группы НОМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и шесть орбиталей из группы LUMO (низшая незанятая молекулярная орбиталь). Для всех частиц при таком выборе исходного активного пространства в него попадает переход с RHF σ -МО на RHF σ^* -МО. В эмпирических расчетах ΔE^\ddagger методом MP2 использовали программу GAUSSIAN-03.

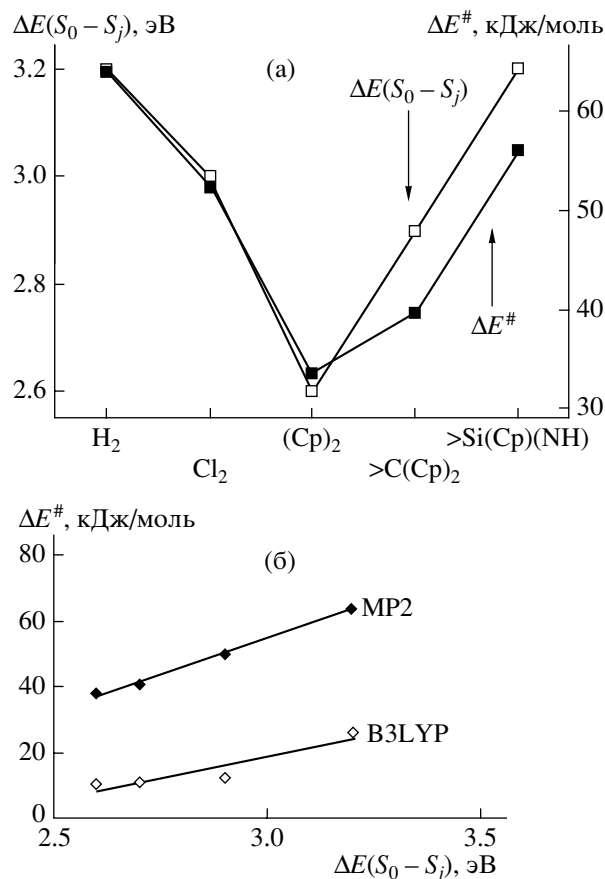
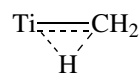


Рис. 1. Корреляция энергии синглет-синглетного возбуждения $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$, соответствующего переносу электронной плотности с σ -связи Zr–C на вакантные d -орбитали Zr, полученной методом CASSCF, с MP2/RHF энергетическим барьером ΔE^\ddagger реакции внедрения молекул C₂H₄ (а) и H₂ (б) в эту связь для Zr-содержащих катионов H₂ZrMe⁺, Cl₂ZrMe⁺, Cp₂ZrMe⁺, H₂C(Cp)₂ZrMe⁺, H₂Si(Cp)NHZrMe⁺.

ные возбужденные состояния) при α -агостическом искажении алкильного лиганда.

Реакционная способность σ -связи и α -агостическое искажение алкильной группы

Расчет параметров геометрии с учетом эффектов электронной корреляции привел авторов работы [26] к структуре, в которой группа CH₃ в положительно заряженном ионе α -агостически искажена за счет сильного агостического взаимодействия



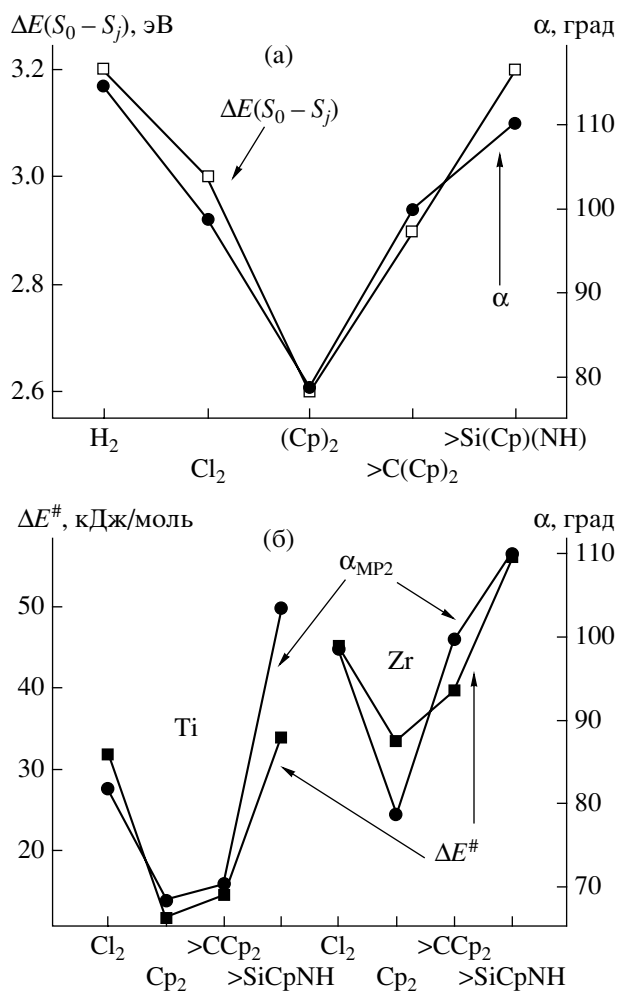


Рис. 2. Корреляции между MP2/MP2 величиной угла $Mt-C_\alpha-H$ (α) и CAS/SCF энергией возбуждения $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ для Zr-содержащих катионов (а), а также между углом α и энергетическим барьером реакции внедрения этилена ΔE^\ddagger по связи $Mt-C$ ($Mt = Ti, Zr$) (б).

Метильная группа с таким строением, по мнению авторов [26], находится в активной “карбеноидной” форме.

Мы же предполагали [15], что α -агостическое искажение в первом приближении представляет собой поворот алкильного лиганда как целого на угол δ :

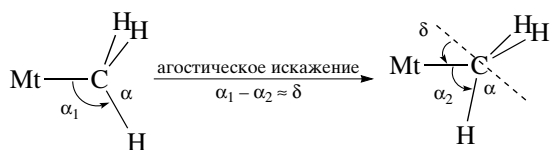


Схема 1

Этот поворот происходит (т.е. оказывается выгодным по энергии) в результате перестройки валентного состояния переходного металла. Именно он переводит связь $Mt-C$ в бирадикальное состояние для участия в согласованной реакции.

Чтобы проверить, в какой мере наша модель описывает реакционную способность α -агостически искаженного алкильного лиганда, мы рассмотрели состояние связи металла с таким лигандом (на примере метильной группы), а также факторы, которые определяют степень самого α -агостического искажения [28, 29]. Расчет для катионов Cl_2MtMe^+ , Cp_2MtMe^+ , $H_2C(Cp)_2MtMe^+$, $H_2Si(Cp)NHMtMe^+$ ($Mt = Ti, Zr$) показал следующее.

Агостическое искажение проявляется только при учете эффектов электронной корреляции (в MP2 оптимизированной геометрии).

Во всех соединениях оно не сопровождается существенным удлинением связи $Mt-C_\alpha$ и изменением геометрических параметров метильной группы (такой результат подтверждает высказанное нами предположение [15] о том, что α -агостическое искажение группы CH_3 может быть адекватно представлено как поворот (наклон) этой группы как целого).

В отличие от общепринятых представлений степень α -агостического искажения метильного лиганда определяется не только величиной взаимодействия насыщенной связи $C-H$ с вакантными d -АО металла; не менее (а может быть и более) важным фактором оказывается рост степени корреляции пары электронов, образующих σ -связь.

Помимо описанной выше зависимости $\Delta E^\ddagger \sim \Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ (рис. 1) существует корреляция между MP2 углом $Mt-C_\alpha-H$ (α , схема 1) и $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$, а также между α и ΔE^\ddagger : чем сильнее агостическое искажение (т.е. чем меньше угол α по сравнению с его “стандартным” значением (107°)), тем меньше $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ и ΔE^\ddagger (рис. 2).

При достаточно большом значении угла поворота алкильной группы (δ , схема 1) состояние пары электронов, образующих связь, оказывается таким же, как в начальной фазе гомолиза.

На основании последнего результата можно понять, почему энергия $\Delta E(S_0 \rightarrow T_j)$ синглет-триплетного (или $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ синглет-синглет-

ного) возбуждения изменяется симбатно с величиной угла α (рис. 2а).

Применительно к согласованным реакциям важно, что величина α -агостического искажения алкильной группы, отражая влияние лигандов на степень электронной корреляции пары электронов, образующих σ -связь Мт–С (т.е. на степень пространственной разделенности электронов этой пары при их взаимно коррелированном движении), свидетельствует о степени ее бирадикальности и, следовательно, реакционной способности (т.е. о величине барьера ΔE^\ddagger , рис. 2б).

Более подробно состояние связи металл–лиганд при агостическом искажении группы CH_3 (ее бирадикальный характер) описано в Приложении.

ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Особенности полуэмпирического расчета энергий возбуждения

Центральным пунктом полуэмпирической расчетной схемы являлся подбор функций для расчета интегралов перекрывания (более точных, чем одноэкспонентные радиальные функции Слейтера) вместо введения большого числа чисто эмпирических параметров. Поэтому она без особых затруднений была затем перенесена на соединения Zr.

Применительно к соединениям Zr для расчетов использован расширенный вариант полуэмпирического метода INDO (неполное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), который удовлетворительно описывает состояние атома Zr в комплексе [33]. В нем учитываются все отличные от нуля одноцентровые интегралы общего вида $[\mu\nu|\lambda\sigma]$, включающие p - и d -АО. Двухцентровые интегралы межэлектронного отталкивания вычислены по методике, разработанной для CNDO расчета [24].

В соответствии с методикой, предложенной в “спектроскопическом” методе CNDO/S [34] и успешно использовавшейся при расчете переходных металлов [35, 36], недиагональные элементы основной матрицы $H_{\mu\nu}$ для орбиталей μ и ν на атомах А и В соответственно получены по формуле

$$H_{\mu\nu} = (1/2)(\beta_\mu^A + \beta_\nu^B)(S_{\mu\nu}^\sigma + K_{AB}^\pi S_{\mu\nu}^\pi), \quad (1)$$

где $S_{\mu\nu}^\sigma$ – σ -составляющая интеграла перекрывания, которая появляется из проекции орбиталей μ и ν на ось связи, $S_{\mu\nu}^\pi$ – π -составляющая интеграла перекрывания, которая возникает из проекций μ и ν на нормаль к оси связи, K_{AB}^π – весовой множитель, β – резонансный параметр. В частности, резонансными параметрами атома А в настоящем варианте параметризации метода INDO являются $\beta_\mu^A = -I_\mu^A$, где I_μ^A – валентные орбитальные ионизационные потенциалы. Весовые множители перед π -составляющими интегралов перекрывания в формуле (1) являются чисто эмпирическими параметрами.

Расчет возбужденных состояний проводили в рамках метода ограниченного конфигурационного взаимодействия по программе, описанной в работе [37].

В корректности принятой процедуры расчета нас убедило в частности то, что система параметров, откалиброванная для расчета спектров нейтральных молекул металлоценовых предкатализаторов, воспроизводит результаты точного (CASSCF) расчета модельных катионов: она приемлемо воспроизводит тенденцию изменения энергии синглет-синглетных переходов в катионах; совпадает и направление переноса заряда при этих переходах; в полуэмпирическом расчете перенос электронной плотности происходит с σ -связи на те же орбитали, что и в точном расчете.

Из рис. 3 следует, что метод (при $K_{zrc1}^\pi = 0.7$) удовлетворительно воспроизводит энергии переходов $S_0 \rightarrow S_k$ в нейтральных Ср-цирконоценах⁶: Cp_2ZrMe_2 и Cp_2ZrCl_2 (для расчета $\Delta E(S_0 \rightarrow S_k)$ использованы экспериментальные значения геометрических параметров этих соединений [38, 39]).

⁶ В полуэмпирическом расчете сила осциллятора f оценивается с большой погрешностью, и можно пользоваться только порядком данной величины для определения значимых (разрешенных) переходов; поэтому для f на рис. 3 использован логарифмический масштаб. Кроме того, при сопоставлении значимых расчетных переходов $S_0 \rightarrow S_k$ с пиками на кривой поглощения следует учитывать, что высота вертикальной линии соответствует не высоте, а площади пика на кривой зависимости коэффициента экстинкции ϵ от длины волны λ . Поскольку сопоставление интенсивностей носит качественный характер, можно пользоваться не только зависимостью $\epsilon(\lambda)$, но и зависимостью $D(\lambda)$. Таким образом, совпадение высоты пика и высоты вертикальной линии на рис. 3 – случайное совпадение масштабов.

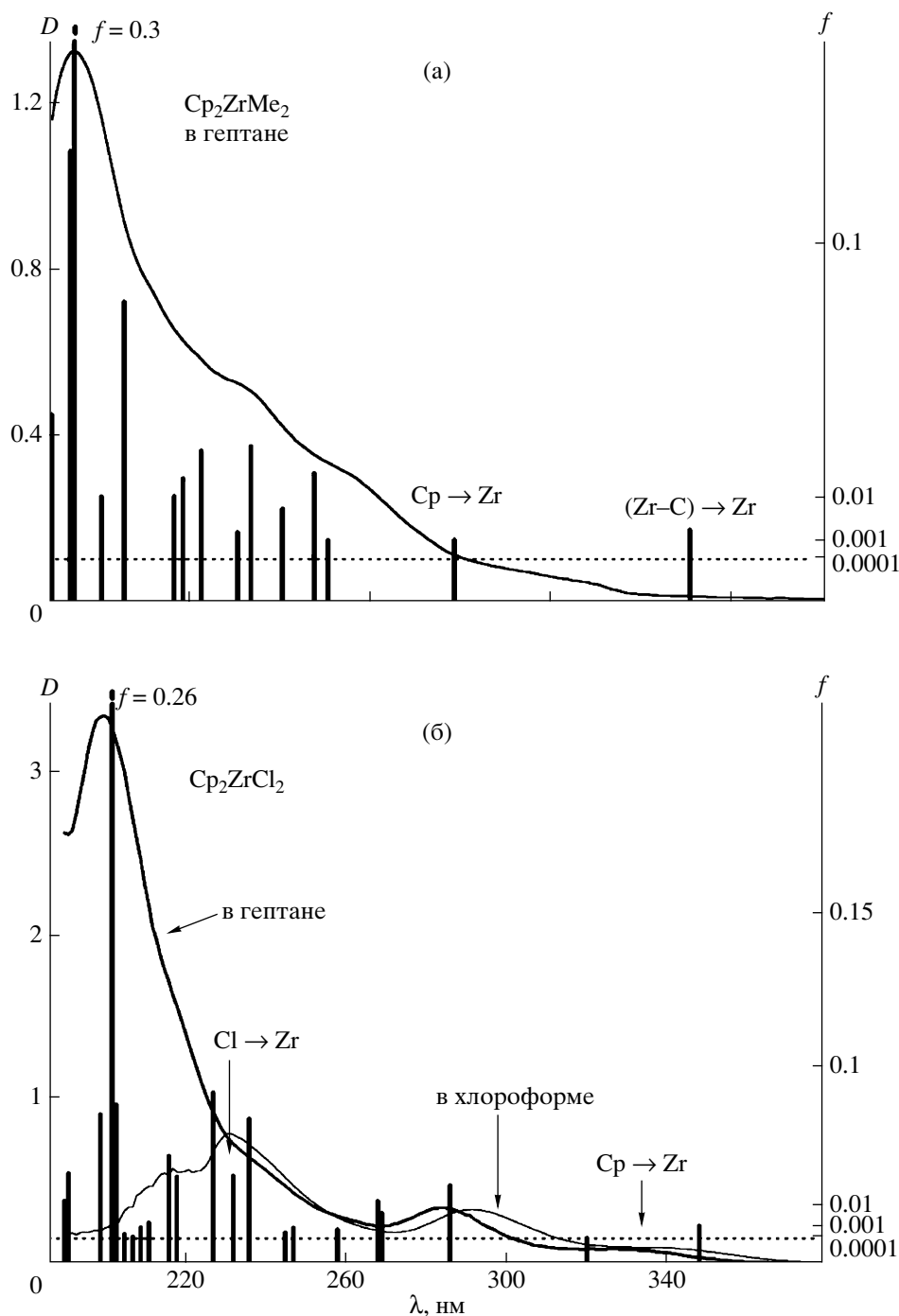


Рис. 3. Сопоставление энергий возбуждения (вертикальные линии), рассчитанных модифицированным методом INDO, с экспериментальной кривой поглощения: а – Cp_2ZrMe_2 , б – Cp_2ZrCl_2 .

Вертикальными линиями показаны переходы $S_0 \rightarrow S_k$. Положение линии соответствует энергии перехода, а высота – силе осциллятора f . Весовой множитель – эмпирический параметр K_{ZrCl}^π составляет 0.7.

С помощью одного эмпирического параметра ($K_{\text{zrcl}}^\pi = 0.7$) удалось одновременно получить приемлемое описание положения длинноволновой границы поглощения нейтральной молекулы и

энергии перехода $S_0 \rightarrow S_1$ в катионе, характеризующего реакцию способность связи $\text{Zr}-\text{C}$. В катионном комплексе геометрическая структура фрагмента L_2Zr соответствовала структуре этого

фрагмента в молекуле нейтрального соединения L_2ZrX_2 ($X = Cl, Me$).

Реакционная способность σ -связи Мт–С в катионных комплексах и параметры электронных спектров предкатализаторов

В рамках рассмотренной выше модели связи Мт–С влияние лигандов на ее реакционную способность включает изменение относительных энергий некоторых d -АО переходного металла.

Поэтому должна существовать корреляция между реакционной способностью данной связи и расположением области кривой поглощения спектра исходного металлоорганического соединения (“предкатализатора”) в эксперименте, которая отражает указанные изменения.

Действительно, оказалось, что в случае цирконоценов с двумя метильными лигандами параллельно с уменьшением энергетического барьера реакции внедрения в связь Zr–Me катионного комплекса $\{L\}ZrMe^+$ в длинноволновую область отодвигается полоса поглощения в спектре соответствующего нейтрального производного, которая соотносится с переходом, определяемым переносом электронной плотности $(Zr-Me) \rightarrow Zr$. В частности, по расчетам такая полоса в спектре Cr_2ZrMe_2 является переходом $S_0 \rightarrow S_1$ (подобно тому, как это было показано экспериментально для Cr_2TiMe_2 [40]⁷), т.е. с ним соотносится $\lambda_{max} = 330$ нм. При уменьшении угла Cnt–Zr–Cnt от 132.5° (Cr_2ZrMe_2 [38]) до 115.9° ($Me_2CCr_2ZrMe_2$ [41]) полосой $\lambda_{(Zr \rightarrow Me) \rightarrow Zr}$ становится переход $S_0 \rightarrow S_2$, располагающийся в данном случае на 309 нм. Параллельно с гипсохромным сдвигом полосы $\lambda_{(Zr \rightarrow Me) \rightarrow Zr}$ при переходе от Cr_2ZrMe_2 к $Me_2CCr_2ZrMe_2$ увеличивается MP2 барьер внедрения в катионе: он составляет 39.3 кДж/моль для $[Cr_2ZrMe]^+$ и 56.8 кДж/моль для $[Me_2CCr_2ZrMe]^+$.

Реакционная способность σ -связи и активность каталитического центра

Изменение состояния металла при замене лигандов во фрагменте L_2Mt должно проявляться не только в свободном ионе. Увеличение “энергетической цены”, которую надо “платить” за использование вакантных d -АО металла, должно приве-

⁷ Для Cr_2ZrCl_2 переход $S_0 \rightarrow S_1$ соответствует переносу электронной плотности $Cr \rightarrow Zr$ (как и для Cr_2TiCl_2 [40]).

Таблица 1. Энергия перехода $S_0 \rightarrow S_j$, соответствующая переносу электронной плотности со связи Zr–C на d -АО Zr^* в катионах $[C_2H_4(IND)_2ZrMe]^+$ и $[Cr_2ZrMe]^+$, рассчитанные методом INDO

Катион	Значения $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_j}$, эВ	
	$x^2 - y^2$	xz
$[C_2H_4(IND)_2ZrMe]^+$	3.8/3.7	4.4/4.2
$[Cr_2ZrMe]^+$	3.1/3.1	3.6/3.5

Примечание. В числителе – для структуры “а”, в знаменателе – для структуры “б”.

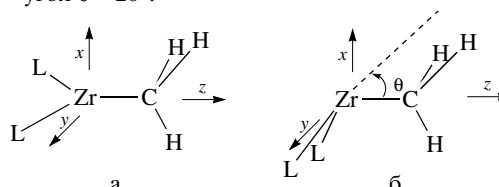
* Энергии перехода преимущественно на $d_{x^2-y^2}$ -АО даны в колонке $x^2 - y^2$, на d_{xz} -АО – в колонке xz .

сти к повышению энергии активации стадии собственно внедрения и в ионных парах (в настоящее время полагают, что именно они, а не свободные катионы, являются каталитическими центрами полимеризации олефинов). Однако в последнем случае параллельно с увеличением “энергетической цены” может уменьшаться энергия взаимодействия катиона с противоионом, и это в свою очередь окажет решающее воздействие на наблюдаемую скорость полимеризации. Так, наши расчеты для инденильного производного Zr дали более высокие значения величины $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ (табл. 1)⁸, в то время как в эксперименте для систем на их основе в сочетании с MAO наблюдается более высокая скорость полимеризации этилена, чем для систем на основе Cr-производных⁹.

ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ И ОБРАЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ

Аддукты, появляющиеся в реакциях компонентов гомогенных систем на основе металлоценов ($\{L\}MtX_2$ ($X = Cl, Me$)) в сочетании с Al- или

⁸ Рассмотрены два варианта строения иона: “плоское” (а) – σ -связь Zr–C лежит в плоскости угла cnt–Zr–cnt и пирамидальное (б) – σ -связь Zr–C выходит из этой плоскости на угол $\theta = 20^\circ$.

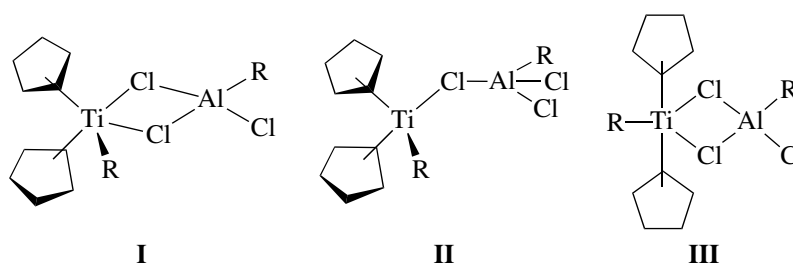


⁹ Например, активность этих систем в одинаковых условиях, согласно работе [42], составляет 20.5 и 16.6 1000 кг ПЭ/моль Zr ч соответственно.

В-содержащими сокатализаторами), проявляют себя сдвигами длинноволновой полосы поглощения (λ_{max}) относительно этой полосы в спектрах индивидуальных компонентов.

В течение ряда лет считали, что активность “классической” гомогенной системы $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ обеспечивают аддукты $\text{Cr}_2\text{TiRCl} \cdot \text{AlCl}_k\text{R}_{3-k}$.

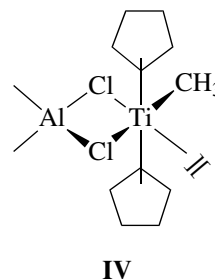
Причем в 70-х годах была распространена точка зрения [10–12], что каталитический центр представляет собой аддукт (III), имеющий мостиковое строение с параллельными Cr-кольцами. Авторами настоящей работы исследованы [13] альтернативные конфигурации аддуктов $\text{Cr}_2\text{TiRCl} \cdot \text{AlCl}_3$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$):



Для каждой формы таких аддуктов были рассчитаны [13] оптимальная (по ее полной энергии) геометрия, параметры электронной структуры и электронный спектр поглощения. На основании результатов расчета, а также их сопоставления с имеющимися экспериментальными данными по реакциям комплексообразования и обмена лигандами между титаноцеком и Al-содержащим соединением [6, 43, 44] было найдено [13], что доля бипирамидальной формы III каждого из рассматриваемых комплексов присутствует в растворе в минимальной концентрации. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что ее энергия на ~2 эВ выше энергии двух других форм; об этом же свидетельствует анализ экспериментальных спектров поглощения.

В качестве примера сопоставления наблюдаемых спектров с рассчитанными энергиями перехода на рис. 4 приведены экспериментальные [6] и рассчитанные описанным выше полуэмпирическим методом спектры комплекса $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$. Для соединения бипирамидальной структуры III рассчитанный спектр с длинноволновыми переходами в области 800–900 нм (рис. 4а) соответствует батохромному сдвигу этой полосы по сравнению с ее положением в Cr_2TiCl_2 на 280–380 нм, которое в несколько раз превосходит экспериментально наблюдаемое смещение. Две другие конфигурации с тетраэдрической симметрией центрального атома имеют неразличимые в пределах погрешности расчетов спектры, которые не противоречат эксперименту (рис. 4б, 4в).

Судя по сравнительным значениям параметра $\Delta E(S_0-T_j)$, в форме III достигается максимальная лабилизация валентного состояния Ti (активация связи Ti–C). Однако, несмотря на это, ей не может быть присуща высокая реакционная способность: как показал анализ масштабных моделей содержащего этилен комплекса [13], в форме



стерические препятствия (взаимодействие с атомами водорода параллельных Cr-колец) затрудняют синхронное перемещение реагирующих групп в координационной сфере Ti, необходимое для достижения переходного состояния.

Вопрос о каталитической активности остальных двух форм потерял свою актуальность по другой причине: оказалось, что “классическая” система $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2\text{-AlR}_2\text{Cl}$ перестает быть активной при суперосушке [45–47], хотя в спектрах имеет место батохромный сдвиг, характерный для аддуктов $\text{Cr}_2\text{TiRCl} \cdot \text{AlCl}_k\text{R}_{3-k}$.

Механизм активации системы $\text{Cr}_2\text{TiMeCl-AlMeCl}_2$ в присутствии микропримесей H_2O исследован авторами данной работы с использова-

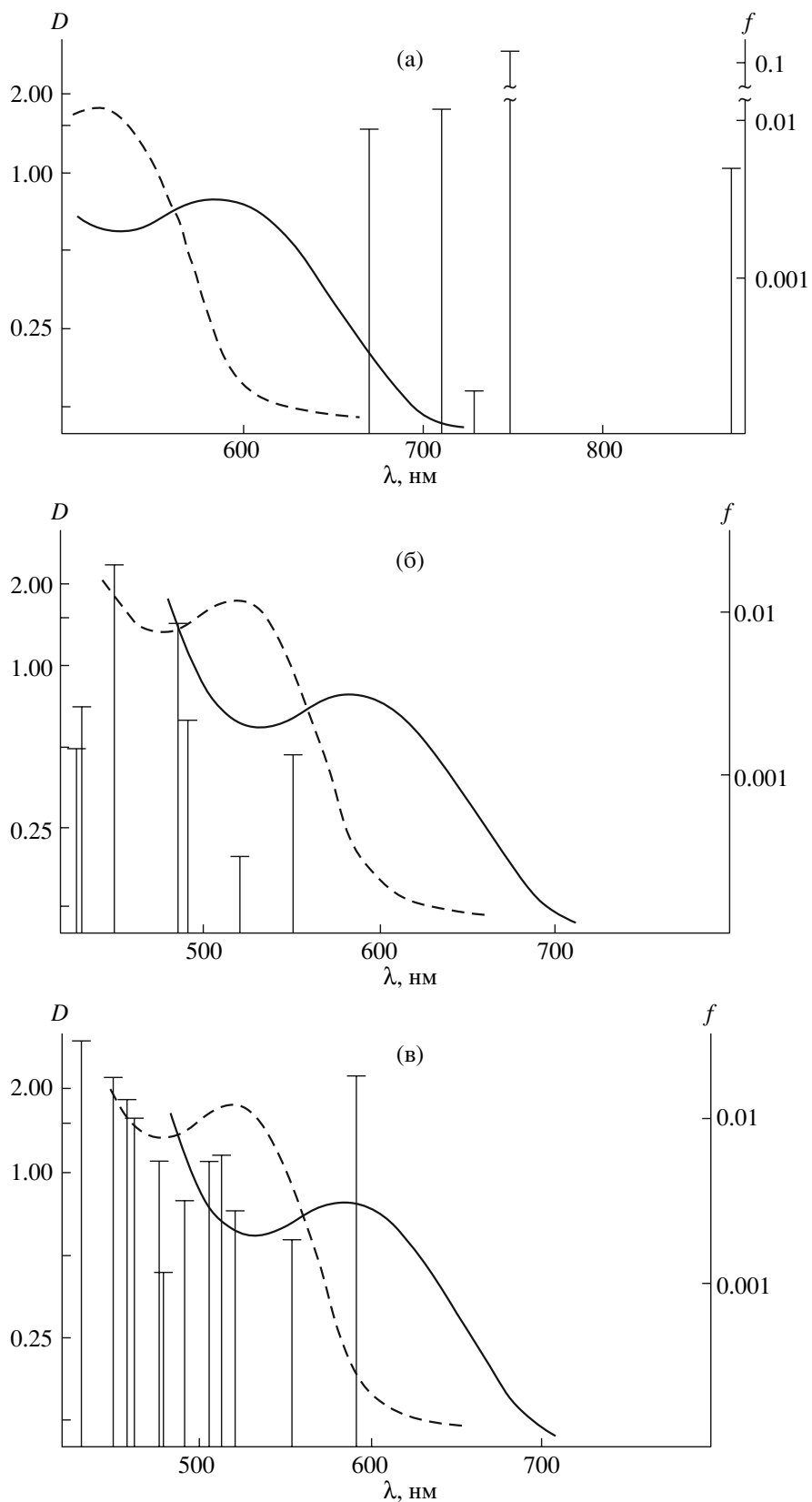


Рис. 4. Сопоставление рассчитанных энергий возбуждения (вертикальные линии) конформаций I–III (а–в) комплекса $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ с экспериментальной кривой поглощения этого комплекса (сплошные линии). Штриховые линии обозначают спектр поглощения Cr_2TiCl_2 .

нием метода функционала плотности [48]. Как уже отмечалось, сейчас общепризнано [49], что взаимодействие олефина с каталитическим центром в системах циглеровского типа сопровождается разделением зарядов и вытеснением отрицательно заряженного фрагмента (в данном случае $[AlCl_3X]^-$) во внешнюю координационную сферу атома переходного металла:

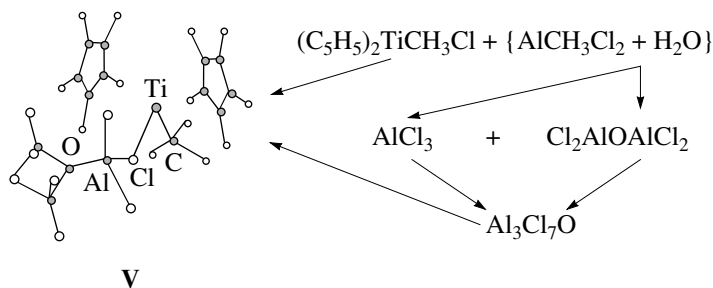
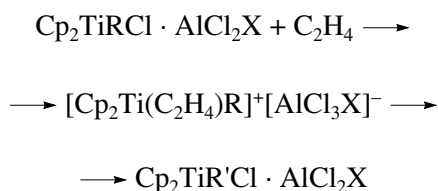


Схема 2

Появлением аддукта V объяснены экспериментальные зависимости скорости полимеризации w от концентрации дозируемых компонентов и воды, в том числе наличие области, где w не чувствительна к концентрации обоих исходных компонентов: Ti и Al.

При взаимодействии цирконоценов с наиболее эффективным сокатализатором – полиметилалюмоксаном также имеет место батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения, который, как правило, ассоциируется с увеличением положительного заряда на центральном атоме вплоть до образования катионных комплексов¹⁰ [51], [52 и ссылки в ней]. Поскольку по современным представлениям такие частицы обеспечивают каталитическую активность, делается вывод о взаимосвязи батохромного сдвига и активности.

Утверждению такой точки зрения в значительной степени способствовали выводы, сделан-

¹⁰Проведенные нами расчеты методом INDO показали, что λ_{max} катиона $[C_2H_4(IND)_2ZrMe]^+$ сдвигается относительно ее положения для нейтральных дихлор- и диметилпроизводных почти на 400 нм.

Поэтому в качестве критерия реакционной способности аддуктов по отношению к этилену была выбрана энергия гетеролиза:



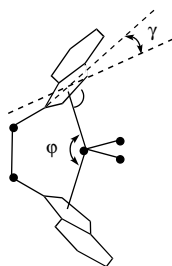
(данный критерий использован в работе [50] при анализе активности системы $R_2Si(R'-Cr)(R''N)Ti(CH_3)R'''-B(C_6F_5)_3$). В результате исследования [48] построен аддукт $[Cr_2TiCH_3]^+[Al_3Cl_8O]^-$ (V) с массивным анионом, имеющий ряд энергетических и структурных признаков каталитического центра:

ные при изучении методом электронной спектроскопии систем, содержащих цирконоцены с инденильными лигандами, причем особенно пристальное внимание привлекла система на основе $rac-C_2H_4(Ind)_2ZrCl_2$ ([51] и ссылки в ней). Вместе с тем в одной из теоретических работ именно для Ind-цирконоценов показано [53], что батохромный сдвиг может сочетаться с почти не изменившейся электронной плотностью на атоме Zr.

При анализе эволюции электронных спектров систем цирконоцен–MAO обычно полагают, что активные частицы соотносятся с одной из полос поглощения. Однако это может не соблюдаться (подобно тому, как в “классических” системах на основе титаноцена в сочетании с алюминийалкилами), так как для ряда пар цирконоцен–MAO число активных центров C^* составляет лишь незначительную часть от количества молекул исходного цирконоцена [14, 54, 55]. При изучении кинетики полимеризации этилена на системах $Cr_2ZrCl_2 + MAO$ и $(Cr_2ZrCl)_2O + MAO$ в широком диапазоне концентраций Zr мы пришли к выводу [14], что в зависимости от отношения Al : Zr поли-

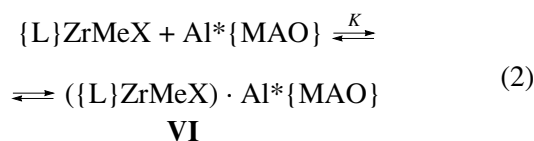
меризационная система попадает в разные “режимы” и только в одном из них $[C^*] \approx [Zr]_0$ (при очень больших отношениях Al : Zr), а в остальных $[C^*] \ll [Zr]_0$. Для системы SBIZrCl₂ + MAO (SBI – silylbisindenyl) кинетическими экспериментами показано [55], что при полимеризации пропилена количество C* не превышает 10% от количества атомов Zr даже при Al : Zr = 2400. Эти факты призывают к осторожности при отнесении какой-либо полосы поглощения непосредственно к C*. Аддукты, проявляющие себя при своем появлении батохромными сдвигами λ_{max} , могут быть лишь их предшественниками, причем даже косвенными. А сам сдвиг может быть обусловлен не столько понижением электронной плотности на центральном атоме и образованием ионных пар, сколько изменением геометрических характеристик фрагмента, включающего этот атом и его ближайшее окружение.

В частности, альтернативной к понижению электронной плотности причиной батохромного сдвига можно считать модификацию лиганда в направлении $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ (“шаг” в сторону $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ позволяют сделать даже *анса*-цирконоцены, два C₅-кольца которых скреплены мостиком). Анализ возбужденных состояний, проведенный нами в рамках метода INDO, показал, что спектры чувствительны к сопутствующему такой модификации изменению расстояния от атома Zr до атомов углерода пятичленного кольца. Так, для *rac*-C₂H₄(Ind)₂ZrCl₂ к батохромному смещению λ_{max} на 60–80 нм должно приводить изменение этого расстояния (предельно возможное увеличение угла γ на 5°):



По-видимому, к аналогичному сдвигу λ_{max} может привести образование аддукта с определенным участком MAO, лигандное окружение Zr в котором соответствует координационному числу 5 (по аналогии с описанными выше бис-Ср-ком-

плексами Ti [11]). Как мы предполагали [48], с образованием аддукта такого типа



связан батохромный сдвиг длинноволновой полосы (396 → 440 нм) в спектре системы *rac*-C₂H₄(Ind)₂ZrCl₂–MAO, наблюдаемый после стадии алкилирования Zr. Активность систем с MAO возрастает при увеличении отношения Al : Zr и, вероятно, по этой причине в опубликованных ранее работах исследовалось влияние на сдвиги λ_{max} именно этого параметра. Нами для идентификации превращений, приводящих к эволюции кривых поглощения, исследовалось влияние не только соотношения Al : Zr, но и влияние начальной концентрации цирконоцена [51]. Проведенные опыты позволили оценить константу равновесия реакции (2) ($K \approx 10^3$ л/моль) и количество способных взаимодействовать с цирконоценом групп в MAO (оно оказалось равным 1/15 от всех атомов Al). Количество таких групп (Al* в реакции (2)) примерно совпадает с количеством атомов алюминия в MAO, не охваченных донорно-акцепторными связями с атомами кислорода [56]. Содержание Al* зависит от конкретного образца MAO. Так, для модифицированного MAO (содержащего 10% *i*-Bu-групп) оно составляет 1/30 от атомов Al [51].

Аддукт VI нельзя считать каталитическим центром: в нем отсутствует координационное место и степень разделения зарядов (по данным расчетов методом функционала плотности [51]) слишком мала, чтобы его можно было рассматривать как активную в полимеризации ионную пару. Относительно высокая степень разделения зарядов обеспечивается в аддукте Zr–Al, если образуется “гетеродимер” $[Cp_2^1Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ (VII) [57] (благодаря присутствию в растворе MAO его сателлита – триметилалюминия). Появление аддуктов, содержащих фрагмент VII, рассматривалось в ряде работ ([51] и ссылки в ней) как причина батохромного сдвига λ_{max} (396 → 440 нм). Поскольку в ионной паре с катионом VII отсутствует вакансия, необходимая для координации мономера, ее также нельзя рассматривать как активную частицу. Оба необходи-

мых условия (разделение зарядов и наличие вакансий) обеспечиваются в ионной паре¹¹ $[L_2MtMe]^+ [≡AlMeAl≡]^-$ [58]. Однако концентрация этих частиц мала (равновесие в реакции их образования сдвинуто, согласно расчетам [58], в сторону реагентов) и соотношение их с полосами поглощения в электронных спектрах исключено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выдвигая свою гипотезу о том, что конец растущей полимерной цепи представляет собой “локализованный свободный радикал”, Н.М. Чирков не уточнял, какая именно структура активного центра обеспечивает его существование. Наше исследование на примере металлоценовых комплексов показывает, что оно возможно при значительной локализации положительного заряда в окрестности переходного металла. По мнению Николая Михайловича, в среде углеводородных растворителей концентрация катионов слишком мала, чтобы обеспечить наблюдаемую скорость полимеризации. Данные по электропроводности систем металлоценов с Al-содержащим сокатализатором в ароматических растворителях позволяют заключить, что концентрация ионов в 10^4 – 10^8 раз меньше концентрации переходного металла [8].

Сопоставление относительной концентрации ионов с их относительной реакционной способностью в принципе открыло бы возможность для решения вопроса о том, заметен ли вклад свободных катионов как каталитических центров в скорость полимеризационного процесса. Доступная сегодня точность расчетов термодинамических параметров переходного состояния, необходимых для такой оценки, слишком мала в рамках метода функционала плотности и практически невозможна в рамках строгих неэмпирических методов.

Следует также отметить, что к гипотезе о локализованном свободном радикале Н.М. Чиркова привел анализ поведения в основном гетерогенных катализаторов на основе хлоридов Ti. Рассмотрение нами модельных комплексов

$Cl_2TiRCl \cdot AlCl_3$ ($R = Cl, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$) показало [13], что по сравнению с циклопентадиенильными производными в них значительно увеличивается присутствие (в растворе) комплексов бипирамидального строения (с октаэдрической симметрией центрального атома), особенно с ростом длины алкильного лиганда. Степень агостического искажения алкильного лиганда (как мы его понимаем) в таких комплексах нами не исследовалась, однако вполне вероятно, что она достаточно велика. Можно предположить, что в сочетании с высокой лабильностью связи в октаэдрических “хлорных” комплексах именно они являются каталитическими центрами и что октаэдрические комплексы будут активными в системах на основе постметаллоценов (см. работу [61] и ссылки в ней).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Энергию корреляции электронов, рассчитанную методом MP2 ($E_{corr}(MP2)$), можно разложить на составляющие ее части, связанные с занятыми МО (локализованными по схеме Эдмистона и Рюденберга [62]) и выделить вклад, который является определяющим для агостического искажения.

Например, энергия катиона $Cl_2TiCH_3^+$ включает следующие составляющие, ассоциируемые с имеющимися связями:

$$\begin{aligned} E_{MP2} &= E_{RHF} + E_{corr}(MP2) \\ E_{corr}(MP2) &= \\ &= \{E_{corr}(C-H) + E_{corr}(Ti-C) + E_{corr}(Ti-Cl)\} \end{aligned} \quad (П1)$$

В табл. 2 представлены значения вкладов в выражении (П1) для $Cl_2TiCH_3^+$ и в аналогичном выражении для Cl_2AlCH_3 при углах наклона группы CH_3 , соответствующих “средней степени” ее агостического искажения. Все остальные параметры геометрической структуры этих частиц соответствуют геометрии, оптимизированной с использованием метода RHF.

Из данных табл. 2 следует, что только в соединении Ti при учете энергии электронной корреляции становится выгодным поворот метильной группы, соответствующий ее α -агостическому искажению (ср. первую и вторую строки таблицы); рост энергии корреляции ($E_{corr}(MP2)$) при таком

¹¹Такая ионная пара образуется по механизму “двойной активации”, который предложен [59, 60] как способный объяснить экспериментально наблюдаемое появление и возрастание полимеризационной активности систем при переходе от эквивалентных к более высоким отношениям Al : Mt.

Таблица 2. Изменение в выражении (П1) величин компонентов, составляющих полную энергию $\text{Cl}_2\text{TiCH}_3^+$ (числитель) и Cl_2AlCH_3 (знаменатель), при изменении угла наклона CH_3 -группы δ на $\pm 15^\circ$ от его RHF значения

Энергетический параметр	Значения ΔE , кДж/моль	
	$\delta = \delta_{\text{RHF}} - 15^\circ$	$\delta = \delta_{\text{RHF}} + 15^\circ$
ΔE_{RHF}	6.1/11.7	5.9/11.9
ΔE_{MP2}	8.6/10.9	-4.1/10.6
$\Delta E_{\text{corr}}(\text{C-H})$	-0.1/-0.6	-2.5/-0.9
$\Delta E_{\text{corr}}(\text{Mt-C})$	1.5/-0.1	-5.4/-0.1
$\Delta E_{\text{corr}}(\text{Mt-Cl})$	1.1/-0.1	-2.1/-0.3
$\Delta E_{\text{corr}}(\text{MP2})$	2.5/-0.8	-10.0/-1.3

Примечание. Для $\delta > 0$ поворот метильной группы уменьшает угол α (см. схему 1).

повороте более чем на 50% происходит за счет вклада, относящегося к паре электронов, образующих связь Ti-C (ср. четвертую и последнюю строки таблицы).

Дополнительный аргумент в пользу того, что степень электронной корреляции пары электронов, образующих σ -связь, и степень α -агостического искажения группы CH_3 взаимозависимы, дает анализ волновой функции, найденной в рамках многоконfigurационного метода самосогласованного поля (MCSCF), которая описывает го-молиз связи в катионе $\text{Cl}_2\text{Ti-CH}_3^+$ и учитывает только продольный (nondynamical “bond-breaking”) компонент электронной корреляции этой пары электронов.

Как видно из табл. 3, изменение MCSCF энергии согласуется с изменением MP2 энергии (см. вторую строку табл. 2).

Таблица 3. MCSCF энергия функции (П2) для $\text{Cl}_2\text{TiCH}_3^+$, значения коэффициентов при dz^2 -АО и dxz -АО Ti в σ -МО и σ^* -МО, а также числа заполнения P_{σ^*} натуральной σ^* -МО

δ	E_{MCSCF} , кДж/моль	σ^* -МО		σ -МО		P_{σ^*}
		dxz -АО	dz^2 -АО	dxz -АО	dz^2 -АО	
δ_{RHF}	0	-0.12	0.70	0.07	-0.44	0.15
$\delta_{\text{RHF}} - 15^\circ$	1.7	0.03	0.71	-0.02	-0.45	0.15
$\delta_{\text{RHF}} + 15^\circ$	-6.6	-0.27	0.65	0.15	-0.42	0.17

Примечание. За нуль отсчета принято значение E_{MCSCF} в RHF геометрии $\text{Cl}_2\text{TiCH}_3^+$.

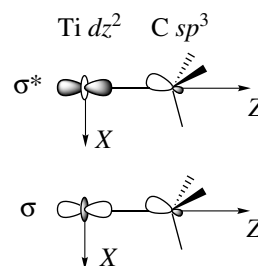
MCSCF волновая функция, описывающая го-молиз, имеет вид

$$\psi = C_1|\sigma\sigma| + C_2\{1/\sqrt{2}(|\sigma\sigma^*| + |\sigma^*\sigma|)\} + C_3|\sigma^*\sigma^*| \quad (\text{П2})$$

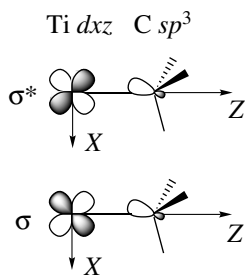
В выражении (П2) $|\sigma\sigma|$ и $|\sigma^*\sigma^*|$ – общепринятые обозначения для однодетерминантных волновых функций, первая из которых соответствует орбитальной конфигурации основного состояния, а вторая – орбитальной конфигурации возбужденного состояния, которое образуется посредством переноса двух электронов с σ -связывающей МО на σ^* -разрыхляющую МО (по отношению к связи Ti-C).

MCSCF σ - и σ^* -МО имеют более выраженные связывающие и разрыхляющие свойства по сравнению с соответствующими RHF молекулярными орбиталями.

В случае слабого α -агостического искажения группы CH_3 в MCSCF σ - и σ^* -МО доминирует орбитальное взаимодействие:



По мере усиления α -агостического искажения группы CH_3 (увеличения угла δ , см. схему 1) в MCSCF σ - и σ^* -МО возрастает доля орбитального взаимодействия:



Эта тенденция хорошо видна из данных табл. 3, где показано, как увеличиваются коэффициенты при dxz -АО Ti в MCSCF σ - и σ^* -МО при усилении α -агостического искажения группы CH_3 (соответствующие столбцы табл. 3 выделены полужирным шрифтом).

В процессе “обычного” гомолиза σ -связи, т.е. при растяжении связи вдоль ее оси OZ, происходит рост числа заполнения натуральной MCSCF молекулярной орбитали (P_{σ^*}), по структуре совпадающей с оптимальной MCSCF σ^* -МО, и уменьшение числа заполнения соответствующей связывающей натуральной σ -МО. Например, при удлинении связи Ti–C в $Cl_2TiCH_3^+$ на 0.1 Å число заполнения P_{σ^*} увеличивается от 0.15 до 0.19 единиц заряда. В случае поворота метильной группы число P_{σ^*} тоже растет; различие с растяжением связи заключается лишь в том, что увеличение P_{σ^*} обусловлено не ее удлинением, а изменением состава σ - и σ^* -МО.

Таким образом, связь переходного металла с α -агостически искаженной алкильной группой напоминает начальную фазу гомолиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ziegler K., Breil H., Holzkamp E., Martin H. German Pat. Appl. DBP973626. 1953.
- Natta G. // *Angew. Chem.* 1956. В. 68. № 12. С. 393.
- Wilkinson G., Pauson P.L., Birmingham J.M., Cotton F.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. № 4. P. 1011.
- Wilkinson G., Birmingham J.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 17. P. 4281.
- Breslow D.S. Pat. Appl. 537039 USA. 1955.
- Long W.P., Breslow D.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. № 8. P. 1953.
- Зефирова А.К., Шилов А.Е. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. № 3. С. 599.
- Шилов А.Е., Шилова А.К., Бобков Б.Н. // *Высокомолек. соед.* 1962. Т. 4. № 11. С. 1688.
- Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E. // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1967. №. 16. Pt. 4(2). P. 2333.
- Henrici-Olive G., Olive S. // *Angew. Chem.* 1967. В. 79. № 17–18. S. 763.
- Henrici-Olive G., Olive S. // *Adv. Polym. Sci.* 1969. V. 6. P. 421.
- Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. М.: Мир, 1980.
- Lvovsky V.E., Fushman E.A., Dyachkovsky F.S. // *J. Molec. Catal.* 1981. V. 10. № 1. P. 43.
- Фушман Э.А., Марголин А.Д., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // *Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37. № 9. С. 1589.
- Львовский В.Э., Фушман Э.А., Дьячковский Ф.С. // *Журн. физ. химии.* 1982. Т. 56. № 8. С. 1864.
- Chan M.S.W., Ziegler T. // *Organometallics.* 2000. V. 19. № 24. P. 5182.
- Xu Z., Vanka K., Firman T., Michalak A., Ziegler T. // *Organometallics.* 2002. V. 21. № 12. P. 2444.
- Чирков Н.М. // *Кинетика и катализ.* 1970. Т. 11. № 2. С. 321.
- Braterman P.S., Cross R.J. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972. № 5. P. 657.
- Davidson P.J., Lappert M.G., Pearce R. // *Chem. Rev.* 1976. V. 76. № 2. P. 219.
- Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972. № 18. P. 1972.
- Novaro O., Blaisten-Barojas E., Clementi E., Giunchi G., Ruiz-Viscaya M.E. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. № 5. P. 2337.
- Львовский В.Э., Ерусалимский Г.Б. // *Координац. химия.* 1976. Т. 2. № 9. С. 1221.
- Львовский В.Э. // *Координац. химия.* 1978. Т. 4. № 11. С. 1662.
- Фушман Э.А., Борисова Л.Ф., Шупик А.Н., Львовский В.Э. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 3. С. 651.
- Weiss H., Ehrig M., Ahlrichs R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 11. P. 4919.
- Meier R.J., van Doremale H.J., Iarlori S., Buda F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 16. P. 7274.

28. *Lvovsky V.E., Averyanov A.S., Khait Yu.G., Panin A.I., Fushman E.A.* // Proc. 11 Int. Congr. on Catalysis. Baltimore, USA, 1996. P. 311.
29. *Lvovskii V.E., Panin A.I., Fushman E.A.* // Book of Abstr. Int. Olefin Polymerization Conference MOSPOL "Catalytic Olefin Polymerization". Moscow, 2004. P. 165.
30. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windu T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 7. P. 1347.
31. *Chatt J., Shaw B.L.* // J. Chem. Soc. 1959. № 2. P. 705.
32. *Lauher J.W., Hoffmann R.* // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 1729.
33. *Rinaldi D.* // Computers and Chemistry. 1976. V. 1. P. 109.
34. *Ellis R.L., Kuehnlenz G., Jaffe H.H.* // Theor. Chim. Acta. 1972. V. 26. № 2. P. 131.
35. *Bacon A.D., Zerner M.C.* // Theor. Chim. Acta. 1979. V. 53. № 1. P. 21.
36. *Сизова О.В., Иванова Н.В., Барановский В.И., Никольский А.Б.* // Журн. структур. химии. 1994. V. 35. № 4. P. 12.
37. *Panin A.I., Simon K.V.* // Int. J. Quantum Chem. 1996. V. 59. № 2. P. 471.
38. *Hunter W.E., Hrcir D.C., Vann Bynum R., Pentila R.A., Atwood J.L.* // Organometallics. 1983. V. 2. № 6. P. 750.
39. *Prout K., Camon T.S., Forder R.A., Critchley S.R., Denton B., Rees G.V.* // Acta Crystallogr. Sect. B. 1974. V. 30. P. 2290.
40. *Kenney J.W., Boone D.R., Striplin D.R., Chen Y.H., Hamar K.B.* // Organometallics. 1993. V. 12. № 9. P. 3671.
41. *Нифантьев И.Э., Бутаков К.А., Алиев З.Г., Уразовский И.Ф.* // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. № 7. С. 1265.
42. *Quijada R.* // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. P. 357.
43. *Long W.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 20. P. 5312.
44. *Sosnovskaya L.N., Fushman E.A., Borisova L.F., Shupik A.N.* // J. Molec. Cat. 1980. V. 9. № 4. P. 411.
45. *Reichert K.H., Schubert E.* // Makromol. Chem. 1969. B. 123. S. 58.
46. *Reichert K.H., Meyer K.R.* // Makromol. Chem. 1973. B. 169. S. 163.
47. *Long W.P., Breslow D.S.* // Liebigs Ann. Chem. 1975. H. 3. S. 463.
48. *Фушман Э.А., Устынюк Л.Ю., Марголин А.Д., Лалаян С.С.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1588.
49. *Chen E.Y.-X., Marks T.J.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1391.
50. *Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 51. P. 12764.
51. *Фушман Э.А., Лалаян С.С., Устынюк Л.Ю., Марголин А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 5.
52. *Бабкина О.Н., Чуканова О.М., Файнгольд Е.Е., Бравая Н.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 4. С. 749.
53. *Wieser U., Schaper F., Brintzinger H.-H., Makela N.I., Knuutila H.R., Leskelä M.A.* // Organometallics. 2002. V. 21. № 3. P. 541.
54. *Busico V., Cipullo R., Esposito V.* // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 3. P. 116.
55. *Song F., Cannon R.D., Bochmann M.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 25. P. 7641.
56. *Фушман Э.А., Лалаян С.С., Марголин А.Д., Устынюк Л.Ю.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 351.
57. *Zakharov I.I., Zakharov V.A.* // Macromol. Theor. Simul. 2002. V. 11. № 3. P. 352.
58. *Устынюк Л.Ю., Фушман Э.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 1.
59. *Chen E.Y.-X., Kruper W.J., Roof G., Wilson D.R.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 12. P. 745.
60. *Eilertsen J.L., Stovng J.A., Ystenes M., Rytter E.* // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis / Ed. by M. Terano, T. Shiono. Tokyo: Technol. Ed. Publ., 2002. P. 111.
61. *Gibson V.C., Spitzmesser S.K.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 283.
62. *Jemnsen J.H., Gordon M.S.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 99. № 10. P. 8091.

Electronic Spectra Parameters as a Tool for Studying the Structure of the Catalytic Center and the Mechanism of Activation of d^0 -Transition Metal Complexes in Olefin Polymerization

V. E. L'vovsky^a, E. A. Fushman^b, and S. S. Lalayan^b

^a Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia

^b Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: elga@polymer.chph.ras.ru

Abstract—A quantum-chemical model is advanced to explain the high reactivity of the d^0 -transition metal–carbon σ bond in concerted reactions, including the polymerization of polyolefins. In this model, the energy of transition from the ground singlet state to the excited singlet or triplet state corresponding to the transfer of electron density from the metal–carbon bond to vacant d -atomic orbitals (d -AOs) correlates with its relative elongation after which a change in the valence state of a metal begins. This change is caused by the difference in the geometries of valence s -, p -, and d -atomic orbitals having close energies; as a result, at a certain bond elongation, partial uncoupling of electrons involved in bonding takes place and one of them begins to be localized in d -atomic orbitals. This process facilitates formation of the reactive state of the bond of the biradical type and leads to a reduction in the energy barrier to the insertion of an olefin molecule into this bond. Lower energies of the transition state correspond to lower values of $\Delta E(S_0 \rightarrow S_j)$ and $\Delta E(S_0 \rightarrow T_j)$. As is shown in the case of zirconocenes Cp_2ZrMe_2 and $Me_2CCp_2ZrMe_2$, along with a reduction in the energy barrier to the insertion of olefin into the Zr–Me bond of the cationic complex being formed, the absorption band in the spectrum of the corresponding neutral derivative shifts to the long-wave region and the transition attributed to the transfer of the electron density from the Zr–Me bond to the Zr atom is responsible for this absorption band. We analyze the causes of bathochromic shifts in the long-wave absorption band as adducts form in reactions of system components based on metallocenes combined with Al-containing cocatalysts.

УДК 541(64+127):547.313

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ¹

© 2008 г. Л. А. Новокшенова, И. Н. Мешкова,
Т. М. Ушакова, О. И. Кудинова, В. Г. Крашенинников

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Приведен краткий обзор исследований в области нанесенных катализаторов Циглера–Натта для полимеризации олефинов, инициированных работами, выполненными ранее под руководством профессора Н.М. Чиркова. Представлены результаты разработки метода иммобилизации металлоценовых катализаторов, включающего синтез гетерогенизированных на поверхности носителя алкилалюмоксанов реакцией частичного гидролиза AlR_3 водой, содержащейся в носителе, с последующим нанесением металлоцена. Выявлено влияние иммобилизации металлоценов разной структуры на твердой поверхности на активность получаемых катализаторов, структуру и ММ образующихся полимеров. Рассмотрено применение иммобилизованных металлоорганических катализаторов для создания полимеризационного метода введения наполнителей в полиолефиновые матрицы для получения новых полимерных композиционных материалов со специальными свойствами и синтеза полиолефиновых нанокомпозитов.

Разработка закрепленных на носителях катализаторов Циглера–Натта для полимеризации олефинов как направление в области металлокомплексного катализа начало развиваться практически сразу же после открытия этих катализаторов. Основной целью являлось повышение активности катализаторов Циглера–Натта. Высокоактивные нанесенные каталитические системы, созданные к настоящему времени в результате развития этого направления, позволили не только интенсифицировать полимеризацию олефинов и упростить технологические схемы, но и создать совершенно новые процессы на основе “реакторной гранульной технологии” [1], позволяющие модифицировать свойства полиолефинов в одном технологическом процессе. Николай Михайлович Чирков, под руководством которого были разработаны кинетические основы каталитической полимеризации и сополимеризации пропилена и этилена, создан и реализован в 1963 г. в промышленном масштабе на Мос-

ковском нефтеперерабатывающем заводе процесс получения изотактического ПП в сжиженной пропан-пропиленовой фракции без применения специальных растворителей [2, 3], инициировал в России развитие исследований полимеризации олефинов на нанесенных металлокомплексных катализаторах. Начатые при Н.М. Чиркове работы в этом направлении послужили основой для дальнейших исследований и привели к созданию новых иммобилизованных металлокомплексных катализаторов разного типа и новых материалов на основе полиолефинов.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЦИГЛЕРА–НАТТА

Задачей данного раздела не являлся обзор работ, выполненных в мире в области создания нанесенных катализаторов Циглера–Натта полимеризации олефинов. Цель его – дать краткое рассмотрение некоторых работ в этой области, инициированных Н.М. Чирковым в ИХФ РАН. Результаты таких исследований позволили получить информацию о механизме формирования активных каталитических комплексов на поверхности полимерных и неорганических носителей, а

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-01026-а).

E-mail: lnov@chph.ras.ru (Новокшенова Людмила Александровна).

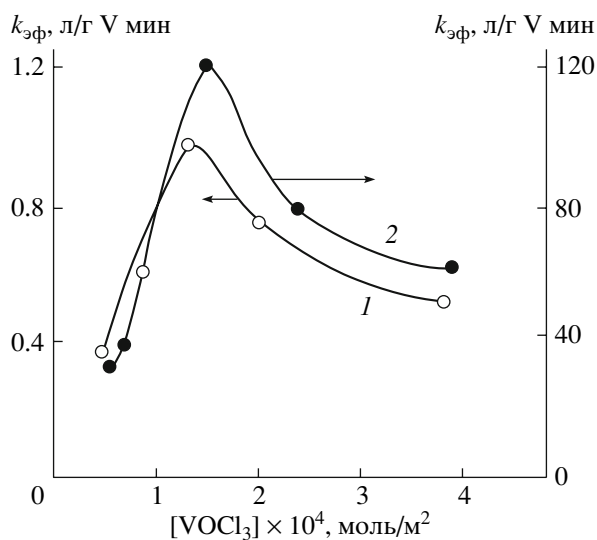


Рис. 1. Зависимость удельной скорости суспензионной полимеризации пропилена (1) и этилена (2) от поверхностной концентрации VCl_3 на носителе ПЭВП. Давление мономера 0.63 (1) и 0.3 атм (2); температура полимеризации 60 (1) и 80°C (2).

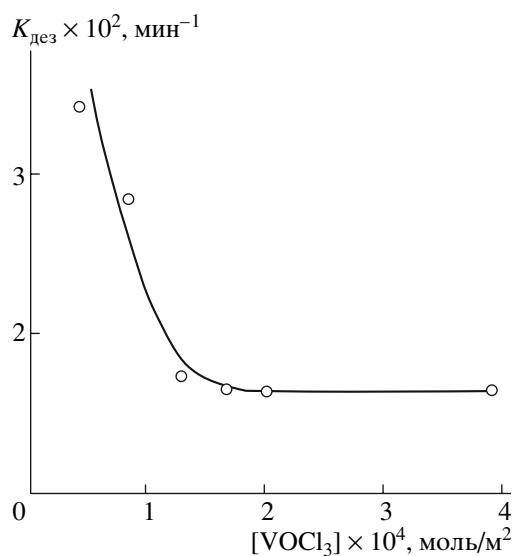


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости дезактивации активных центров от поверхностной концентрации VCl_3 в суспензионной полимеризации пропилена. Носитель ПЭВП, давление пропилена 0.63 атм, температура полимеризации 60°C.

разработанные методы иммобилизации металлоорганических катализаторов были использованы нами в дальнейшем при создании полимеризационной технологии введения наполнителей разного типа в полиолефины и методов иммобилизации металлоценов.

В серии этих работ одними из первых были разработаны нанесенные катализаторы, представляющие собой VCl_3 , диспергированный на поверхности полимерных носителей (ПЭ, ПП), и позволяющие синтезировать при гомополимеризации пропилена морозостойкий ударопрочный ПП. В основе метода их получения лежит сорбция VCl_4 на носителе с последующим восстановлением ванадия под действием слабого восстанавливающего агента (такого как этилен) с получением VCl_3 , который в виде кластерных образований диспергирован на поверхности носителя [4]. Было показано, что существует экстремальная зависимость удельной активности указанных катализаторов в полимеризации этилена и пропилена от концентрации VCl_3 (рис. 1). Катализаторы ПЭ/ VCl_3 обладают максимальной активностью при поверхностной концентрации ванадия 1.4×10^{-4} моль V/m^2 , выше которой происходит сплошное наслаивание фазы VCl_3 и удельная активность падает. Увеличение удель-

ной активности с ростом поверхностной концентрации VCl_3 (восходящая часть кривых на рис. 1), очевидно, связано с влиянием числа и размера формирующихся на носителе кластерных образований VCl_3 на активность катализатора. Полимеризация этилена на этих катализаторах протекает с постоянной скоростью длительное время, в то время как полимеризация пропилена является нестационарной. Характер изменения константы скорости дезактивации активных центров при полимеризации пропилена – повышение их стабильности с ростом поверхностной концентрации VCl_3 до оптимальной 1.4×10^{-4} моль V/m^2 , после чего стабильность активных центров уже не зависит от содержания VCl_3 на носителе (рис. 2), – отражает кластерный характер распределения VCl_3 на поверхности и влияние размера кластеров не только на активность катализатора, но и на стабильность активных центров. Величина оптимальной поверхностной концентрации катализатора зависит от природы носителя (как полимерного, так и неорганического) и может на порядки отличаться от приведенной выше. Например, при формировании VCl_3 на поверхности бора оптимальная поверхностная концентрация катализатора составляет 8×10^{-6} моль V/m^2 [5].

Использование микросферических макропористых гелей на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом в качестве полимерных носителей позволило уже в ранних работах по нанесенным катализаторам Циглера–Натта получить гранулированный ПЭ и ПП с регулируемым размером (вплоть до нескольких миллиметров) и высокой плотностью полимерных частиц непосредственно в процессе синтеза (рис. 3) [4]. Катализаторы были запатентованы в России и за рубежом [6, 7]. В настоящее время полимерные носители этого типа применяются для иммобилизации металлоценовых катализаторов.

Для получения иммобилизованных катализаторов полимеризации этилена и сополимеризации этилена с пропиленом на основе VOCl_3 были использованы различные по составу полимерные алкилалюмоксаны с числом алюмоксановых звеньев (Al-O-Al) ≥ 26 (табл. 1) [8, 9]. Полиалкилалюмоксаны (ПАА), содержащие на поверхности трехвалентный ванадий, образовавшийся в процессе взаимодействия VOCl_3 с реакционноспособными алкильными группами носителя, полимеризи-

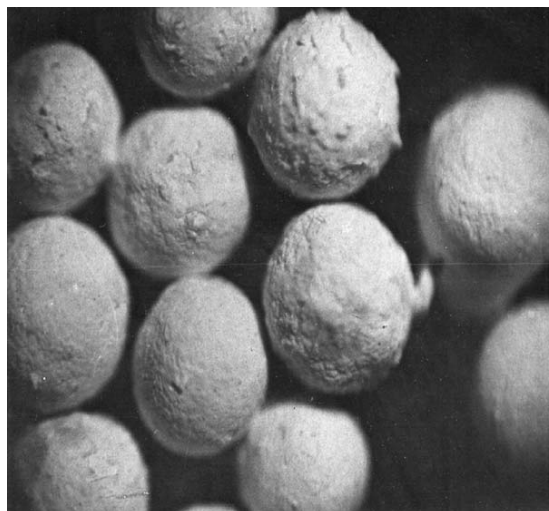


Рис. 3. Частицы ПП, полученные на катализаторе, нанесенном на микросферический макропористый стирол–дивинилбензолный гель.

зуют этилен в отсутствие других алюмоорганических сокатализаторов [9]. При высокой температуре полимеризации (70°C) по активности такие однокомпонентные каталитические си-

Таблица 1. Полимеризация этилена на катализаторах ПАА/ VOCl_3 - AlEt_2Cl , свойства образующегося ПЭ ($[\text{C}_2\text{H}_4] = 4 \times 10^{-2}$ моль/л, мольное отношение $\text{Al} : \text{V} = 22$, время полимеризации 3 ч, 70°C)

Носитель	Химическая формула носителя	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	V, мас. %	A^*	$M_{\eta}^{\text{пред}} \times 10^{-3}$	$P_{\eta}^{\text{пред}} \times 10^{-3}$	$\gamma^{**} = \frac{M_w}{M_n}$	$\frac{C_2\text{H}_4}{k_p/k_{\text{огр}}}$	Кристалличность ПЭ, %
Без носителя	–	–	–	960	–	–	–	–	68
Полиизобутил- алюмоксан***	$-\text{[Al}(i\text{-Bu)-O-Al}(i\text{-Bu})]_{n \geq 26}-$	2.7	2.4	870	–	–	–	–	–
Полиизобутил- алюмоксан	$-\text{[Al}(i\text{-Bu)-O-Al}(i\text{-Bu})]_{n \geq 26}-$	2.7	2.4	4360	2150	76.8	6.8	11 290	70–78
Эфират полиизобутил- алюмоксана	$-\text{[Al}(i\text{-Bu)-O-Al}(i\text{-Bu})]_{n \geq 26}- \cdot \text{Et}_2\text{O}$	5.0	3.0	1600	2800	100	6.4	15 625	70–74
Полиизобутил- хлоралюмоксан	$-\text{[Al}(i\text{-Bu)-O-Al}(\text{Cl})]_{n \geq 26}-$	2.6	3.2	1200	720	25.7	7.1	3620	73–76
Полиизобутил- алюмоксан- магнийоксид	$-\text{[Al}(i\text{-Bu)-O-Al}(\text{OMg}-i\text{-Bu})]_{n \geq 30}-$	–	1.6	6800	2120	75.7	7.0	10 800	70

Примечание. $P_{\eta}^{\text{пред}}$ – предельная степень полимеризации этилена при 70°C .

* Выход ПЭ за 3 ч полимеризации, кг ПЭ/моль V [C_2H_4].

** Определяли методом температурного фракционирования, модифицированным для работы со сверхвысокомолекулярным ПЭ, на приборе ТОП-1.

*** Однокомпонентный катализатор VOCl_3 /полиизобутилалюмоксан.

Таблица 2. Состав и активность в полимеризации этилена и пропилена закрепленных на SiO₂ металлокомплексов

Каталитическая система	Полярграфия, мас. % (на г аэросила)			Адсорбция				Al : Ti	Ti ³⁺ /Ti _{общ} , %	Ti ³⁺ /Ti _{общ} , %	K _{макс} , л/мин г Ti	
	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺	Ti _{общ}		AlEt ₂ Cl, моль/м ²	AlEt ₃ , моль/м ²				C ₃ H ₆	C ₂ H ₄
				мас. %	моль/м ²							
SiO ₂ /TiCl ₄ + AlEt ₂ Cl	1.32	0.68		2.0	1.90	3.35	–	1.5	34*	22**	0.07	4.5
SiO ₂ /TiCl ₄ + AlEt ₃	0.20	0.42	1.55	2.2	1.95	–	2.75	1.3	19*	11**	0.05	–
SiO ₂ /AlEt ₃ + TiCl ₄ (коричневая модификация)	0.20	4.19		4.8	4.18	–	4.30	1.0	95*	2.2**	1.05	18
SiO ₂ /AlEt ₃ + TiCl ₄ (фиолетовая модификация)	0	4.60	0	4.6	3.66	–	4.00	1.1	100*	7.7**	2.0	23.3
SiO ₂ /AlEt ₂ Cl + TiCl ₄	0.97	0.68	–	1.0	0.85	3.30	–	3.3	0*	0.5**	9.7	0.3

* Определено методом полярграфии.

** Количество Ti³⁺, дающего сигнал ЭПР.

стемы ПАА/VOCl₃ близки к коллоидно-дисперсному катализатору VOCl₃/AlEt₂Cl (табл. 1). Скорость полимеризации этилена в присутствии ПАА/VOCl₃ заметно повышается после введения в каталитическую систему алюминийалкилов, в частности AlEt₂Cl. Зависимость активности таких катализаторов ПАА/VOCl₃/AlEt₂Cl от количества нанесенного ванадия носит экстремальный характер. Положение максимума для разных ванадийалюмоксановых катализаторов находится в области 0.25–1.5 мас. % V. Полимеризация этилена на ПАА/VOCl₃/AlEt₂Cl протекает с постоянной скоростью и положительным температурным коэффициентом в широкой области температур (22–70°C). В присутствии иммобилизованных ванадийалюмоксановых катализаторов образуется сверхвысокомолекулярный ПЭ с широким ММР и высокой степенью кристалличности (табл. 1). ПАА не являются инертными носителями. От их состава зависят активность нанесенных ванадиевых катализаторов, ММ образующегося ПЭ, предельная степень полимеризации этилена и величина отношения констант скорости роста и ограничения полимерной цепи на мономере (табл. 1). По-видимому, эти носители можно рассматривать как сложные полимерные лиганды, отдельные звенья которых образуют с соединениями ванадия, закрепленными на поверхности, активные каталитические комплексы. В результате взаимодействия соединений трехвалентного ванадия с полимерным алюмоксаном в катализаторах ПАА/VOCl₃/AlEt₂Cl происходит стабилизация активной формы ванадия, меняются кинетические

характеристики активных центров, участвующих в полимеризации этилена.

Одним из наиболее часто используемых носителей для иммобилизации металлокомплексных катализаторов Циглера–Натта является окись кремния. Природа активных центров, образующихся при формировании нанесенного каталитического комплекса на основе TiCl₄ и AlEt₂Cl, AlEt₃, их активность и стереоспецифичность зависят от способа нанесения компонентов катализатора на SiO₂. В работе [10] на основе совокупности результатов, полученных с применением прецизионного адсорбционного метода, полярграфии, ЭПР, РСА, было доказано, что на поверхности дегидратированной SiO₂ в зависимости от порядка нанесения компонентов могут быть сформированы активные центры двух разных типов. Если первым наносят соединение переходного металла (SiO₂/TiCl₄/AlEt₂Cl или AlEt₃), то Ti присутствует на поверхности в виде изолированных комплексов на основе оксихлоридов, химически связанных с SiO₂ через кислород поверхностных групп OH (→Si–O–TiCl₃). Обработка алюминийалкилом приводит к частичному восстановлению титана, однако образующийся Ti³⁺ не дает фазу TiCl₃, а остается на поверхности в виде изолированных комплексов, на что указывают данные полярграфии, ЭПР и РСА (табл. 2). Совершенно по-другому идет формирование поверхностных каталитических комплексов, если дегидратированный SiO₂ обрабатывают сначала AlEt₃, а затем TiCl₄ (SiO₂/AlEt₃/TiCl₄). В результа-

те реакции $\rightarrow \text{Si-O-AlEt}_2$ с TiCl_4 происходит практически полное восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} , причем образуется твердая фаза TiCl_3 , диспергированная на поверхности SiO_2 (табл. 2). Химически связанные с носителем через атом кислорода изолированные комплексы титана существенно менее активны в полимеризации этилена и особенно пропилена по сравнению с фазовым нанесенным катализатором [10]. Аналогичные результаты были получены для нанесенных ванадиевых катализаторов.

Как известно, характерной чертой гетерогенных катализаторов является неоднородность активных центров, которая приводит к расширению ММР и неоднородности сополимеров по составу. В выполненных в последнее время работах нами предложен метод исследования неоднородности активных центров гетерогенных катализаторов, позволяющий получить информацию об энергетическом распределении активных центров нанесенных катализаторов разного типа по энергии активации термической деструкции активных связей металл–углерод в “живых” активных центрах [11]. Метод основан на масс-спектрометрическом исследовании продуктов температурно-программируемой десорбции (МС-ТПД) с поверхности катализатора на самых начальных стадиях полимеризации олефина (до нескольких мономерных звеньев в цепи). С применением этого метода было показано присутствие в катализаторе $\text{SiO}_2/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ активных центров двух типов, различающихся по указанным энергетическим характеристикам. Предложенный метод оказался информативным также для анализа энергетической неоднородности активных центров иммобилизованных металлоценовых катализаторов в полимеризации этилена и пропилена в зависимости от природы металлоцена [12].

Основными катализаторами, используемыми в современном промышленном производстве ПП и ПЭ низкого давления, являются $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ -катализаторы [1, 13, 14]. В лаборатории, созданной Н.М. Чирковым, были выполнены комплексные исследования процесса полимеризации пропилена в жидком мономере, а также блок-сополимеризации пропилена с этиленом для получения ударопрочного морозостойкого ПП на титан-магниевых катализаторах [15–18]. В настоящее время эти работы продолжаются в ИХФ РАН в

плане поиска новых электронодонорных соединений в качестве внешнего донора титан-магниевых катализаторов для синтеза изотактического ПП и полибутена-1.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ КАК МЕТОД ВВЕДЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИОЛЕФИНЫ

Идея закрепления металлокомплексных катализаторов на твердых поверхностях получила еще одно важное развитие. Она использована для создания полимеризационного метода введения наполнителей в полиолефины. Метод был предложен в ИХФ РАН и запатентован в России и за рубежом [19–21]. Полимеризационный способ введения наполнителей в полиолефины, использующий для катализа примеси соединений переходных металлов в каолине, был описан E.G. Howard [22].

Суть разработанного нами метода заключается в том, что наполненные полимерные композиции получают путем полимеризации мономера или смеси мономеров на поверхности каталитически активированных наполнителей, т.е. непосредственно в процессе синтеза полимера. В данном случае носитель служит не только для закрепления катализатора, но и является одновременно наполнителем в матричном полимере, который образуется в виде покрытия на поверхности частиц носителя-наполнителя. Толщина полимерного покрытия и, таким образом, состав синтезируемого полимерного композиционного материала легко регулируется условиями проведения процесса в целом. Этот метод позволяет вводить наполнители в высоко- и сверхвысокомолекулярные полимерные матрицы, например, в сверхвысокомолекулярный ПЭ [20]; получать однородные сверхвысоконаполненные полимерные композиционные материалы с содержанием наполнителя вплоть до 90–95 мас. %, что важно для создания композиций со специальными функциональными свойствами, которыми обладает сам наполнитель [20]; синтезировать многослойные полимерные покрытия на наполнителе, в том числе с образованием на границе раздела наполнитель–полимерная матрица промежуточного полимерного слоя с заданными свойствами для модификации наполненных полиолефинов [23]. Указанные композиции не могут быть получены при исполь-

зовании традиционных технологий механического смешения компонентов (наполнителя и полимера) в расплаве полимера.

На основе метода полимеризационного наполнения (или полимеризации *in situ*, как сейчас чаще говорят) с применением наполнителей разного типа нами разработан целый ряд новых композиционных материалов с уникальными комплексами физико-механических и эксплуатационных свойств, в том числе износостойкий ударопрочный с низким коэффициентом трения материал сверхвысокомолекулярный ПЭ–минеральный наполнитель (каолин, природный цеолит) [21, 24], высоконаполненные теплопроводящие диэлектрики с пластическими свойствами сверхвысокомолекулярный ПЭ–дисперсный алюминий и ПП–дисперсный алюминий [21, 25, 26], электропроводящие материалы ПП–графит [27, 28], самозатухающие сверхвысокомолекулярный ПЭ–тригидрат алюминия [21, 29], радиационнозащитные сверхвысокомолекулярный ПЭ–бор и ПП–бор [30], фильтры для очистки воды ПЭ–природный цеолит [31, 32] и т.д. Технология полимеризационного наполнения успешно прошла опытно-промышленные испытания. Ряд разработанных материалов внедрен в практику.

В последнее время метод полимеризации *in situ* активно применяется в отечественных и зарубежных исследованиях для получения нанокomпозиционных материалов с полиолефиновыми матрицами и нанодисперсными наполнителями (углеродными нанотрубками, нанодисперсными металлами, наноалмазами и т.д.) [33]. Его разновидностью является метод интеркаляционной полимеризации, предложенный для получения нанокomпозиционных материалов на основе полиолефинов и слоистых наполнителей [33–35]. Способ основан на предварительной интеркаляции металлокомплексного катализатора в межслойное пространство частиц наполнителя и их расслоении на единичные нанослои под действием полимера, образующегося в межслойном пространстве при последующей полимеризации.

Этими методами с применением нанесенных и интеркалированных катализаторов как циглеровского типа, так и металлоценов, разработаны новые полиолефиновые нанокomпозиционные материалы с уникальным комплексом механических и физических свойств – пониженными газо-

проницаемостью и горючестью, повышенными теплостойкостью, жесткостью и электропроводностью и т.д. [33–36].

Развитие исследований, связанных с разработкой метода полимеризационного наполнения полиолефинов привело не только к созданию совершенно новых полиолефиновых композиционных материалов со специальными свойствами, но и способствовало появлению новых интересных результатов и идей в области иммобилизации металлоорганических катализаторов.

Оказалось, что нанесение катализатора $TiCl_4/Et_2AlCl$ на графит или другие углеродные носители с графитоподобной структурой способствует формированию активного и высокоизо-специфического катализатора полимеризации пропилена [37, 38]. Было установлено, что увеличение количества титанового компонента на графите, повышение мольного соотношения $Al : Ti$, температуры и времени формирования нанесенного катализатора приводит к частичному восстановлению Ti^{4+} до Ti^{3+} и Ti^{2+} , однако были найдены условия, при которых катализатор содержит только Ti^{4+} . Во всех случаях при полимеризации пропилена образуется высокоизотактический ПП. Более того, катализатор, содержащий только Ti^{4+} на графите, обладает максимальной активностью и дает полимер с минимальным содержанием атактической фракции, равным 1.5–3.0%.

Наполнители разного типа содержат, как правило, значительное количество поверхностной и внутренней воды. Это обстоятельство было использовано нами при разработке полимеризационной технологии введения наполнителей в полиолефины для формирования на поверхности неорганических наполнителей нанесенных катализаторов полимеризации [39]. В результате реакции подвижной воды наполнителя с AlR_3 в мягких условиях образуется, как было показано методом ИК-спектроскопии [39–41], иммобилизованный на поверхности наполнителя алкилалюмоксан, который дает с производными ванадия активные в полимеризации иммобилизованные металлокомплексы. Такой подход оказался в дальнейшем очень эффективным для разработки иммобилизованных металлоценовых катализаторов.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ
МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Гомогенные одноцентровые катализаторы на основе комплексов металлоценов и метилалюмоксана, открытые Kaminsky и Sinn [42–45], предоставили широкие возможности для создания на основе полиолефинов новых материалов с уникальными свойствами. Как известно, эти катализаторы обладают не только чрезвычайно высокой активностью, но и, главное, способностью контролировать микроструктуру полимера через дизайн катализатора. Варьируя состав, структуру и тип симметрии металлоценов, можно направленно регулировать стереоспецифические свойства металлоценовых катализаторов и получать при полимеризации пропилена не только изотактический ПП, но и с высоким выходом синдиотактический, а также эластомерный стереоблочный, гемиизотактический и атактический ПП. Важной особенностью металлоценов является также тот факт, что высшие α -олефины по своей реакционной способности значительно меньше отличаются от этилена и пропилена, чем при использовании традиционных катализаторов Циглера–Натта на основе Ti и V. Это позволяет в процессах сополимеризации вводить в ПЭ-цепь значительно больше сомомера, увеличивая количество разветвлений, и таким образом улучшать и в более широких пределах варьировать свойства образующегося линейного ПЭНП. Одноцентровая природа таких катализаторов дает возможность получать полимеры с очень узким ММР и однородные по композиционному составу сополимеры.

Важная фундаментальная задача металлоценового катализа – поиск эффективных методов их гетерогенизации с сохранением тех важных преимуществ, которыми обладают гомогенные аналоги. Целью гетерогенизации металлоценовых катализаторов является их адаптация к существующим промышленным процессам и технологиям, большинство из которых (кроме растворной) требует применения катализаторов в виде твердых частиц. Имобилизация металлоценовых катализаторов на носителях позволяет улучшить морфологию частиц полимерных продуктов, образующихся на гомогенных системах, а также преодолеть налипание полимера на стенки реактора, которое происходит при использовании гомогенных металлоценовых катализаторов.

Наиболее часто для имобилизации металлоценовых катализаторов применяют метод, включающий предварительную обработку дегидратированного носителя (обычно SiO_2) метилалюмоксаном и последующее нанесение металлоцена [46–53]. Однако получаемые катализаторы $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{металлоцен}$ мало активны в полимеризации, и для их активации требуется дополнительная обработка метилалюмоксаном или AlR_3 , чаще всего $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$.

Один из развиваемых в последнее время методов имобилизации металлоценов – метод, включающий синтез гетерогенизированных на поверхности носителя алкилалюмоксанов реакцией частичного гидролиза AlR_3 водой, содержащейся в носителе, о чем было сказано выше [39–41], с последующим введением металлоцена. В отличие от MAO, нанесенного на SiO_2 , продукты частичного гидролиза AlR_3 (алкилалюмоксаны), синтезированные непосредственно на носителе ((носитель- H_2O)/ AlR_3), образуют с металлоценами комплексы, которые проявляют высокую активность в полимеризационных реакциях без добавления внешнего MAO или другого алюминийорганического соединения. Катализаторы (носитель- H_2O)/ AlR_3 /металлоцен по активности близки к их гомогенным аналогам металлоцен/MAO и вообще не требуют применения коммерческого MAO [12, 53–60].

Чтобы выяснить причины указанного различия в активирующем действии SiO_2/MAO и (носитель- H_2O)/ AlR_3 , были исследованы структуры синтезированного на поверхности носителя монтмориллонита (ММТ) метилалюмоксана ((ММТ- H_2O)/ AlMe_3), продукта, полученного обработкой дегидратированного при 300°C SiO_2 раствором MAO в толуоле, а также коммерческого MAO в твердом состоянии [12]. Для этого применяли метод МС-ТПД [12, 55, 57].

Состав продуктов, выделяющихся в результате термической деструкции алюминийорганических компонентов, во всех трех исследованных случаях оказался идентичным. Наиболее интенсивные линии в масс-спектрах принадлежат массам, которые могут быть отнесены к фрагментам олигомерной молекулы MAO – $\text{Al}(\text{Me})_2$, Al_2O , OAlMe , OAlMe_2 , O_2AlMe , Al_3O_3 и OAl_3O_3 . Эти фрагменты соответствуют трехмерной структуре

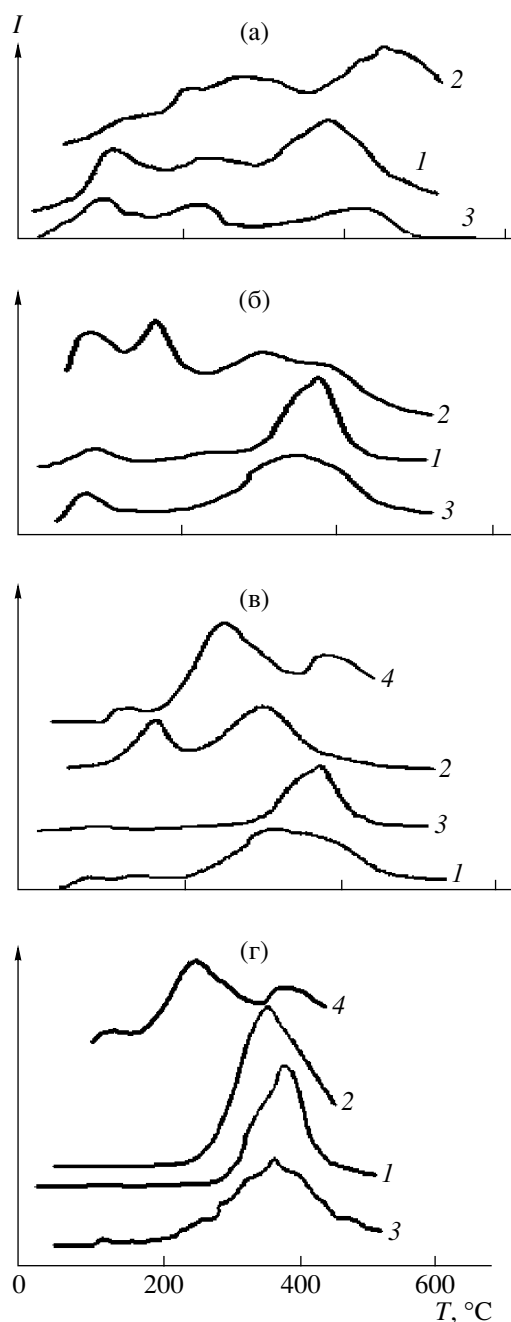


Рис. 4. Кривые ТПД фрагментов CH_3 (а), AlMe_2 (б), Al-O-Al (в) и OAl_3O_3 (г), полученные при анализе MAO в твердом состоянии (1), продукта обработки раствором MAO дегидратированного силикагеля SiO_2/MAO (2) и алкилалюмоксанов, синтезированных на поверхности ММТ: (ММТ- H_2O)/ AlMe_3 (3), (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (4). $m/z = 15$ (а), 57 (б), 70 (в) и 147 (г).

молекулы MAO, описанной в публикациях [62, 63]. Следует отметить, что большие фрагменты Al_3O_3 и OAl_3O_3 в принципе могут принадлежать как циклическим, так и линейным структурам.

Масс-спектры свидетельствуют также об интенсивном выделении метана вследствие отрыва групп CH_3 от молекул исследуемых соединений.

На рис. 4 представлены кривые температурно-программированной десорбции для всех трех образцов для продуктов с массовыми числами $m/z = 15, 57, 70$ и 145 , соответствующих фрагментам $\text{CH}_3, \text{Al}(\text{Me})_2, \text{Al}_2\text{O}$ и OAl_3O_3 . Кривые ТПД показывают, при какой температуре происходит отрыв каждого фрагмента от молекулы MAO при ее термической деструкции в условиях линейного нагрева образца.

Полученные данные свидетельствуют о том, что твердый коммерческий MAO и MAO в образце (ММТ- H_2O)/ AlMe_3 (синтез на поверхности) идентичны по составу продуктов термодесорбции. Более того, спектры ТПД одних и тех же фрагментов при сравнении этих двух образцов также близки (рис. 4, кривые 1, 3). В спектрах ТПД фрагментов с $m/z = 57$, т.е. AlMe_2 , в обоих случаях помимо основного пика при $350\text{--}380^\circ\text{C}$ (рис. 4б, кривые 1, 3) имеются менее интенсивные пики в области низких температур ($\sim 80^\circ\text{C}$). Этот низкотемпературный пик обусловлен отщеплением фрагмента AlMe_2 при деструкции AlMe_3 , присутствующего в обоих образцах. Сложная форма спектров на рис. 4а (кривые 1, 3) (наличие максимумов при $120, 220\text{--}250$ и $420\text{--}440^\circ\text{C}$), очевидно, соответствует отщеплению групп CH_3 от различных фрагментов молекулы MAO, отличающихся по термической стабильности связи Al-C .

Важно подчеркнуть, что регистрируемые метильные группы появляются в результате термодеструкции именно MAO, а не AlMe_3 , который присутствует в обоих образцах, поскольку выделение метильных групп при деструкции AlMe_3 методом масс-спектрометрии не фиксируется [58].

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о том, что фиксированный MAO, синтезируемый на ММТ, по своей структуре весьма близок к коммерческому MAO.

Между тем, образец, полученный нанесением коммерческого MAO на дегидратированный SiO_2 , проявляет некоторые особенности (рис. 4, кривые 2). Так, на кривой ТПД для $m/z = 15$ (рис. 4а, кривая 2) практически отсутствует низ-

котемпературный пик (около 120°C), который имеется на двух других кривых.

Эти данные показывают, что алюмоксановые молекулы, по-видимому, теряют по крайней мере часть наиболее активных метильных групп в процессе закрепления MAO на поверхности дегидратированного SiO₂. При обработке дегидратированного SiO₂ раствором MAO с поверхностными реакционноспособными группами OH силикагеля взаимодействует не только AlMe₃, содержащийся в MAO, но и часть наиболее реакционноспособных метильных групп MAO. Очевидно, именно в результате потери этих групп CH₃ молекулы MAO после нанесения на SiO₂ теряют свою алкилирующую способность и не могут образовывать с металлоценом комплексы, активные в полимеризации.

Кроме того, как видно из рис. 4б, 4в (кривые 2), термическая деструкция молекул MAO, нанесенного на SiO₂, сопровождающаяся отщеплением отдельных фрагментов, начинается при более низких температурах, чем в образцах исходного коммерческого MAO и MAO, синтезированного на поверхности. Очевидно, трехмерная молекула MAO при достаточно жесткой фиксации на поверхности дегидратированного носителя становится более напряженной, в результате чего деструктивные процессы протекают легче. При синтезе MAO непосредственно на поверхности носителя путем взаимодействия внутренней воды носителя с AlR₃ столь жесткого связывания MAO с поверхностью не происходит. Следует отметить также, что сама трехмерная структура молекулы MAO при фиксации на поверхности SiO₂ сохраняется. Отщепление крупных фрагментов типа O-Al₃O₃ (рис. 4г, кривые 1–3) при термической де-

струкции всех исследованных образцов происходит при 340–370°C.

Было также проведено исследование структуры изобутилсодержащего алюминийорганического соединения (MMT-H₂O)/Al(*i*-Bu)₃, полученного с использованием Al(*i*-Bu)₃ [12]. В продуктах термической деструкции (MMT-H₂O)/Al(*i*-Bu)₃ зарегистрированы те же структурные фрагменты, что и в продуктах деструкции (MMT-H₂O)/AlMe₃; спектры ТПД фрагментов AlOAl и O(AlO)₃ приведены на рис. 4в и 4г (кривые 4). Однако спектры одних и тех же структурных фрагментов, выделяющихся при термической деструкции метил- и изобутилсодержащих алюмоксанов, различаются, как показывает сопоставление кривых 3 и 4 на рис. 4в и 4г. Кроме пика при 350°C, наблюдающегося при деструкции (MMT-H₂O)/AlMe₃, в случае (MMT-H₂O)/Al(*i*-Bu)₃ в спектрах при более низкой температуре присутствует еще один пик, причем более интенсивный. Это означает, что процесс термической деструкции гетерогенизированного изобутилалюмоксана происходит легче, чем деструкция MAO, что, очевидно, связано с различиями стерических и электроно-донорных свойств молекул алкилалюмоксанов, содержащих изобутильные и метильные заместители. Указанные различия являются одними из факторов, определяющих поведение метильных и изобутильных алкилалюмоксанов как активаторов-сокатализаторов металлоценов при полимеризации олефинов.

На основании полученных результатов предложена схема формирования алкилалюмоксанов непосредственно на поверхности носителя и образования активных в реакциях полимеризации этилена и пропилена гетерогенизированных комплексов при взаимодействии носитель-H₂O/AlR₃ с металлоценами:

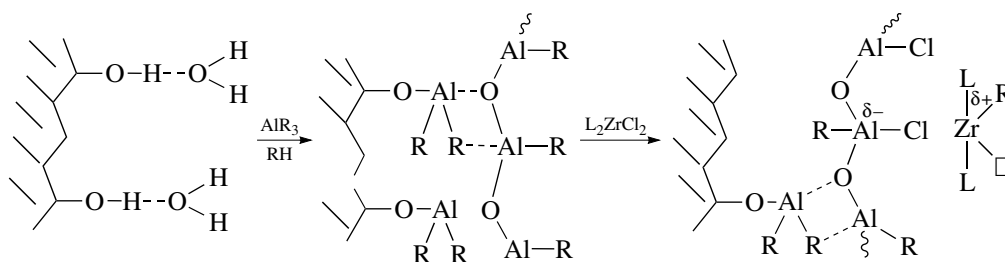


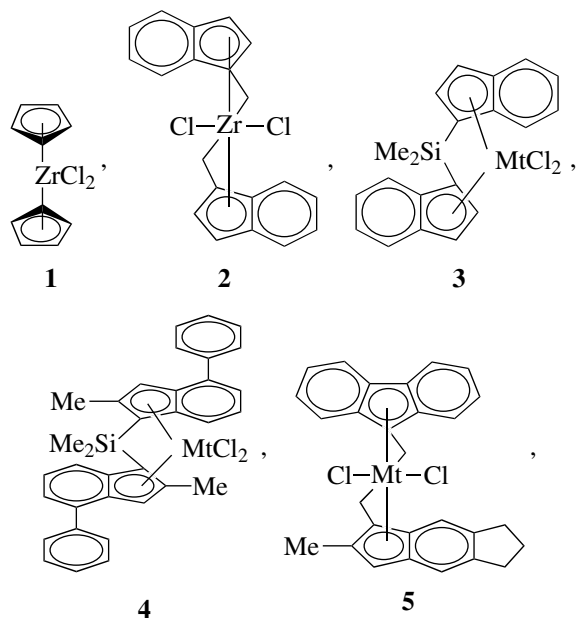
Таблица 3. Полимеризация этилена на катализаторах (носитель-H₂O)/AlR₃/Et[Ind]₂ZrCl₂ ([C₂H₄] = 3.4 × 10⁻² моль/л)

Опыт, №	Активатор	$Q_{Zr} \times 10^6$, моль/г ММТ	Al : Zr	$T_{пол}$, °C	A^*	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
1	MAO	4.0×10^{-5} моль/л	1100	40	26000	180	3.0
2	(ММТ-H ₂ O)/AlMe ₃	2.4	2000	40	14700	220	3.3
3	(ММТ-H ₂ O)/AlMe ₃	2.4	2270	55	21450	85	4.2
4	(ММТ-H ₂ O)/AlMe ₃	2.4	2000	65	54850	–	–
5	(ММТ-H ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₂ H	2.3	1700	40	10050	260	–
6	(ММТ-H ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₂ H	3.4	1500	65	17760	102	–
7	((ZSM-5)-H ₂ O)/AlMe ₃	0.2	4300	75	16438	135.7	30

* Выход ПЭ за 1 ч полимеризации, кг ПЭ л (моль Zr моль C₂)⁻¹.

В отличие от коммерческого MAO, жестко закрепленного на дегидратированном SiO₂, фиксация полученных *in situ* алкилалюмоксанов осуществляется в основном посредством донорно-акцепторного взаимодействия с поверхностными группами O-Al(R)₂, образующимися при реакции AlR₃ с группами OH носителя, которая протекает наряду с реакцией частичного гидролиза алюминийалкилов в системе (носитель-H₂O) + AlR₃. В результате синтезированные на поверхности алкилалюмоксаны сохраняют наиболее реакционноспособные алкильные группы, и их структура идентична структуре молекул коммерческого MAO. (Носитель-H₂O)/AlR₃ выполняет функцию как собственно носителя для иммобилизации соединения циркония, так и эффективного активатора каталитической системы.

На основе метил- и изобутилалюмоксанов, синтезированных непосредственно на поверхности гидратированных носителей (ММТ и цеолита марки ZSM-5), был получен широкий спектр иммобилизованных металлоценовых катализаторов полимеризации этилена и пропилена [53–60]. В качестве металлоценовых прекатализаторов использовали цирконоцены и гафноцены, различающиеся природой мостиков, природой *ганто*-связанных лигандов, а также заместителями в лигандах. Разный тип симметрии обеспечивает получение ПП различной микроструктуры.



где Mt = Zr (1–5) и Hf (3а–5а).

В табл. 3 представлены данные по полимеризации этилена в присутствии катализаторов на основе *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (2) и синтезированных на поверхности носителей метилалюмоксана (носитель-H₂O)/AlMe₃ и изобутилалюмоксана (носитель-H₂O)/Al(*i*-Bu)₂H. Видно, что иммобилизация 2 приводит к некоторому снижению активности системы по сравнению с гомогенным катализатором 2/MAO, причем катализатор, иммобилизованный на (ММТ-H₂O)/AlMe₃, проявляет большую эффективность относительно катализатора, включающего (ММТ-H₂O)/Al(*i*-Bu)₂H. Полимеризация этилена в интервале 40–75°С на

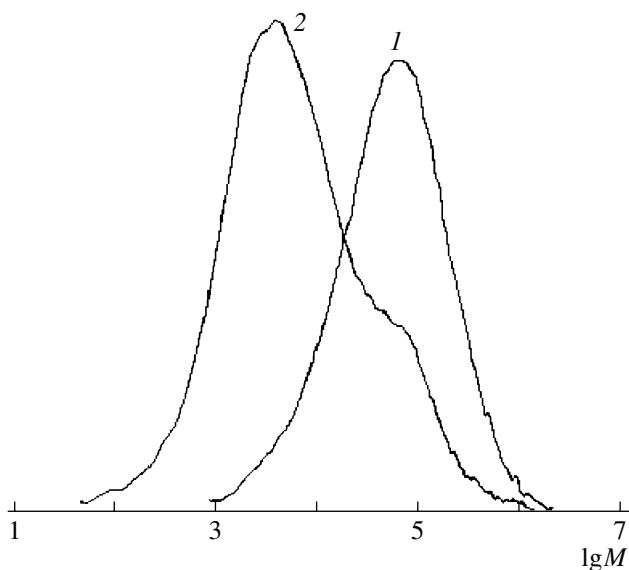


Рис. 5. Гель-хроматограммы ПЭ, полученного с катализаторами ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/Cp₂ZrCl₂ (1) и ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/Cp₂ZrCl₂ + MAO (2). Мольное отношение Al : Zr = 160 (1) и 320 (2), [C₂H₄] = 0.054 моль/л, T = 34°C.

(MMT-H₂O)/AlMe₃/2 и ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/2 протекает с положительным температурным коэффициентом. Энергия активации полимеризации составляет 49.4 и 48.5 кДж/моль соответственно [55, 56]. В присутствии иммобилизованных катализаторов (носитель-H₂O)/AlR₃/2 образуется ПЭ с более высокой ММ по сравнению с полимером, полученным на гомогенном катализаторе. Увеличение температуры полимеризации приводит к снижению ММ полимерного продукта (табл. 3, опыты 2, 3 и 5, 6).

Добавление в реакционную зону при полимеризации этилена на ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/1 внешнего MAO сопровождается уменьшением ММ полимерного продукта [56]. На рис. 5 приведены кривые ММР полиэтилена, синтезированного на катализаторе ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/1 (кривая 1) и на том же катализаторе при добавлении в реакционную зону внешнего MAO через некоторое время после начала реакции (кривая 2). Характер кривой 2 свидетельствует о том, что в системе образуются два полимерных продукта с различной ММ. Это может означать, что при добавлении внешнего MAO часть активных центров переходит с поверхности в раствор, и растворимые каталитические комплексы инициируют получение более низкомолекулярного полимера. Отсюда

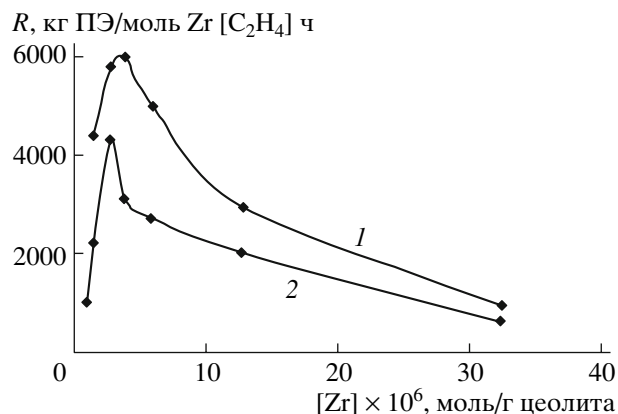


Рис. 6. Влияние концентрации цирконоцена на максимальную скорость (1) и на скорость на стационарном участке кинетических кривых (2) в полимеризации этилена на катализаторе ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/Cp₂ZrCl₂. [C₂H₄] = 0.054 моль/л, [Al] = 90 ммоль/л, T = 34°C.

следует, что активные центры в нанесенных катализаторах ((ZSM-5)-H₂O)/AlR₃/цирконоцен локализованы в основном на поверхности носителя.

Как и в случае других нанесенных катализаторов, зависимость удельной активности иммобилизованных металлоценовых систем от содержания цирконоцена на носителе носит экстремальный характер. Максимальные значения удельной скорости полимеризации этилена как начальной, так и на стационарном участке кинетической кривой, для катализатора ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/Cp₂ZrCl₂ наблюдаются при концентрации цирконоцена 2.8×10^{-6} моль Zr/г цеолита (рис. 6), что соответствует поверхностной концентрации цирконоцена 7×10^{-8} моль Zr/м² цеолита [56].

Эффективные константы скорости полимеризации этилена и пропилена сложным образом зависят от концентрации мономера. Как было показано при полимеризации на ((ZSM-5)-H₂O)/AlMe₃/1 [56], с увеличением концентрации мономера (этилена, пропилена) порядок скорости полимеризации по мономеру меняется от 2 до 1 (рис. 7). Эти результаты позволяют предположить, что в случае иммобилизованных цирконоценовых катализаторов, как и при полимеризации олефинов на гомогенных металлоценовых системах [22], в реакции внедрения мономера в активный центр в переходном состоянии принимают участие две молекулы олефина.

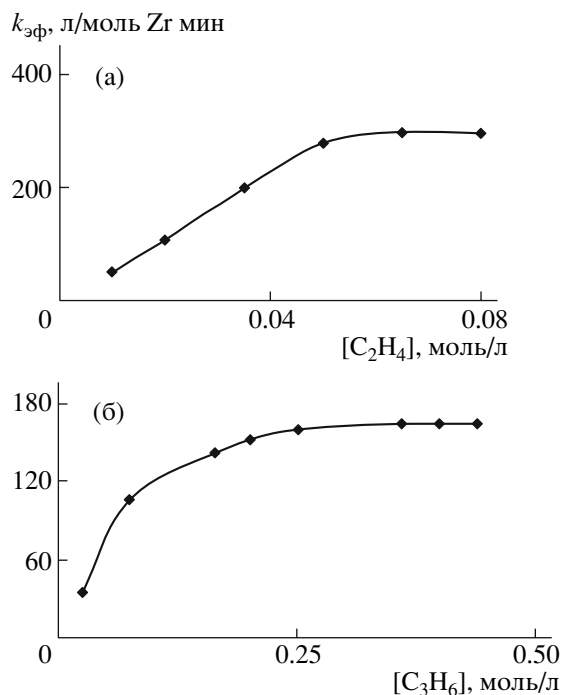


Рис. 7. Зависимость эффективной константы скорости полимеризации этилена (а) и пропилена (б) на катализаторе ((ZSM-5)- H_2O)/ $AlMe_3$ /Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ от концентрации мономера. $[Zr] = 0.12$ моль/л, $[Al] = 174$ (а) и 140 ммоль/л (б), $T = 40^\circ C$.

При исследовании полимеризации пропилена на иммобилизованных и соответствующих им гомогенных цирконоценовых катализаторах на основе *анса*-цирконоценов, различающихся природой η -связанных лигандов и заместителями в них, установлено влияние природы алкильной группы (CH_3 , *i*-Bu $_3$) в синтезированных на носителе алкилалюмоксанах, а также состава и структуры металлоценового прекатализатора на свойства (кинетику полимеризации, эффективность, ММ и структуру образующихся макромолекул) иммобилизованных каталитических систем [58–60].

Из данных, представленных в табл. 4 (опыты 1–14) и на рис. 8, следует, что носитель-активатор (ММТ- H_2O)/ $Al(i-Bu)_3$ образует более активные металл-алкильные комплексы со всеми изученными цирконоценами 3, 4 и 5, чем (ММТ- H_2O)/ $AlMe_3$, в полимеризации пропилена, осуществляемой как в толуоле, так и в жидком пропилене. Наибольший эффект наблюдался для *анса*-цирконоцена 4 с заместителями в инденильных лигандах. Активность катализатора (ММТ- H_2O)/ $Al(i-Bu)_3$ /4 достигала 23 280 кг ПП/моль Zr ч

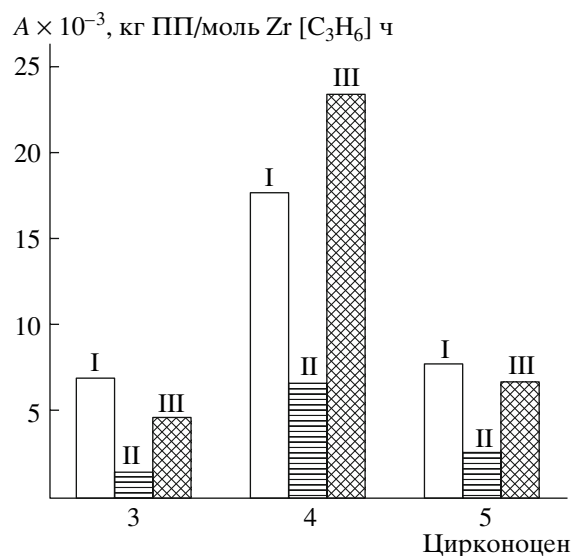


Рис. 8. Активность (ММТ- H_2O)/ AlR_3 /цирконоцен и цирконоцен/ MAO катализаторов на основе цирконоценов 3–5 в полимеризации пропилена. Активаторы MAO (I), (ММТ- H_2O)/ $AlMe_3$ (II) и (ММТ- H_2O)/ $Al(i-Bu)_3$ (III). $[C_3H_6] = 0.1$ (3, 4) и 0.2 моль/л (5), $Al : Zr = 2500$, $T = 50^\circ C$.

$[C_3H_6]$ при $50^\circ C$ (табл. 4, опыт 7), что по порядку величины соответствовало активности гомогенного 4/ MAO катализатора при тех же условиях (17550 кг ПП/моль Zr ч $[C_3H_6]$) (опыт 4). На рис. 9 (кривая 1) показана зависимость логарифма начальной скорости (время полимеризации 2 мин) от $1/T$ в интервале 40 – $60^\circ C$ для полимеризации пропи-

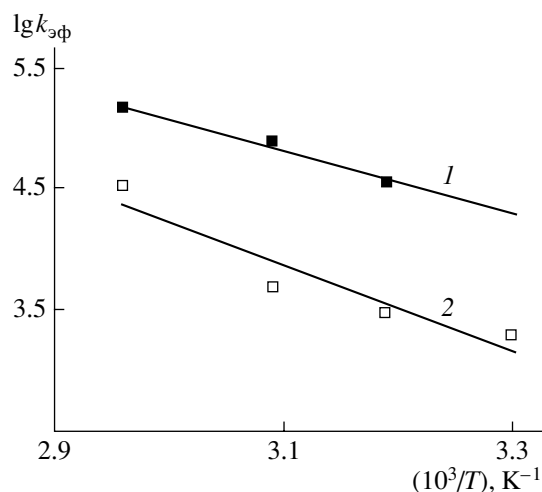


Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации пропилена от температуры в координатах уравнения Аррениуса для иммобилизованных металлоценовых катализаторов (ММТ- H_2O)/ $Al(i-Bu)_3$ /2 (1) и (ММТ- H_2O)/ $Al(i-Bu)_3$ /3а (2).

Таблица 4. Полимеризация пропилена на гетерогенных ММТ-Н₂O/AlMe₃/металлоцен и гомогенных металлоцен/MAO катализаторах, свойства образующихся полимерных продуктов

Опыт, №	Металлоцен	Активатор	Al : Mt	T _{пол.} , °C	[C ₃ H ₆], моль/л	A*	R _p **	M _n , г/см ³	D ₉₉₉ /D ₉₇₃ , %	[mmmm], %
1	3	MAO	2500	50	0.13	7000	7800	12134	–	68.0
2	3	(ММТ-Н ₂ O)/AlMe ₃	2200	50	0.13	1500	2500	–	–	85.6
3	3	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2300	50	0.13	4550	12000	–	–	79.2
4	4	MAO	2200	50	0.1	17550	58500	17500	97.0	97.0
5	4	(ММТ-Н ₂ O)/AlMe ₃	2240	50	0.1	6470	15000	32000	96.0	92.0
6	4	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2600	40	0.1	10800	35600	141250	90.6	–
7	4	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2130	50	0.1	23280	75700	62000	90.2	89.4
8	4	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2400	60	0.1	31500	108200	–	–	85.8
9	5	MAO	2500	50	0.2	7440	7490	19000	77.8	75.8
10	5	(ММТ-Н ₂ O)/AlMe ₃	3000	50	0.2	2500	3040	39300	–	48.0
11	5	(ММТ-Н ₂ O)/AlMe ₃	4000	50	9.6	3000	–	85500	52.4	38.5
12	5	(ММТ-Н ₂ O)/AlMe ₃	2500	70	0.2	5950	9360	Воск	–	–
13	5	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	1800	50	0.2	6700	9400	41000	76.6	51.7
14	5	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2700	50	9.6	6800	–	120000	70.5	50.3
15	3а	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	3000	50	0.13	1700	7500	–	–	64.3
16	4а	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2300	50	0.1	35800	75900	13800	85.0	–
17	5а	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2800	30	0.2	2250	4900	–	47.0	–
18	5а	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2100	40	0.2	5625	7380	–	55.7	–
19	5а	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	3700	50	0.2	7600	12060	–	–	44.9
20	5а	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2000	50	9.6	6000	–	140000	50.4	50.5
21	5а	(ММТ-Н ₂ O)/Al(<i>i</i> -Bu) ₃	2450	65	0.2	26200	83600	Воск	–	–

* Активность, кг ПП/моль Мт [C₃H₆] ч.** Начальная скорость полимеризации, кг ПП/моль Мт [C₃H₆] ч (время полимеризации 2 мин).

лена на катализаторе (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃/4. Зависимость линейная, и наблюдаемая энергия активации равна 47.5 кДж/моль.

Активность иммобилизованного катализатора на основе асимметричного *анса*-цирконоцена 5 при 50°C практически равна активности гомогенной системы 5/MAO при одинаковых условиях. При этом в полимеризации в толуоле и в жидком пропилене иммобилизованный катализатор (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃/5 проявляет одинаковую активность, отнесенную к концентрации мономера (табл. 4, опыты 9–13).

Иммобилизация металлоценовых комплексов на поверхности носителя-активатора влияет на стереоспецифические свойства катализаторов, причем характер влияния зависит от структуры металлоцена. Гомогенный цирконоценовый ка-

тализатор на основе цирконоцена 3 (C₂-симметрия) дает с MAO изотактический ПП. Содержание изотактических пентад [mmmm] в полимере зависит от концентрации мономера [64] и составляет 90% для ПП, синтезированного при 50°C в жидком пропилене [65]. Согласно нашим данным, полимер, полученный полимеризацией в толуоле при концентрации пропилена 0.13 моль/л, содержит только 68% изотактических пентад (табл. 4, опыт 1). В то же время иммобилизация этого катализатора на (ММТ-Н₂O)/AlR₃ приводит к образованию полимера с высокой степенью изотактичности ([mmmm] = 86–79.2%) уже при низкой концентрации пропилена 0.13 моль/л (табл. 4, опыты 2, 3).

Высоко изоспецифический гомогенный катализатор, включающий прекатализатор 4 с 2-Ме-

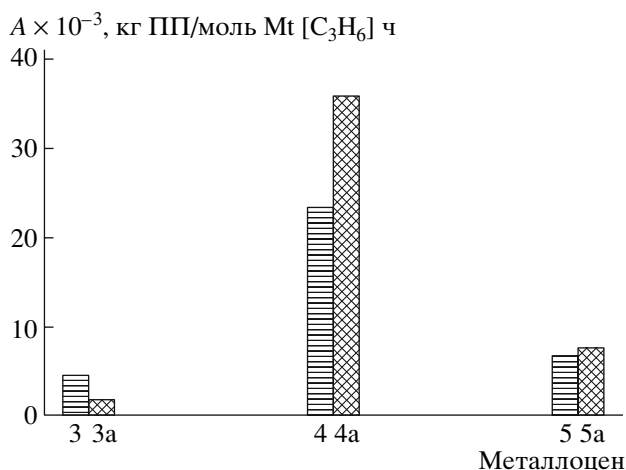


Рис. 10. Активность иммобилизованных катализаторов (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃/цирконоцен 3–5 и (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃/гафноцен 3а–5а в полимеризации пропилена. *T* = 50°C.

и 4-Ph-заместителями в инденильных лигандах, образует полимер с [mmmm] = 97% уже при низкой концентрации мономера (табл. 4, опыт 4). После иммобилизации этого катализатора синтезированный ПП характеризуется близким содержанием изотактических пентад [mmmm] = 92–89.4% (опыты 5, 7) при той же концентрации мономера. Следует отметить, что носитель-активатор (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃ с цирконоценами 3 и 4 (опыты 3, 7) дает ПП с несколько более низкой изотактичностью, чем (ММТ-Н₂O)/AlMe₃ (опыты 2, 5).

Гомогенный катализатор на основе асимметричного *анса*-цирконоцена 5 и MAO позволяет вводить единичные стереоошибки в изотактический ПП, согласно “двустороннему” механизму [66], и получать эластомерный ПП. Повышение концентрации мономера при полимеризации в присутствии этого гомогенного катализатора приводит к снижению содержания в полимере изотактических пентад [66]. Для иммобилизованного катализатора ММТ-Н₂O/AlR₃/5 мы наблюдали аналогичную зависимость. Однако содержание изотактических пентад в полимере, полученном при низкой концентрации мономера на иммобилизованном катализаторе, значительно ниже (48 и 51.7%, опыты 10, 13), чем в полимере, синтезированном в тех же условиях с гомогенным 5/MAO (75.8%) (опыт 9). Можно предположить, что поверхность носителя, на которой фиксирован прекализатор, является дополнительным

фактором, способствующим увеличению вероятности образования стереоошибок по “двустороннему” механизму.

Влияние природы алкильной группы (CH₃, *i*-Bu₃) в синтезированных на носителе алкилалюмоксанах проявилось при исследовании полимеризации пропилена на иммобилизованных катализаторах на основе *анса*-гафноценовых прекализаторов, аналогичных по составу и типу симметрии изученным *анса*-цирконоценам [59]. Известно, что гафноцены практически не активируются MAO. Активность комплексов гафноцен/MAO незначительна по сравнению с цирконоценовыми аналогами, активированными MAO [67, 68]. Согласно нашим данным, (ММТ-Н₂O)/AlMe₃ также не является эффективным активатором для комплексов гафния. В то же время иммобилизация гафноценов 3а, 4а и 5а на (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃ приводит к формированию высокоактивных в полимеризации пропилена катализаторов. Уровень активности (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃/гафноцен зависит от структуры *анса*-гафноцена (табл. 4, опыты 14, 15, 18) и близок к активности нанесенных катализаторов (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃/цирконоцен на основе цирконоценов 3–5 (табл. 4, рис.10).

Так, гафноцен 4а с (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃ дает более активный катализатор, чем цирконоцен 4. Асимметричный гафноцен 5а (структурный аналог цирконоцена 5), иммобилизованный на (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃, в полимеризации при 50°C как в жидком пропилене, так и в толуоле проявляет высокую активность в 6000–7600 кг ПП/моль Hf ч [C₃H₆] (табл. 4, опыты 19, 20), близкую к активности соответствующего иммобилизованного цирконоценового катализатора (6800–7700 кг ПП/моль Hf ч [C₃H₆], табл. 4, опыты 13, 14). Полимеризация пропилена на (ММТ-Н₂O)/Al(*i*-Bu)₃/5а протекает с положительным температурным коэффициентом, с энергией активации в 52.4 кДж/моль (рис. 9, кривая 2). ММ полимеров, полученных в жидком пропилене при 50°C с катализаторами, основанными на 5 и 5а, одинаковы и равны (120–140) × 10³ (табл. 4, опыты 14, 20). Эластомерный ПП, синтезированный на иммобилизованных катализаторах на основе гафноцена 5а ([mmmm] = 44.9–50.5%) и цирконоцена 5 ([mmmm] = 50.3–51.7%), характеризуется

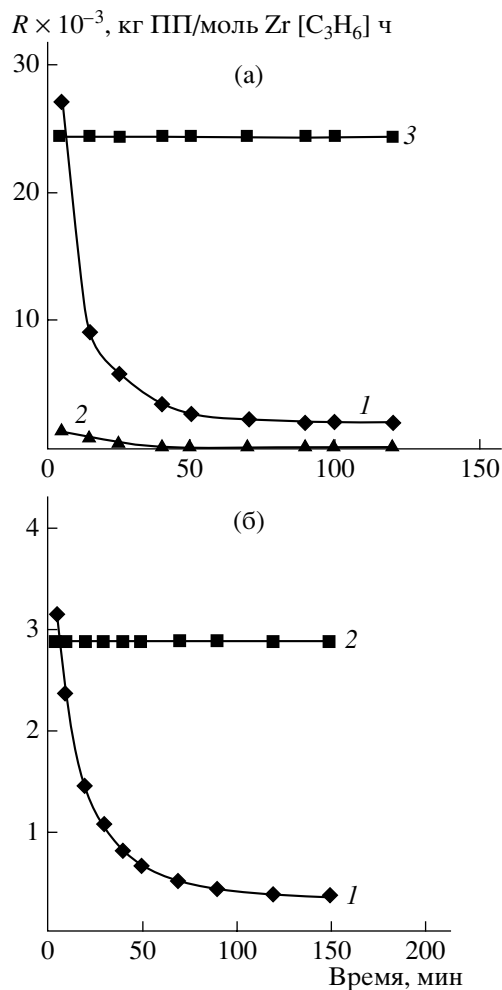


Рис. 11. Влияние $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ на активность иммобилизованных катализаторов (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/4$ (а) и (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/3a$ (б) в полимеризации пропилена. $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.1$ моль/л. а: 1, 2 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/4$, $\text{Al} : \text{Zr} = 2600$ (1) и 550 (2); 3 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/4/\text{B}$, $\text{Al} : \text{Zr} = 450$, $\text{B} : \text{Zr} = 4$; $T = 40^\circ\text{C}$; б: 1 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/3a$, $\text{Al} : \text{Zr} = 3000$; 2 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/3a/\text{B}$, $\text{Al} : \text{Zr} = 500$, $\text{B} : \text{Zr} = 4$; $T = 50^\circ\text{C}$.

близким содержанием изотактических пентад (табл. 4, опыты 19, 20 и 13, 14).

Одной из основных задач в области создания высокоэффективных металлоценовых катализаторов является поиск активаторов, которые позволили бы снизить расход алюминийалкилов для активации систем. Известно, что активные в полимеризации катионные металлоценовые комплексы образуются при взаимодействии диметильных производных металлоценов с сильными льюисовскими кислотами, такими как, например, перфторфенилбораты. Для активации гомоген-

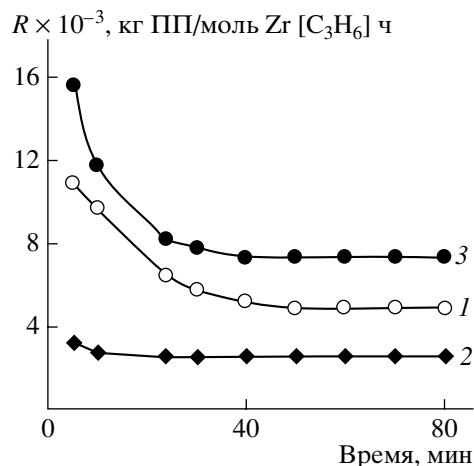


Рис. 12. Влияние $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ на активность иммобилизованного катализатора ММТ- H_2O / $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/5a$ в полимеризации пропилена. 1, 2 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/5a$, $\text{Al} : \text{Zr} = 3700$ (1) и 500 (2); 3 – (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/5a/\text{B}$, $\text{Al} : \text{Zr} = 500$, $\text{B} : \text{Zr} = 4.3$. $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0.2$ моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$.

ных систем на основе дихлоридов металлоценов применяется сочетание боратов с AlR_3 (обычно $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$) для алкилирования металлоцена. Для получения иммобилизованных металлоценовых катализаторов мы использовали алкилалюмоксаны, синтезированные *in situ* на поверхности носителя, в комбинации с боратом $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (рис. 11, 12 и табл. 5) [59]. Это позволило получить высокоактивные в полимеризации иммобилизованные системы и значительно (в 5–30 раз) снизить расход алюминийорганического соединения на стадии формирования каталитических комплексов.

Кинетические кривые полимеризации пропилена с иммобилизованными цирконоценом 4 и гафноценом 3a, активированными (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ и (ММТ- H_2O)/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 + \text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, представлены на рис. 11 и 12. Для всех катализаторов введение бората дает значительное повышение активности при пониженном отношении $\text{Al} : \text{Zr}$ и $\text{Al} : \text{Hf}$ (100–500 вместо 2000–3000). Действие бората также проявляется в стабилизации каталитических комплексов. Полимеризация пропилена в присутствии катализаторов на основе металлоценов 4 и 3a протекает с постоянной скоростью.

В заключение следует отметить, что в данной статье приведен лишь краткий обзор исследований в области нанесенных катализаторов Цигле-

Таблица 5. Влияние $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ на активность иммобилизованных металлоценовых катализаторов ($\text{MMT-H}_2\text{O}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ /металлоцен в полимеризации пропилена и свойства ПП

Опыт, №	Металлоцен	Al : Mt	B : Mt	T, °C	$[\text{C}_3\text{H}_6]$, моль/л	Активность кг ПП/моль Mt $[\text{C}_3\text{H}_6]$ ч	$M_n \times 10^{-3}$	D_{999}/D_{973} , %	[mmmm], %
1	4	2600	—	40	0.1	10800	203.6 (M_w)	90.6	—
2	4	552	—	40	0.1	2070	—	86	—
3	4	450	4	40	0.13	24400	104.7	94	90.6
4	4	552	4	40	0.25	17300	300.0	95	—
5	4	500	4	40	0.32	20500	316.0	96	—
6	4	170	4	40	0.13	10770	169.0 (M_w)	98	—
7	3a	3000	—	50	0.13	1700	41.7	—	64.3
8	3a	500	4	50	0.13	3000	131.0	84	70
9	5a	3700	—	50	0.2	7630	—	—	44.9
10	5a	500	—	50	0.2	2760	—	—	—
11	5a	500	4.3	50	0.2	5200	—	63.3	20.7
12	5a	500	4.6	50	0.97	10400	—	37.5	24.7
13	5a	523	4.6	50	9.6	12000	—	41.6	30.3
14	5a	108	4.9	50	0.13	8350	—	36	—

ра-Натта для полимеризации олефинов, инициированных работами, выполненными ранее под руководством Н.М. Чиркова. В результате этих исследований были разработаны эффективные нанесенные катализаторы на основе хлоридов титана и ванадия на полимерных носителях, позволяющие получать в процессе синтеза ПЭ и ПП в виде сферических гранул, получены данные о механизме формирования и структуре активных центров нанесенных катализаторов Циглера-Натта на полимерных и неорганических носителях. Уже на современном этапе был разработан метод иммобилизации металлоценовых катализаторов, включающий синтез гетерогенизированных на поверхности носителя алкилалюмоксанов реакцией частичного гидролиза AlR_3 водой, содержащейся в носителе, с последующим нанесением металлоцена. Исследование свойств иммобилизованных металлоценовых катализаторов в сравнении со свойствами гомогенных аналогов позволило выявить влияние иммобилизации металлоценов разной структуры на твердой поверхности на активность получаемых катализаторов, структуру и ММ образующихся полимеров. Применение идеи иммобилизации металлоорганических катализаторов для создания полимеризационного метода введения наполнителей в полиолефиновые матрицы привело к разработке ряда новых полимерных композиционных материалов

со специальными свойствами на основе функциональных наполнителей и полиолефинов, в том числе сверхвысокомолекулярного ПЭ. В настоящее время этот метод широко применяется для синтеза полиолефиновых нанокompозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galli G.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 3. P. 396.
2. Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын В.М., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 4. С. 585.
3. Далин М.А., Бакиш-Заде А.А., Сеидов Н.М., Чирков Н.М., Цветкова В.И., Лисицын Д.М., Арутюнов И.А. А. с. 172989 СССР // Б. И. 1965. № 14. С. 77.
4. Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Гаврилов Ю.А., Распопов Л.Н., Новокшорова Л.А., Дьячковский Ф.С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1977. Сб. VI. С. 53.
5. Novokshonova L.A., Kudinova O.I., Ladigina T.A., Krashennnikov V.G., Kovaleva N.Yu. // Polimery. 1995. V. 40. № 9. P. 505.
6. Uvarov B.A., Tsvetkova V.I., Zvyagin O.M., Konov-alov B.P., Uvarova E.A., Ljustgarten E.I., Novokshonova L.A., Kudinova O.I., Maklakova T.A. Pat. 4246134 USA. 1981.

7. Дьячковский Ф.С., Цветкова В.И., Новокшионова Л.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Гаврилов Ю.А., Распопов Л.Н., Уваров Б.А., Звягин О.М., Коновалов В.П. А. с. 682262 СССР // Б. И. 1979. № 32. С. 27.
8. Дьячковский Ф.С., Корнеев Н.Н., Поляков А.В., Заплетняк В.М., Мешкова И.Н., Гершкохен С.Л., Ушакова Т.М., Прокофьева Р.Е. А. с. 740275 СССР. 1978 // Б.И. 1980. № 22. С. 28.
9. Ушакова Т.М., Дубникова И.Л., Мешкова И.Н., Распопов Л.Н., Лелюхина Ю.Л., Гершкохен С.Л., Корнеев Н.Н., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2713.
10. Ковалева Н.Ю., Крашенинников В.Г., Гаврилов Ю.А., Новокшионова Л.А. // Polimery. 1989. № 6–7. Р. 293.
11. Novokshonova L.A., Kovaleva N.Yu., Gavrilov Yu.A., Krasheninnikov V.G., Leipunskii I.O., Zhigach A.N., Larichev M.N., Chebunin M.V. // Polym. Bull. 1997. V. 39. № 1. Р. 59.
12. Новокшионова Л.А., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Ковалева Н.Ю., Ладыгина Т.А., Лысова М.В., Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Кусков М.Л. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 251.
13. Albizzati E., Giannini U., Collina G., Norista L., Resconi L. Polypropylene Handbook / Ed. by E.P. Moore, jr. Yanser Publ., 1996. P. 11.
14. Polypropylene. Past, Present and Future, The Challenge Continues. Milano: Montell Polyolefins, 1998.
15. Аладышев А.М., Исиченко О.П., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
16. Rishina L.A., Vizen E.I., Sosnovskaya L.N., Dyachkovsky F.S. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. P. 1309.
17. Gul'tseva N.M., Ushakova T.M., Aladyshv A.M., Rasporov L.N., Meshkova I.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 6. Р. 639.
18. Гульцева Р.М., Ушакова Т.М., Аладышев А.М., Распопов Л.Н., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1074.
19. Костандов Л.А., Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Новокшионова Л.А., Гаврилов Ю.А., Кудинова О.И., Маклакова Т.А., Акоюн Л.А., Брикенштейн Х.-М.А. // А. с. 763379 СССР // Б. И. 1980. № 34. С. 129.
20. Дьячковский Ф.С., Новокшионова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
21. Новокшионова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
22. Adelman R.L., Howard E.G. Pat. 4 151 126 USA. 1979.
23. Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Grinev V.G., Ladigina T.A., Gultseva N.M., Kudinova O.I., de Boer S. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. № 4. P. 557.
24. Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Гурули Н.Т., Ковалева Н.Ю., Гульцева Н.М., Гринева В.Г., Новокшионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1092.
25. Гринева В.Г., Кудинова О.И., Новокшионова Л.А., Чмутин И.А., Шевченко В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1037.
26. Гринева В.Г., Кудинова О.И., Новокшионова Л.А., Щеголихин А.Н. // Физика и техника высоких давлений. 2003. Т. 13. № 3. С. 117.
27. Ениколопов Н.С., Галашина Н.М., Шевченко В.Г., Недорезова П.М., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Дьячковский Ф.С. // А. с. 1240761 СССР // Б.И. 1986. № 24. С. 80.
28. Галашина Н.М., Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1315.
29. Meshkova I.N., Petrosian A.I., Lalaian V.M., Dubnykova I.L., Tovmasian U.M., Dyachkovsky F.S. // 31 IUPAC Macromolecular Symp. Microsymp. Merseburg, Germany, 1987. V. VI. P. 101.
30. Ениколопов Н.С., Новокшионова Л.А., Кудинова О.И., Гринева В.Г., Крашенинников В.Г. Пат. 2054011 Россия. 1990.
31. Мешкова И.Н., Никашина В.А., Гринева В.Г., Ушакова Т.М., Серова И.Б., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Новокшионова Л.А. Пат. 2284857 Россия. 2006.
32. Мешкова И.Н., Никашина В.А., Гринева В.Г., Ковалева Н.Ю., Новокшионова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 9. С. 1755.
33. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga // J. Compos. Mater. 2006. V. 40. № 17. P. 1511.
34. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 11. P. 1539.
35. Ковалева Н.Ю., Бревнов П.Н., Гринева В.Г., Кузнецов С.П., Позднякова И.В., Чвалун С.Н., Синевич Е.А., Новокшионова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1045.

36. *Lomakin S.M., Novokshonova L.A., Brevnov P.N., Shchegolikhin A.N.* // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. № 4. P. 1340.
37. *Галашина Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 273. № 3. С. 622.
38. *Nedorezova P.M., Galashina N.M., Tsvetkova V.I., Sukhova T.A., Saratovskich S.L., Babkina O.N., Dyachkovskii F.S.* // *Eur. Polym. J.* 1996. V. 32. № 9. P. 1161.
39. *Ениколопов Н.С., Дьячковский Ф.С., Мешкова И.Н., Ушакова Т.М.* А. с. 1066193. СССР // Б. И. 1985. № 11. С. 199.
40. *Ushakova T.M., Meshkova I.N., D'yachkovskii F.S.* 31 IUPAC Macromolecular Symp. Microsymp. Merseburg, Germany, 1987. V. VI. P. 100.
41. *Gul'tseva N.M., Ushakova T.M., Krashennnikov V.G., Meshkova I.N., D'yachkovskii F.S.* // *Polimery.* 1989. V. 34. № 6–7. P. 247.
42. *Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980. V. 19. № 5. P. 390.
43. *Metalocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology* / Ed. by J. Scheirs, W. Kaminsky. Berlin: Wiley, 2000. V. 1–2.
44. *Brintzinger H.H., Fisher D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R.M.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. № 11. P. 1143.
45. *Kaminsky W.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
46. *Hlatky G.G.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1347.
47. *Kaminsky W.* // *Кинетика и катализ.* 2006. Т. 47. № 2. С. 223.
48. *Chien J.C.W., He D.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1991. V. 29. № 11. P. 1603.
49. *Soga K., Kaminaka M.* // *Макромол. Chem., Rapid Commun.* 1992. V. 13. № 4. P. 221.
50. *Kaminsky W., Renner F.* // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1993. V. 14. № 4. P. 239.
51. *Tait P.J.T., Abozeid A.L., Paghaleh A.S.* // *Int. Congr. on Metalocene Polymers "Metalloenes'95."* Brussels, 1995. P. 89.
52. *Michelotti M., Arribas G., Bronco S., Altomare A.* // *J. Molec. Catal.* 2000. V. 252. № 2. P. 167.
53. *Meshkova I.N., Ushakova T.M., Ladygina T.A., Kovaleva N.Yu., Novokshonova L.A.* // *Polym. Bull.* 2000. V. 44. № 5–6. P. 461.
54. *Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Kovaleva N.Yu., Ushakova T.M., Brevnov P.N., Krashennnikov V.G., Ladygina T.A., Leipynskii I.O., Zhigach A.N.* // *Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis* / Ed. by M. Terano, T. Shiono. Tokyo: Technology and Education Publ., 2002. P. 162.
55. *Meshkova I.N., Ladygina T.A., Ushakova T.M., Kovaleva N.Yu.* // *Studies in Surface Science and Catalysis* / Ed. by R. Aiello, G. Giordano, F. Testa. Monplier: Elsevier, 2002. P. 691.
56. *Мешкова И.Н., Ладыгина Т.А., Ушакова Т.М., Новокшионова Л.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 8. С. 1310.
57. *Новокшионова Л.А., Ковалева Н.Ю., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Ладыгина Т.А., Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Кусков М.Л.* // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46. № 6. С. 901.
58. *Novokshonova L., Kovaleva N., Meshkova I., Ushakova T., Krashennnikov V., Ladygina T., Leipynskii I., Zhigach A., Kuskov M.* // *Macromolec. Symp.* 2004. V. 213. № 1. P. 147.
59. *Novokshonova L., Ushakova T., Lysova M.V., Kudinova O.I., Krashennnikov V., Lyubimtsev A.L.* // *Macromolec. Symp.* 2007. V. 260. № 1. P. 107.
60. *Ушакова Т.М., Лысова М.В., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Киселева Е.В., Новокшионова Л.А., Любимцев А.Л., Дыбов А.В.* // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48. № 5. С. 725.
61. *Jigatch A.N., Leipynsky I.O., Kuskov M.L., Verzhbitskaya T.M.* // *Rapid Commun.* 1999. V. 13. № 21. P. 2109.
62. *Sinn H.* // *Hamburg Makromoleculares Colloquium.* Hamburg, 1994.
63. *Mason M.R., Smiths J.M., Bott S.G., Barron A.R.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 12. P. 4971.
64. *Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
65. *Resconi L., Piemontesi F., Camurati I., Sudmeijer J., Nifant'ev I., Ivchenko P., Kuz'mina L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 10. P. 2308.
66. *Dietrich U., Yackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskela M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 18. P. 4348.
67. *Kukral J., Lehmus P., Feifel T., Troll C., Rieger B.* // *Organometallics.* 2000. V. 27. № 19. P. 3767.
68. *Razavi A., Bellia V., Baekelmans D., Slavinsky M., Sirol S., Peters L., Thewalt Ulf.* // *Kinetics and catalysis.* 2006. V. 47. № 2. P. 2.

Immobilized Organometallic Catalysts in the Catalytic Polymerization of Olefins

L. A. Novokshonova, I. N. Meshkova, T. M. Ushakova,
O. I. Kudinova, and V. G. Krasheninnikov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: Inov@center.chph.ras.ru*

Abstract—Studies in the field of supported Ziegler–Natta catalysts employed for the polymerization of olefins that were begun by works performed under the guidance of Prof. Chirkov are reviewed in brief. The development of immobilization procedure for metallocene catalysts including the synthesis of alkylaluminumoxanes heterogenized on the support surface via the partial hydrolysis of AlR_3 by water contained in the support and subsequent supporting of a metallocene is described. Research into the properties of immobilized metallocene catalysts in comparison with those of homogeneous analogs makes it possible to reveal how the immobilization of metallocenes of different structures on the solid surface affects the activity of the catalysts and the structure and molecular mass of the polymers. The use of immobilized organometallic catalysts for the polymerization filling of polyolefin matrices aimed at the design of new polymer composites with special characteristics and preparation of polyolefin nanocomposites is considered.

УДК 541.64:547.313.3

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА НА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ¹

© 2008 г. П. М. Недорезова, А. А. Ковальчук, А. М. Аладышев,
А. Н. Клямкина, В. И. Цветкова

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Дан краткий обзор исследований гомо- и сополимеризации пропилена с этиленом и высшими олефинами (бутеном-1, гексеном-1, 4-метилпентеном-1, октеном-1) в среде жидкого пропилена под действием гомогенных металлоценовых катализаторов различного типа. Обсуждаются основные кинетические закономерности процессов и свойства синтезированных полимеров. Описаны оптимальные условия получения с высокой активностью изотактического, синдиотактического, гемизотактического и стереоблочного ПП. Показана перспективность использования комбинированного сокатализатора – полиметилалюмоксана совместно с $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$. При сополимеризации пропилена с этиленом в зависимости от типа используемого катализатора образуются сополимеры с блочным, статистическим или близким к альтернантному распределением звеньев сомономеров в полимерной цепи. Показано, что сополимеризация пропилена с высшими олефинами в массе мономера на высокоактивных стерически затрудненных изоспецифических каталитических системах носит идеальный характер с константами сополимеризации $r_1 \approx r_2 \approx 1$, т.е. состав сополимера при всех соотношениях равен составу мономерной смеси. Проведенные исследования показали перспективность синтеза гомо- и сополимеров пропилена в массе мономера при использовании современных гомогенных катализаторов для высокоэффективного получения как традиционных, так и новых полимерных материалов с уникальным набором физико-механических и теплофизических свойств.

ВВЕДЕНИЕ

В течение долгого времени гомогенные каталитические системы считались малоэффективными для получения стереорегулярных полиолефинов. Так, известные катализаторы на основе циклопентаденильных производных титана Cr_2TiCl_2 , активированные AlMe_2Cl или AlEt_2Cl , проявляют низкую активность при полимеризации этилена и не приводят к образованию высокомолекулярного ПП. Их рассматривали главным образом как удобные объекты для исследования механизма действия металлокомплексных катализаторов [1–3]. В дальнейшем для исследования основных закономерностей полимеризации этилена и пропилена на металлокомплексных ка-

татализаторах были предложены гомогенные каталитические системы на основе ацетилацетонатов титана и ванадия [4, 5]. Обнаружено, что при использовании $\text{Ti}(\text{AcAc})_2\text{Cl}_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ в определенных условиях можно получить с небольшими скоростями ПП со средней степенью изотактичности. На основании анализа результатов сделан вывод об образовании полиядерных соединений титана, активных в полимеризации пропилена [6].

Дальнейшее развитие катализаторов для синтеза ПП на гомогенных системах связано с открытием новых высокоактивных стерически затрудненных стереоспецифических металлоценов на основе комплексов Ti, Zr, Hf, активированных полиметилалюмоксаном или другими активаторами [7–9]. Эти катализаторы вследствие однотипности активных центров обеспечили возможность получения полимеров с узким ММР и однородных по композиционному составу сополимеров. В ряде обзоров достаточно подроб-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32566, 05-03-32872, 06-03-81036 Бел-а).

E-mail: pned@chph.ras.ru (Недорезова Полина Михайловна).

но описаны особенности катализа на металлоценовых системах, наиболее вероятные механизмы протекания процессов полимеризации и свойства образующихся полимеров [10–13].

Установлено, что, меняя структуру металлоцена (МЦ), природу лигандов, тип симметрии стереически затрудненных *анса*-металлоценов, можно получать с различными свойствами изотактический ПП, а также другие стереоизомеры ПП. Ewen сформулировал правило симметрии, устанавливающее взаимосвязь между структурой катализатора-предшественника и микроструктурой ПП, синтезируемого на его основе [14]. Так, с использованием *анса*-металлоценов C_2 -симметрии можно синтезировать изотактический ПП с содержанием пентад *mmmm* до 99%, C_s -симметрии – синдиотактический ПП с содержанием пентад *gtgt* до 98%, C_{2v} -симметрии – атактический ПП, C_1 -симметрии в зависимости от типа лигандов и заместителей в них – гемиизотактический, изотактический или стереоблочный ПП. Принципиальное значение для развития металлоценового катализа имели работы Spaleck с соавторами, которые установили что при использовании рацформ бисинденильных цирконоценов с силилиденным мостом введение алкильных заместителей в положение 2 приводит к резкому росту ММ, а введение ароматических заместителей в положение 4 увеличивает изотактичность ПП и скорость полимеризации пропилена [15].

К настоящему времени синтезировано и исследовано в процессах гомо- и сополимеризации олефинов большое число мостичных и немостичных МЦ на основе ранних переходных металлов (Zr, Ti, Hf), содержащих незамещенные и замещенные циклопентаденильные, инденильные, флуоренильные и другие лиганды. В большинстве работ принят механизм формирования активных центров, основанный на концепции А.Е. Шилова и Ф.С. Дьячковского, включающий стадии алкилирования и ионизации соединения переходного металла с образованием координационно-ненасыщенных положительных ионов, содержащих активную связь металл–углерод [16].

На основе представлений о катионной природе активных центров разработаны также способы активации МЦ с применением боратов, образующих слабо координирующиеся анионы типа

$B(C_6F_5)_4^-$ или $RB(C_6F_5)_3^-$. Близкие к стехиометрическим соотношения алкилметаллоцена и борного активатора в сочетании с $(i-Bu)_3Al$ обеспечивают высокую активность в процессах гомо- и сополимеризации олефинов, сравнимую с активностью каталитических систем на основе MAO.

Для гомогенных МЦ катализаторов в отличие от гетерогенных обнаружено существенное влияние условий полимеризации (температуры, природы растворителя, концентрации мономера) на стерео- и региоструктуру полимеров. Так, повышение концентрации мономера при синтезе изотактического и синдиотактического ПП на металлоценах C_2 - и C_s -симметрии способствует увеличению степени регулярности полимера, а при синтезе стереоблочного ПП на металлоценах C_1 -симметрии приводит к уменьшению регулярности ПП [17, 18].

Полимеры, синтезированные на МЦ катализаторах, по сравнению с полимерами, полученными на традиционных гетерогенных катализаторах, характеризуются более равномерным распределением стерео- и региоошибок, коротко- и длинноцепных разветвлений и сомономерных звеньев в основной полимерной цепи, что открывает новые возможности для получения полиолефинов с улучшенными характеристиками. Использование новых МЦ позволяет повысить выход полимеров в ~10–30 раз по сравнению с промышленными катализаторами Циглера–Натта, а также улучшить механические и теплофизические свойства полимеров, в том числе регулировать ударную прочность, твердость и молекулярно-массовые характеристики материалов. В настоящее время уже осуществляется промышленное получение большого ряда новых материалов с использованием МЦ катализаторов. Ведущие мировые компании – лидеры в области производства полимеров (“Exxon”, “Dow”, “Basell”, “Fina”, DSM, “Mitsui”, “Bayer AG” и другие) – создали технологии производства полимеров с использованием этих катализаторов.

В настоящее время одним из основных и непрерывно развивающихся процессов получения ПП является синтез в массе мономера. Перспективность гомо- и сополимеризации в среде жидкого пропилена показана в 60-х годах в работах

Н.М. Чиркова с сотрудниками [19–21]. Работ по синтезу ПП и сополимеров пропилена в среде жидкого мономера на МЦ катализаторах мало [22, 23]. Известно, что получение полимеров пропилена в массе пропилена на этих катализаторах прежде всего приводит к максимальному выходу и максимально возможной для данного катализатора ММ [24]. Особенность наших работ – исследование основных закономерностей гомо- и сополимеризации пропилена с этиленом или высшими олефинами в среде жидкого пропилена в режиме полного заполнения реактора мономером, что позволяет следить за изменением активности каталитических систем в ходе полимеризации.

Данная работа является обобщением полученных нами результатов по синтезу полимеров пропилена в массе мономера на МЦ катализаторах различного типа. *анса*-металлоцены были синтезированы в МГУ им. М.В. Ломоносова на химическом факультете в лаборатории координационных металлоорганических соединений под руководством Д.А. Леменовского, а немостичные бисинденильные МЦ в ИПХФ (Черноголовка) в лаборатории катализа полимеризационных процессов под руководством Н.М. Бравой.

В работе использовали большой ряд МЦ, в том числе *анса*-металлоцены C_2 -симметрии $рац$ - $XInd_2ZrCl_2$ ($X = Me_2Si, C_2H_4, Me_2C$) (МЦ-1, МЦ-2, МЦ-3 соответственно), $Me_2Si(4-Ph-2-Et-Ind)_2ZrCl_2$ ($рац : мезо = 1 : 2$) (МЦ-4), $рац$ - $Me_2Si(4-Ph-2-Me-Ind)_2ZrCl_2$ (МЦ-5), C_s -симметрии $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ (МЦ-6), C_1 -симметрии $Me_2C(3-MeCpFlu)ZrCl_2$ (МЦ-7), $рац$ - $[1-(9-\eta^5-Flu)-2-(5,6-cyclopenta-2-Me-1-\eta^5-Ind)C_2H_4]MtCl_2$ ($Mt = Zr, Hf$) (МЦ-8 и МЦ-9 соответственно), немостичные металлоцены $(2-Ph-Ind)_2MtCl_2$ ($Mt = Zr, Hf$), $(2-pTol-Ind)_2MtCl_2$ ($Mt = Zr, Hf$), $(2-Ph-Ind)_2ZrMe_2$ (МЦ-10–МЦ-14 соответственно).

Исследовано влияние условий гомо- и сополимеризации пропилена в массе мономера, путей активации на каталитическую активность, молекулярно-массовые характеристики, константы сополимеризации, микроструктуру, теплофизические и механические свойства образующихся полимеров. Разработанные МЦ оказались чрезвычайно эффективными для получения ПП с различной микроструктурой: высококристаллического изотактического, синдиотактического, ге-

миизотактического, эластомерного стереоблочного, двойных и тройных сополимеров [25], а также различных композиционных материалов на их основе [26].

СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА – *изо*-, *синдио*-, ГЕМИЗОТАКТИЧЕСКОГО, СТЕРЕОБЛОЧНОГО НА ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Изотактический ПП

Для синтеза изотактического ПП были использованы МЦ C_2 -симметрии. Как известно, у этих катализаторов два активных места эквивалентны и стереохимическая природа активных центров сохраняется как при прямом внедрении мономера, так и при миграционном росте полимерной цепи. Исследован большой ряд *анса*-металлоценов C_2 -симметрии, отличающихся природой мостика, заместителями в мостике, содержащих незамещенные и замещенные в положении 2 и 4 инденильные лиганды [27–29]. В работе были использованы металлоцены, представляющие собой как чистую *рац*-форму МЦ, так и смеси *рац*- и *мезо*-форм.

При исследовании влияния различных путей формирования каталитических систем на активность и свойства образующегося ПП формирование каталитических систем проводили различными способами.

1. МЦ, растворенный в толуоле, вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, содержащим необходимое количество MAO.

2. МЦ, растворенный в 10%-ном толуольном растворе MAO, вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, содержащим дополнительное количество MAO.

3. МЦ, растворенный в 10%-ном толуольном растворе MAO, вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, содержащим $(i-Bu)_3Al$.

4. МЦ, растворенный в толуоле, вводили в реактор, заполненный жидким пропиленом, содержащим $(i-Bu)_3Al$. После этого вводили $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ при соотношении $B : Zr = 1.2$.

Формирование каталитических систем по способам 3 и 4 обеспечивает возможность значительного уменьшения (способ 3) или полного исклю-

Таблица 1. Полимеризация пропилена в массе на МЦ катализаторах различного типа, активированных MAO

МЦ	ПП	Температура синтеза, °С	Активность, кг ПП/ммоль Мт (Zr, Hf) ч	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_{пл}, °C$	D_{998}/D_{973}	mmmm, %	ггг, %
МЦ-1	Изотактический	50	130	58	2.1	144	0.90	83	2
МЦ-2	»	50	75	37	1.7	141	0.84	–	–
МЦ-3	»	50	136	63	3.0	134	0.80	–	–
МЦ-4	»	60	427	690	2.9	163	0.95	97	0.1
МЦ-5	»	60	485	770	2.2	162	0.98	98	0.1
МЦ-6	Синдиотактический	60	120	465	3.2	138	–	0.3	83.5
МЦ-7	Гемиизотактический	60	21	52	2.0	–	–	16	19.5
МЦ-8	Стереоблок	50	25	146	1.9	123	0.33	34	3.4
МЦ-9	»	50	6	177	1.8	80	0.42	40	2.2
МЦ-10	»	30	3.7	145	3	150	0.30	32	2.2
МЦ-11	»	30	1.7	190	2.8	–	0.15	12	3.2
МЦ-12	»	30	2.3	360	4.5	151	0.41	36	2.4
МЦ-13	»	30	0.5	60	2.1	–	0.15	–	–
МЦ-14	»	30	1.8	230	2.8	–	0.26	28	2.3

Примечание. Параметры стереорегулярности ПП определяли из соотношения интенсивности полос поглощения D_{998}/D_{973} (макротактичность), характеризующего долю пропилен в изотактических последовательностях длиной 11–13 единиц, согласно работе Kissin Yu.V. *Isospecific Polymerization of Olefins*. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.

чения дорогостоящего MAO (способ 4). Показано, что условия формирования влияют на активность катализатора, характер кинетических кривых и на свойства синтезированного ПП. Максимальный выход наблюдался при использовании способа 1. При применении способов 3 и 4 максимальная активность была в начальный период, после чего происходила дезактивация, особенно резкая при формировании по способу 4 [30]. Интересно отметить, что системы на основе МЦ с замещенными бисинденильными лигандами (МЦ-4 и МЦ-5) практически не активны при полимеризации в массе пропилен при формировании комплексов по способу 3. Однако при полимеризации в среде толуола или гептана каталитическая система на основе МЦ-5 при таком же способе формирования проявляет высокую активность [31]. Разницу в поведении каталитических систем в различных средах можно объяснить разной природой активных центров, образующихся при их формировании в среде растворителя или жидкого пропилен.

Показано, что активность и стереоспецифичность синтезированного изотактического ПП за-

висят от условий предварительной активации исходного МЦ. Так, при увеличении соотношения Al : Zr (МЦ-4, МЦ-5) на этой стадии от 200 до 2000 активность возрастает почти в 3 раза и степень макротактичности полимера изменяется от 94 до 98%. Полученные данные можно объяснить различной структурой комплексов, образующихся при разных соотношениях Al : Zr [32].

С использованием ряда *ansa*-металлоценов синтезирован изотактический ПП с $T_{пл}$ между 140 и 165°C, узким ММР (2–3), характеризующийся низким содержанием фракции, растворимой в *n*-гептане при комнатной температуре (меньше 0.5%). Соответствующие данные представлены в табл. 1. Формирование каталитических комплексов проводили по способу 1.

Как видно из табл. 1, при использовании МЦ-4 и МЦ-5 с замещенными бисинденильными лигандами получен высокомолекулярный изотактический ПП с $T_{пл} = 162–163°C$. Активность системы на основе $Me_2Si(4-Ph-2-Et-Ind)_2ZrCl_2$ (*рац* : *мезо* = 1 : 2)–МЦ-4, сформированной в оптимальных условиях, мало отличается от активности системы на основе *рац*- $Me_2Si(4-Ph-2-Me-Ind)_2ZrCl_2$ –

Таблица 2. Теплофизические и деформационно-прочностные характеристики изотактического ПП, синтезированного на МЦ-4/МАО, МЦ-5/МАО и титан-магниево катализаторе (температура полимеризации 60°C, скорость растяжения 50 мм/мин)

Каталитическая система	D_{998}/D_{973}	Степень кристалличности, %	$T_{пл}$, °C	E , МПа	σ_T , МПа	ϵ_T , %	σ_p , МПа	ϵ_p , %
МЦ-4/МАО	0.95	55	162	1830	35.6	8.0	39.6	530
МЦ-5/МАО	0.98	65	161	1800	38.8	8.1	26.7	130
(Ti/Mg · D ₁) + Et ₃ Al + D ₂	0.96	48	163	1550	37.3	8.3	34.0	500

Примечание. Здесь и в табл. 3 в качестве доноров D₁ и D₂ – дибутилфталат и силан соответственно.

МЦ-5. Таким образом, было показано, что использование МЦ, представляющих собой смесь *рац*- и *мезо*-форм, позволяет с очень высокими скоростями синтезировать высокомолекулярный изотактический ПП и тем самым исключить стадию выделения чистого *рац*-изомера при синтезе катализатора.

Понижение температуры полимеризации приводит к увеличению ММ изотактического ПП. При изменении температуры полимеризации от 80 до 10°C на МЦ-5/МАО был получен изотактический ПП с $M_w = (4 \times 10^5) - (3 \times 10^6)$. Влияние температуры полимеризации на ММ “металлоценового” полимера, в отличие от ПП, синтезированного на гетерогенных катализаторах, обычно объясняется большей подвижностью лигандов в гомогенных системах и значительным ускорением реакций ограничения роста цепи при более высоких температурах. Для систем на основе МЦ C₂-симметрии наблюдается рост изотактичности ПП при увеличении концентрации мономера. Такие эффекты не характерны для изоспецифических титан-магневых катализаторов.

Исследована возможность регулирования ММ изотактического ПП путем варьирования концентрации водорода. Показано, что чувствительность МЦ систем к водороду намного выше, чем для титан-магневых катализаторов. При одной и той же концентрации водорода ММ полимера, полученного на МЦ, уменьшается более резко, чем для ПП, синтезированного на титановом катализаторе. При этом при одной и той же ММ показатель текучести расплава “металлоценового” полимера значительно выше, чем “титанового” ПП.

В табл. 2 приведены физико-механические характеристики изотактического ПП, синтезиро-

ванного на замещенных МЦ, и для сравнения аналогичные данные для изотактического ПП, полученного на промышленном титан-магниево катализаторе. При использовании МЦ синтезирован высокомолекулярный изотактический ПП с $T_{пл}$, типичной для изотактического ПП, полученного с использованием гетерогенного титан-магниево катализатора. МЦ с однородными активными центрами обеспечивают синтез ПП с узким ММР и однородным распределением дефектов в полимерных цепях. Однородность полимерных цепей приводит к более высокой кристалличности и жесткости ($E = 1700 - 2000$ МПа), меньшей эластичности полимера. Увеличение доли аморфной фазы в изотактическом ПП, синтезированном на МЦ, представляющем собой смесь *рац*- и *мезо*-изомеров, обеспечивает синтез полимера, сочетающего высокий модуль упругости с высокой эластичностью.

Особенности морфологии ПП, синтезированного на МЦ, должны привести к различной газопроницаемости полимеров. Показано, что изотактический ПП обладает пониженной газопроницаемостью и повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции [33]. Известно, что процесс окисления протекает преимущественно в аморфной фазе полимеров. Так как “металлоценовый” изотактический ПП обладает более однородным строением кристаллических областей и, как следствие этого, более однородной структурой межкристаллических проходных цепей, его аморфная фаза менее доступна для протекания реакций окисления, поэтому образцы ПП, полученные на гомогенных МЦ и гетерогенных титановых катализаторах, отличаются по устойчивости к действию кислорода воздуха.

“Металлоценовый” ПП характеризуется низким содержанием примесей, в частности хлора, и

Таблица 3. Кинетические параметры процесса полимеризации пропилена в массе мономера

Катализатор	ПП	k_p/k_o^M	k_p/k_o^H	k_o^H/k_o^M	$E_{эф},$ кДж/моль	$(E_p - E_o^M),$ кДж/моль
МЦ-1/МАО	Изотактический ПП	480	62	7.8	32.7	-13.1
МЦ-4/МАО	»	4350	3	1450	42.2	-35.5
МЦ-6/МАО	Синдиотактический ПП	3450	7.5	460	44.3	-12.5
(Ti/Mg · Д ₁) + Et ₃ Al + Д ₂	Изотактический ПП	8000	21	385	4.2	-

может быть использован в качестве упаковочного материала в пищевой промышленности.

Синдиотактический ПП

Одной из наиболее интересных особенностей МЦ систем является возможность высокоэффективного синтеза синдиотактического ПП. Современные *анса*-металлоцены C_s -симметрии позволяют получать синдиотактический ПП с большим выходом (до 10^5 кг/(моль Zr ч)) и высокой степенью синдиотактичности (до 99%) [34, 35]. Активные центры, образующиеся при использовании МЦ C_s -симметрии, содержат два неэквивалентных координационных места, доступных для миграционной полимеризации олефинов.

Нами подробно изучена полимеризация пропилена в массе мономера на МЦ C_s -симметрии $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ [27, 36]. Исследованы пути активации синдиоспецифического катализатора. Показано, что формирование каталитической системы $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ в среде жидкого пропилена при низкой температуре (10°C) или в присутствии $(i-Bu)_3Al$ приводит к образованию наиболее однородных активных центров и получению полимера с ММР, равным двум. Рассмотрена возможность регулирования ММ полимера с использованием водорода.

Синтезированный синдиотактический ПП характеризуется следующими свойствами: $T_{пл} = 130-150^\circ C$, напряжение при пределе текучести $\sigma_T = 19-21$ МПа, модуль упругости при разрыве $E = 700-900$ МПа, удлинение при разрыве $\epsilon_p = 100-400\%$, ударная прочность с надрезом $60-625$ Дж/м при $M = (1.5-5.0) \times 10^5$ соответственно. Особенностью синдиотактического ПП является низкая скорость кристаллизации.

Материалы на основе синдиотактического ПП наряду с повышенной ударной прочностью и эла-

стичностью характеризуется высокой прозрачностью и повышенной устойчивостью к γ -облучению, что определяет перспективность использования синдиотактического ПП при изготовлении изделий медицинского назначения.

Для исследованных нами каталитических систем проведен анализ данных о влиянии температуры полимеризации и концентрации водорода на активность и молекулярно-массовые характеристики изотактического ПП и синдиотактического ПП. Были рассчитаны (табл. 3) значения эффективной энергии активации, разница между энергией активации реакций роста и ограничения полимерной цепи на мономере ($\Delta E = E_p - E_o^M$) и соотношения констант k_p/k_o^M , k_p/k_o^H и k_o^H/k_o^M по уравнению

$$1/P_n = k_o^M/k_p + k_o^{Zr}/k_p C_M + k_o^H C_H/k_p C_M.$$

Для сравнения в этой же таблице представлены аналогичные данные для полимеризации пропилена в массе мономера на титан-магниево катализаторе [37]. Как видно, величина ΔE для системы, в которой был использован МЦ с замещенными инденильными лигандами (МЦ-4/МАО) составляет 35.5 кДж/моль, что значительно выше аналогичного значения (13.1 кДж/моль), полученного для системы МЦ-1/МАО, в которой был использован МЦ с незамещенными инденильными лигандами. Более высокое значение ΔE соответствует более высокой ММ изотактического ПП, синтезированного на системе МЦ-4/МАО.

Видно, что значения отношения констант скорости роста и передачи на водород для высокоактивных МЦ систем (МЦ-4/МАО и МЦ-6/МАО) достаточно низкие (3.0-7.5), в то время как для титан-магниево каталитической системы это отношение около 20. Приведенные данные соответствуют более эффективному влиянию водорода

на молекулярную массу ПП, синтезированного на МЦ катализаторах.

Гемиизотактический ПП

Впервые возможность получения гемиизотактического ПП появилась только с разработкой МЦ C_1 -симметрии. В полимерную цепь этого ПП в изотактические последовательности входит каждый четный (или нечетный) асимметрический атом углерода, а нечетные (или четные) атомы углерода имеют произвольную конфигурацию.

При использовании МЦ-7/МАО определены условия получения в массе пропилена полимера со структурой, близкой к идеальной структуре гемиизотактического ПП, в которой соблюдается следующее соотношение метильных пентад (данные ЯМР ^{13}C спектроскопии): $mmmm : mmmr : rmmr : mmrr : mrrm : rrrr : rrrm : mrrm = 3 : 2 : 1 : 4 : 0 : 0 : 3 : 2 : 1$ [27].

Гемиизотактический ПП представляет собой аморфный материал. Исследованы термодинамические характеристики этого полимера [38]. Показано, что при введении 50–100 мг гемиизотактического ПП на 1 л нефти температура застывания снижается с +16 до $-4^{\circ}C$, т.е. такой полимер можно использовать в качестве депрессорной присадки к нефтям.

На основе данных об активности исследованных МЦ каталитических систем в гомополимеризации пропилена в массе и о молекулярно-массовых характеристиках полученных полимеров можно рассчитать время роста полимерной цепи, время внедрения одной молекулы пропилена и количество полимерных молекул на молекулу МЦ. Если предположить, что практически все молекулы МЦ активны [39], то при исследованных нами условиях одна молекула МЦ производит 500–10000 молекул ПП в час, время роста молекулы ПП составляет 1–6 с, а время внедрения одного мономерного звена – менее 10^{-3} – 10^{-4} с.

Стереоблочный эластомерный ПП

МЦ каталитические системы открывают такие новые возможности для селективного получения стереоблочного ПП, обладающего эластомерными свойствами. Эластомерные материалы

характеризуются способностью быстро растягиваться и сокращаться, проявлять в растянутом состоянии высокую прочность и высокий модуль упругости и возвращаться к исходным размерам при снятии нагрузки. Свойства таких материалов определяются образованием в них химических или физических сеток. Уникальные свойства эластомерного ПП, получаемого на МЦ катализаторах, определяются наноразмерными кристаллитами, формирующими полимерную сетку.

Интерес к эластомерному стереоблочному ПП связан с возможностью синтеза термопластичного материала в одном реакторе с использованием одного мономера, что имеет очевидные преимущества по сравнению с процессами, требующими применения по крайней мере двух мономеров. Существует несколько типов гомогенных МЦ каталитических систем, эффективных в синтезе эластомерного ПП. Основные типы каталитических систем для получения эластомерного ПП следующие: *анса*-металлоцены C_1 -симметрии; бисинденильные 2-арилзамещенные МЦ “осциллирующего” типа; “гибридные” металлоценовые системы, в которых используются несколько типов МЦ одновременно. В настоящее время широко развиваются работы по синтезу эластомерного ПП на гомогенных пост-металлоценовых каталитических системах [40, 41].

Большой цикл работ проделан по использованию немостичных бисинденильных цирконоценов с фенильным заместителем в 2-положении в комбинации с МАО для синтеза эластомерного ПП (“осциллирующие” катализаторы) [42–44]. Рентгеноструктурное исследование показало, что комплексы такого типа существуют в виде двух изомеров вращения относительно связи металл–*ганто*-связанный лиганд. В ходе роста полимерной цепи происходит многократная изомеризация комплекса из изоспецифической *рац*-формы в аспецифическую *мезо*-форму. Внедрение пропилена за время существования *рац*-формы активного центра приводит к образованию изотактической последовательности, а внедрение пропилена на *мезо*-форме активного центра – к образованию атактического блока. Таким образом, полимерная цепь, растущая на “осциллирующем” активном центре, имеет стереоблочное строение. При этом длина изотактических последовательностей невелика, и стереоблочный ПП, полученный на МЦ такого типа, обладает низкой степе-

Таблица 4. Влияние условий полимеризации пропилена и природы активаторов на выход и свойства ПП, полученного с использованием МЦ-8, активированного комбинированным сокатализатором MAO + (*i*-Bu)₃Al (температура полимеризации 50°C, объем реактора 0,4 л)

МЦ × 10 ⁶ , моли	Мольное соотношение		Время опыта, мин	Выход, г	Активность, $\frac{\text{кг ПП}}{\text{ммоль Zr ч}}$	D_{998}/D_{973}	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
	$\frac{\text{Al(MAO)}}{\text{Zr}}$	$\frac{\text{Al}(i\text{-Bu}_3\text{Al})}{\text{Zr}}$						
0.74	4640	–	60	20	23	0.24	126	2.2
1.53	300	1050	60	40	27	0.25	235	3.2
1.27	300	750	60	36	28	0.22	240	2.8
2.5	300	220	40	50	30	0.36	200	3.3

нию кристалличности. Регулярность ПП, синтезированного на МЦ “осциллирующего” типа, определяется соотношением скоростей роста и изомеризации, поэтому повышение концентрации мономера приводит к увеличению регулярности ПП. Изотактические последовательности выполняют функцию физических сшивок между макромолекулами под действием нагрузки. В табл. 1 представлены значения активности и некоторые свойства ПП, синтезированного на катализаторах данного типа (МЦ-10–МЦ-14). Как следует из таблицы, комплексы на основе Zr (МЦ-10, МЦ-12) несколько более активные, чем на основе Hf (МЦ-11, МЦ-13). Обычно это объясняется более высокой энергией связи Hf–C по сравнению со связью Zr–C, что затрудняет координацию и внедрение мономера. Разработаны оптимальные условия получения материала с хорошими эластомерными свойствами [45, 46]. Показано, что деформационно-прочностные свойства определяются рядом характеристик: величиной ММ, степенью кристалличности и стереорегулярностью полученного полимера. Как показали гистерезис-тесты, после растяжения на 300% и снятия нагрузки остаточная деформация образцов ПП составляет 30–70%. Для “осциллирующего” катализатора на основе 2-PhInd₂ZrMe₂ была обнаружена возможность активации в присутствии только (*i*-Bu)₃Al. Сделан вывод, что для некоторых комплексов определенной структуры функцию MAO как слабо координирующего противоиона выполняет (*i*-Bu)₃Al [47, 48].

Перспективными катализаторами для синтеза эластомерного ПП являются *анса*-металлоцены C₁-симметрии, содержащие смешанные циклопентадиенильные, инденильные и флуоренильные лиганды [49–52]. Особенность асимметрич-

ных *анса*-металлоценов – наличие двух неравноценных мест различной стереоспецифичности в активном центре, доступных для координации мономера и роста полимерной цепи. ПП, синтезированный на МЦ такого типа, представляет собой изотактическую макромолекулу, разделенную на короткие непрерывные изотактические сегменты с регулярно возникающими ошибками.

В нашей работе были использованы *анса*-металлоцены C₁-симметрии, содержащие заместители в положении 5, 6 инденильного кольца. Были исследованы основные закономерности полимеризации пропилена в массе в присутствии синтезированных по оригинальным методикам металлокомплексов МЦ-8 и МЦ-9, активированных MAO или смесью MAO и (*i*-Bu)₃Al [53]. В отличие от МЦ C₂- и C_s-симметрии повышение температуры реакции приводит к росту стереорегулярности и кристалличности ПП на МЦ такого типа, а повышение концентрации мономера увеличивает вероятность внедрения мономера на неселективной координационной вакансии, что приводит к снижению изотактичности ПП. Показано, что использование (*i*-Bu)₃Al в сочетании с MAO позволяет снизить концентрацию алюминийорганического соединения до 0.26 г/л (табл. 4). Видно, что в присутствии (*i*-Bu)₃Al молекулярная масса ПП увеличивается, что указывает на участие алюминийорганических соединений в реакциях ограничения роста полимерной цепи.

Образцы, сочетающие высокую ММ и умеренную изотактичность, проявляют высокие эластомерные и прочностные свойства. В табл. 5 представлены некоторые физико-механические характеристики ПП, синтезированного на исследованном нами МЦ-8 C₁-симметрии. Видно,

Таблица 5. Деформационно-прочностные характеристики полимеров, синтезированных в среде жидкого пропилена на МЦ-8/MAO и МЦ-10/MAO

МЦ	$T_{пл}$, °C	D_{998}/D_{973}	Степень кристалличности, %	E , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	ϵ_{300} , %
МЦ-8	30	0.25	0	3.4	>1.4	>1750	19
	50	0.33	12.3	21.6	9.1	880	43
	50*	0.22	7.0	7.2	8.1	1000	10.8
	70	0.58	37.5	324	19.1	740	62
МЦ-10	30	0.26	5.6	9.2	4.8	880	68

* Активация МЦ-8 комбинированным сокатализатором (MAO + триизобутилалюминий) по способу 3.

что эластомерные свойства ПП улучшаются при понижении температуры полимеризации. Более стереорегулярные образцы ПП с высокой степенью кристалличности характеризуются большей прочностью, модулем упругости и остаточным удлинением. Хорошими эластомерными свойствами обладают также образцы ПП, полученные при активации $(i-Bu)_3Al$, остаточная деформация после растяжения на 300% составляет всего 10.8%.

Для сравнения в табл. 5 приведены также свойства эластомерного ПП, синтезированного на “осциллирующем” катализаторе МЦ-10. Более высокое остаточное удлинение ПП при низких значениях стереорегулярности и степени кристалличности можно объяснить тем, что в этом случае изотактические блоки в полимерной цепи обладают более регулярным строением. Полимеры, синтезированные на “осциллирующих” катализаторах (МЦ-10–МЦ-14), имеют более высокую $T_{пл}$ и кристаллизуются в α -модификацию, в то время как в полимерах, полученных на МЦ-8 и МЦ-9, наблюдаются низкие $T_{пл}$ и кристаллизация в виде γ -модификации ПП.

Таблица 6. Константы сополимеризации пропилена с этиленом в массе пропилена для МЦ катализаторов различного типа

Каталитическая система	r_1	r_2	$r_1 r_2$
МЦ-1/MAO	4.3	0.22	0.95
МЦ-4/MAO	3.5	0.34	1.6
МЦ-5/MAO	1.9	1.1	2.1
МЦ-8/MAO	5.7	0.03	0.2
МЦ-9/MAO	3.1	0.1	0.3

Таким образом, направленно регулируя условия полимеризации пропилена и природу МЦ, можно получать материалы с очень широким диапазоном свойств – от кристаллического жесткого термопластика до аморфного эластомера.

Этилен-пропиленовые сополимеры

Для расширения области использования ПП желательным является регулирование теплофизических характеристик, повышение его гибкости и прозрачности. Сополимеризация ПП с различными олефинами обеспечивает низкие температуры плавления и стеклования полимера, позволяет регулировать морфологию полимера.

Меняя состав и структуру МЦ, можно регулировать константы сополимеризации и получать сополимеры с различным распределением мономерных звеньев в полимерной цепи [54, 55]. В табл. 6 представлены значения констант сополимеризации для ряда исследованных нами каталитических систем. Видно, что использование стерически затрудненных МЦ C_2 -симметрии приводит к синтезу блочных сополимеров [56], МЦ с незамещенными лигандами – статистических сополимеров [57], а на МЦ C_1 -симметрии образуются сополимеры, для которых характерна тенденция к альтернатному распределению звеньев [58]. Все сополимеры характеризуются узким ММР и однородностью по композиционному составу. При сополимеризации пропилена с этиленом на системах МЦ-4/MAO, МЦ-5/MAO, МЦ-8/MAO молекулярная масса сополимера уменьшается по сравнению с ММ гомополимера, на системе МЦ-9/MAO практически не меняется, а при использовании системы МЦ-1/MAO увеличивается.

Характер распределения сомономерных звеньев в полимерной цепи оказывает большое влияние на теплофизические и физико-механические характеристики материала. Включение звеньев второго мономера в макроцепь ПП приводит к значительному снижению степени кристалличности и температуры плавления сополимера, что обусловлено уменьшением длины и стереорегулярности кристаллизующихся последовательностей пропиленовых звеньев. При этом для сополимеров, синтезированных на МЦ, это влияние более эффективно по сравнению с сополимерами, полученными на гетерогенных титан-магние-вых катализаторах [59]. При введении этилена заметно увеличивается эластичность сополимеров.

В отличие от сополимеров, образующихся при использовании титан-магневых катализаторов, сополимеры, полученные на МЦ катализаторах, характеризуются меньшим количеством растворимых фракций и не содержат низкомолекулярных фракций, обогащенных сомономером.

Сополимеры пропилена с высшими α -олефинами

При использовании МЦ катализаторов различие в реакционной способности этилена, пропилена, высших α -олефинов, ряда других мономеров значительно меньше, чем для титановых и ванадиевых каталитических систем. Это дает возможность получать новые типы сополимеров, которые было невозможно получить ранее. Нами исследована сополимеризация пропилена с бутеном-1, гексеном-1, 4-метилпентеном-1 и октеном-1 в среде жидкого пропилена в присутствии высокоактивных *ansa*-металлоценов C_2 -симметрии МЦ-5 и C_s -симметрии МЦ-6, активированных MAO [60, 61]. Были получены сополимеры в широком диапазоне составов, определены основные закономерности влияния сомономера на скорость реакции сополимеризации, микроструктуру и свойства синтезированных сополимеров.

Из данных спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C найдены значения констант сополимеризации пропилена с исследованными α -олефинами. Обнаружено, что при сополимеризации на металлоцене C_2 -симметрии (МЦ-5), в отличие от металлоцена C_s -симметрии (МЦ-6), для всех сомономеров $r_1 \approx r_2 \approx 1$. На рис. 1 представлена зависимость состава сополимеров пропилен-гексен-1, 4-метилпен-

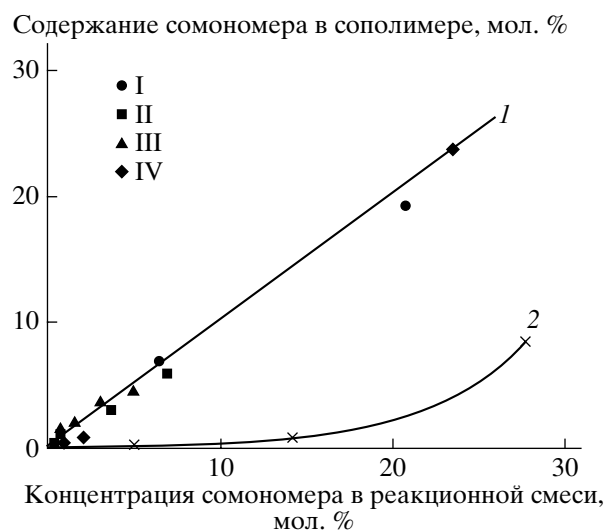


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава сомономерной смеси при проведении на системе МЦ-5/MAO сополимеризации пропилена с бутеном-1 (I), гексеном-1 (II), 4-метилпентеном-1 (III) и октеном-1 (IV) в массе пропилена (1) и пропилена с гексеном-1 в среде толуола (2) по данным работы [62].

тен-1 и октен-1 от состава мономерной смеси при проведении сополимеризации на системе МЦ-5/MAO в массе пропилена и аналогичные данные при сополимеризации пропилена с гексеном-1 в толуоле по данным работы [62]. Было показано, что при сополимеризации в среде толуола константы сополимеризации r_1 и r_2 равны 3.7 и 0.21 соответственно.

Таким образом, на высокоактивной изоспецифической системе МЦ-5/MAO сополимеризация пропилена с высшими α -олефинами в массе пропилена носит азеотропный (идеальный) характер. Похожие данные были получены при сополимеризации пропилена в массе мономера с бутеном-1 и октеном-1 на системе *rac*- $Me_2Si(2Me-BenzInd)_2ZrCl_2/MAO$ [63]. Разница в значениях констант сополимеризации в массе пропилена и в толуоле, очевидно, связана с различной природой активных центров, образующихся в среде растворителя и жидкого мономера. Можно полагать, что в среде жидкого пропилена мономер участвует в формировании активных центров полимеризации. Идеальный характер сополимеризации пропилена с высшими олефинами является спецификой полимеризации в массе, что важно при промышленной реализации этих процессов.

Модифицирование ПП даже небольшими добавками высших α -олефинов (до 10 мол. %) влияет на регулярность полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики сополимера, его температуру плавления и степень кристалличности и позволяет в широких пределах варьировать баланс между жесткостью и эластичностью полимеров.

Показано, что по сравнению с введением в цепь ПП этилена введение звеньев высшего α -олефина приводит к значительно более резкому изменению свойств сополимера, что проявляется даже при небольших добавках сомономера. Варьируя содержание высшего α -олефина, можно синтезировать широкий спектр материалов – от типичных термопластов до эластомеров, существенно различающихся по своим характеристикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез гомо- и сополимеров пропилена в массе мономера с использованием МЦ катализаторов позволил не только получить с высоким выходом большой ряд разнообразных полимерных материалов, но и выявить ряд характерных особенностей, связанных с влиянием мономера на активные центры и механизм полимеризации.

Проведенные исследования показали перспективность синтеза гомо- и сополимеров пропилена в массе мономера при использовании современных МЦ катализаторов для высокоэффективного получения как традиционных, так и новых полимерных материалов с уникальным набором физико-механических и теплофизических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Breslow D.S., Newburg N.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 18. P. 5072.
2. *Фушман Э.А., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Докл. АН. СССР. 1965. Т. 164. № 5. С. 1085.
3. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
4. *Недорезова П.М., Цветкова В.И., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 762.
5. *Бокарева Н.В., Цветкова В.И., Дьячковский Ф.С.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2707.
6. *Недорезова П.М., Цветкова В.И.* Комплексные металлорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. VIII. Черноголовка, 1980. С. 24.
7. *Brintzinger H.H., Fischer D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R.M.* // Angew. Chem. Int. Engl. 1995. V. 34. № 11. P. 1143.
8. *Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology* / Ed. by J. Scheirs, W. Kaminsky. New York: Wiley, 2000. V. 1–2.
9. *Kaminsky W.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
10. *Hlatky G.G.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1374.
11. *Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
12. *Keii T.* Heterogeneous Kinetics Theory of Ziegler–Natta–Kaminsky Polymerization. Tokyo: Kodansha Springer, 2004.
13. *Цветкова В.И.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
14. *Ewen J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 21. P. 6355.
15. *Spaleck W., Kuber F., Winter A., Rohrmann J., Bochmann B., Antberg M., Dolle V., Paulus E.F.* // Organometallics. 1994. V. 13. № 3. P. 954.
16. *Dyachkovskii F.S., Shilova A.K., Shilov A.E.* // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 3. № 16. P. 2333.
17. *Guerra G., Cavallo L., Moscardi G., Vacatello M., Corradini P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4834.
18. *Rieger B., Jany G., Fawzi R., Steimann M.* // Organometallics. 1994. V. 13. № 2. P. 647.
19. *Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын Д.М., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 1961. Т. 3. № 4. P. 585.
20. *Пирогов О.Н., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 10. С. 1798.
21. *Далин М.А., Бахши-заде А.А., Камбаров Ю.Г., Сеидов Н.М., Чирков Н.М., Цветкова В.И., Лисицын Д.М., Арутюнов И.А.* А. с. 172989 СССР // Б.И. 1965. № 14.
22. *Resconi L., Piemontesi F., Camurati I., Sudmeijer O., Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V., Kuz'mina L.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 10. P. 2308.

23. Kaminsky W., Rabe O., Schauwienold A.M., Schupfner G.U., Hanss J., Kopf J. // *J. Organomet. Chem.* 1995. V. 497. P. 181.
24. Stebling U., Diebold J., Kirsten R., Roll W., Brintzinger H.H. // *Organometallics*. 1994. V. 13. № 3. P. 964.
25. Klyamkina A.N., Aladyshv A.M., Koval' chuk A.A., Galashina N.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I. // *Proc. Int. Olefin Polymerization Conference MOSPOL*. M., 2004. P. 150.
26. Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Щеголихин А.Н., Цветкова В.И., Королев Ю.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 3. С. 426.
27. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 4. С. 595.
28. Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Savinov D.V., Dubnikova I.L., Bravaya N.M., Borzov M.V., Krutko D.P. // *Polimery*. 1997. V. 42. № 10. P. 599.
29. Недорезова П.М., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Векслер Э.Н., Цветкова В.И., Леменовский Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2003. Т. 44. № 3. С. 341.
30. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Оптов В.А., Бруслова Г.П., Леменовский Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2006. Т. 47. № 2. С. 248.
31. Bravaya N.M., Faingold E.E., Sanginov E.A., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Chukanova O.N., Ryabenko A.G., Ushakov E.N. // *Progress in Olefin Polymerization Catalysts and Polyolefin Materials* / Ed. by T. Shiono, K. Nomura, M. Terano. Amsterdam: Elsevier, 2006. P.77.
32. Wieser U., Schaper F., Brintzinger H.H. // *Macromol. Symp.* 2006. V. 236. № 1. P. 63.
33. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Шляпников Ю.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 2004. Т. 46. № 4. С. 744.
34. Razavi A., Peters L., Nafpliotis L. // *J. Mol. Catal. A.* 1997. V. 115. № 7. P. 129.
35. Schwerdtfeger E.D., Miller S.A. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 16. P. 5662.
36. Aladyshv A.M., Tsvetkova V.I., Nedorezova P.M., Optov V.A., Ladygina T.A., Savinov D.V., Borzov M.V., Krutko D.P., Lemenovskii D.A. // *Polimery*. 1997. V. 42. № 10. P. 595.
37. Аладышев А.М., Исиченко О.П., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Гаврилов Ю.А., Дьячковский Ф.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 8. С. 1708.
38. Смирнова Н.Н., Лебедев Б.Ф., Маркин А.В., Быкова Т.А., Недорезова П.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 7. С. 1177.
39. Chien C.W., Wang B.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989. V. 27. № 21. P. 1539.
40. Mitani M., Furuyma R., Mohri J.I., Saito J., Ishii S., Terano H., Kashiwa N., Fujita T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 27. P. 7888.
41. Ришина Л.А., Галашина Н.М., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Булычев Б.М., Белоконь Ю.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 2008. Т. 50. № 2. С. 208.
42. Coates G.W., Waymouth R.M. // *Science*. 1995. V. 267. № 2. P. 217.
43. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 1. С. 49.
44. Bruce M.D., Coates G.W., Hauptman E., Waymouth R.M., Ziller J.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 46. P. 1174.
45. Цветкова В.И., Недорезова П.М., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Дубникова И.Л., Оптов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 3. С. 389.
46. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Бравая Н.М., Савинов Д.В., Оптов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 6. С. 901.
47. Panin A.N., Dzhabieva Z.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Bravaya N.M. // *J. Polym. Sci., Chem.* 2001. V. 39. № 11. P. 1915.
48. Бабкина О.Н., Бравая Н.М., Недорезова П.М., Саратовских С.Л., Цветкова В.И. // *Кинетика и катализ*. 2002. Т. 43. № 3. P. 371.
49. Chien J.C.W., Llinas G.H., Rausch M.D., Lin J., Winter H.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 22. P. 8569.
50. Dietrich U., Hackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskel M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 18. P. 4348.
51. Gautier W.G., Corrigan F.J., Nicholas N.J., Collins S. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 11. P. 3771.
52. Cobzaru C., Hild S., Boger A., Troll C., Rieger B. // *Coordination Chem. Revs.* 2006. V. 250. № 1–2. P. 189.
53. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Новикова Е.С., Оптов В.А., Баранов А.О., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярук Б.Ф., Крутько Д.П., Чу-

- раков А.В., Кузьмина Л.Г., Ховард Дж.А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 41. № 2. С. 392.
54. Galimberti M., Piemontesi F., Baruzzi G., Mascellani N., Camurati I., Fusco O. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 1. P. 202.
55. Fink G., Richter W.J. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Braundrup, E. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999. V. II. P. 329.
56. Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Dubnikova I.L. // *Polimery*. 2001. V. 46. № 6. P. 402.
57. Ковальчук А.А., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Оптов В.А., Шклярчук Б.Ф., Клейнер В.И., Антипов Е.М. // *Пласт. массы*. 2005. № 8. С. 10.
58. Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Оптов В.А., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярчук Б.Ф. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 2. С. 197.
59. Дубникова И.Л., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Задорин А.Н., Корниенко Г. Н. // *Высокомолек. соед. А*. 1995. Т. 37. № 12. С. 2025.
60. Koval'chuk A.A., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Antipov E.M. // *Polym. Bull.* 2006. V. 56. № 2–3. P. 145.
61. Koval'chuk A.A., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Optov V.A., Shklyaruk B.F., Antipov E.M., Kleiner V.I. // *Proc. Blue Sky Conf. on Catalytic Olefin Polymerization*. Italy, Sorrento, 2005.
62. Рушина Л.А., Галашина Д.М., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Баранов А.О., Оптов В.А., Kissin Yu.V. // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т. 46. № 9. С. 1493.
63. Meinecke A., Haubler M., Lehmus P., Pitkanen P., Hakala K., Arnold M. // *Proc. Eur. Polymer Conf. on Stereospecific Polymerization and Stereoregular Polymers EUPOC 2003*. Milano, Italy, 2003. P. 189.

Targeted Synthesis of Homo- and Copolymers of Propylene in Liquid Propylene Initiated by Highly Efficient Homogenous Metallocene Catalysts

P. M. Nedorezova, A. A. Koval'chuk, A. M. Aladyshev,
A. N. Klyamkina, and V. I. Tsvetkova

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: pned@chph.ras.ru*

Abstract—Studies devoted to the homo- and copolymerization of propylene with ethylene and higher olefins (1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-octene) in liquid propylene under the action of homogeneous metallocene catalysts of various types are surveyed in brief. The main kinetic features of the processes and the properties of the polymers are discussed. The optimal conditions for the highly efficient syntheses of isotactic, syndiotactic, hemiisotactic, and stereoblock PPs are described. It is shown that the combined cocatalyst—polymethylaluminumoxane coupled with (*iso*-Bu)₃Al—shows promise for the processes under consideration. Depending on the type of catalyst used, the copolymerization of propylene with ethylene yields copolymers with a block, random, or close to alternating distribution of comonomer units in a polymer chain. The copolymerization of propylene with higher olefins in the monomer bulk initiated by highly active sterically hindered isospecific catalytic systems shows an ideal character, and the reactivity ratios are $r_1 \approx r_2 \approx 1$; that is, the composition of the copolymer is equal to the composition of the monomer mixture at all comonomer ratios. It is demonstrated that the synthesis of homo- and copolymers of propylene in the monomer bulk in the presence of modern homogeneous catalysts is promising for highly efficient production of both traditional and new polymer materials with a unique combination of mechanical and thermal properties.

УДК 541(64+127):542.952

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ – СОВРЕМЕННОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СОЗДАНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С НОВЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

© 2008 г. И. Н. Мешкова, Т. М. Ушакова, Н. М. Гульцева, В. Г. Гринев,
Т. А. Ладыгина, Л. А. Новокшонова

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

В обзоре обобщены экспериментальные данные, полученные при изучении последовательных мультистадийных процессов каталитической полимеризации олефинов. Такие процессы, как последовательная гомо- и сополимеризация этилена и α -олефинов, сополимеризация этилена и циклического мономера с проведением последующих постполимеризационных полимераналогичных превращений озонолизом боковых винилиденовых связей, получение при полимеризационном наполнении многослойных полиолефиновых композиций, позволяют регулировать состав, молекулярно-массовые характеристики, надмолекулярную структуру и свойства полиолефинов. Изучены кинетические особенности процесса последовательной полимеризации олефинов – “мономерный эффект” и отсутствие влияния предварительной стадии полимеризации на состав и молекулярно-массовые характеристики полимерных продуктов, полученных на последующих стадиях. Установлено взаимное влияние компонентов мультифазных полимерных систем на морфологию и физико-механические свойства конечных продуктов.

ВВЕДЕНИЕ

Полиолефины являются одним из основных видов крупнотоннажных синтетических полимерных материалов. Мировые мощности по производству ПЭ в 2004 г. достигли 70 млн. тонн [1], ПП – около 40 млн. тонн [2]. Успехи в производстве полиолефинов, как и появление новых разнообразных материалов на их основе, связаны с модифицированием традиционных полимеров ПЭВП и изотактического ПП, разработкой новых процессов синтеза полиолефинов.

Получение модифицированных полиолефинов в процессе синтеза осуществляют введением малых количеств сомономера в основную ПЭ или ПП-цепь при сополимеризации этилена [3] или пропилена [4] с другими сомономерами; созданием гетерофазных “реакторных” смесей гомополимер–сополимер при проведении последовательных многостадийных процессов гомо- и сополимеризации [5]; введением в структуру полиолефинов полярных групп путем полимераналогичных превращений [6]; введением в поли-

олефиновую матрицу наполнителей методом полимеризационного наполнения [7].

Модифицирование структуры и свойств неразветвленного ПЭ и изотактического ПП было одним из важных направлений исследований, развивавшихся в ИХФ АН СССР под руководством профессора Н.М. Чиркова. Наряду с созданием способа синтеза ПП и этилен-пропиленовых сополимеров в среде жидкого пропилена [8–10] были разработаны кинетические подходы и предложены экспериментальные методы изучения полимеризации и сополимеризации олефинов в условиях стационарного [11–13] и нестационарного [14, 15] действия комплексных металлоорганических катализаторов. На основе этих методов в дальнейшем развивались работы по получению полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств.

В настоящем обзоре рассматриваются основные результаты выполненных в ИХФ РАН работ по модифицированию полиолефинов: синтез морозостойкого изотактического ПП с малыми (менее 10 мас. %) добавками СКЭП в двустадийном последовательном процессе сополимеризации

E-mail: lnov@chph.ras.ru (Мешкова Ирина Николаевна).

этилена и пропилена после гомополимеризации пропилена; создание “реакторных” смесей ПЭ с сополимерами этилена и высших α -олефинов; модифицирование полиолефинов введением в структуру функциональных групп сополимеризацией этилена с циклическим олефином с последующими постполимеризационными полимераналогичными превращениями; получение полимеризационно наполненных полиолефинов с улучшенными физико-механическими свойствами путем регулирования состава и свойств полимерной матрицы при последовательной гомо- и сополимеризации олефинов в присутствии каталитически активированного наполнителя. Представлены результаты исследования различных двустадийных последовательных процессов гомополимеризации этилена и пропилена и сополимеризации этилена с α -олефинами (пропиленом, гексен-1, октен-1, 5-этилиден-2-норборненом) при варьировании порядка осуществления стадий и режима их проведения (в среде инертного растворителя, жидкого мономера и из газовой фазы) на катализаторах разного типа (титанмагниево катализаторе (ТМК), иммобилизованных ванадиевых катализаторах, гомогенных и иммобилизованных цирконоценовых катализаторах). Изучены состав, структура и молекулярно-массовые характеристики полученных полимерных композиций, их морфология и физико-механические свойства.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

При создании новых полимерных материалов на основе модифицированных полиолефинов и мультифазных полимерных смесей непосредственно в процессе многостадийного синтеза важно сопоставить кинетические параметры отдельных стадий полимеризации в различных режимах [16–19]. Трудность в определении этих параметров связана с тем, что вопрос о реальных концентрациях мономеров, с которыми приходится оперировать при расчетах, остается дискуссионным [20].

Так, предполагается, что в ходе полимеризации на поверхности гетерогенного катализатора по мере образования полимера частицы катализатора покрываются сплошной полимерной обо-

лочкой, через которую мономер поступает к активным центрам [21, 22]. Поэтому определение кинетических параметров процессов как газофазной, так и суспензионной гомо- и сополимеризации олефинов необходимо проводить с учетом растворимости мономеров в насцентных полимерах. Данные о величинах констант растворимости олефинов в их полимерных продуктах в широком диапазоне температур в литературе практически отсутствуют.

Ниже приводятся определенные нами температурные зависимости констант растворимости этилена и пропилена в области 20–70°C в насцентных полимерах, синтезированных на титанмагниево катализаторе: ПЭ и изотактическом ПП, находящихся как в сухом порошкообразном, так и в набухшем состоянии в присутствии углеводородного растворителя *n*-гептана. Установлено, что константа Генри $K_H = 20 \times 10^{-3} e^{730/RT}$, $2.5 \times 10^{-3} e^{1700/RT}$, $25 \times 10^{-3} e^{1330/RT}$ и $1.3 \times 10^{-3} e^{3100/RT}$ моль/л атм для систем этилен–ПЭ, этилен–ПП, пропилен–ПЭ и пропилен–ПП соответственно.

С использованием найденных констант растворимости определены величины удельной скорости полимеризации пропилена на ТМК в среде *n*-гептана и жидком пропилене (рис. 1, кривые 1 и 2), а также в двустадийном процессе суспензионной полимеризации пропилена с переходом на газофазную полимеризацию (кривая 3). Кинетические кривые первой стадии полимеризации пропилена в *n*-гептане в двустадийном процессе на рисунке не приведены. В случае суспензионной полимеризации при расчете концентрации мономеров были использованы константы Генри для растворимости пропилена в *n*-гептане, которые близки к константам растворимости C_3H_6 в ПП в присутствии растворителя [23]. Удельную скорость полимеризации пропилена в среде жидкого мономера определяли с учетом концентрации пропилена в реакционной зоне при заданной температуре полимеризации.

На рис. 1 видно, что значения удельных скоростей газофазной полимеризации пропилена, рассчитанные с использованием найденных констант растворимости C_3H_6 в насцентном ПП, совпадают с величинами удельных скоростей суспензионной полимеризации. В то же время применение в расчетах концентрации мономера в объеме реактора

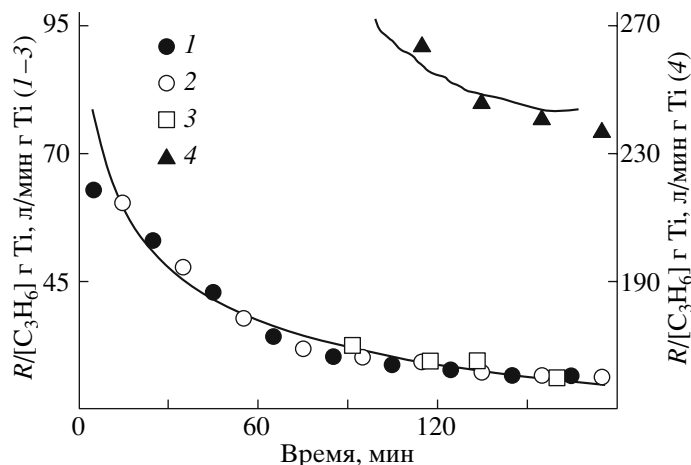


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пропилена на ТМК $\text{MgCl}_2/\text{D}_1/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$. D_1 – смесь дибутилфталата с этилбензоатом, D_2 – фенилтриэтоксисилан. Содержание Ti в ТМК 2.3 мас. %, мольное отношение $\text{AlEt}_3 : \text{Ti} = 320$, $\text{AlEt}_3 : \text{D}_2 = 20$, 70°C , $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 2.5$ атм. 1 – полимеризация пропилена в *n*-гептане ($K_{\Gamma}^{\text{C}_3\text{H}_6} = 0.325$ моль/л атм); 2 – в среде жидкого пропилена ($[\text{C}_3\text{H}_6] = 10.5$ моль/л); 3, 4 – газофазная полимеризация пропилена после предварительной полимеризации пропилена в *n*-гептане: 3 – $K_{\Gamma}^{\text{C}_3\text{H}_6/\text{ПП}} = 0.13$ моль/л атм, 4 – $[\text{C}_3\text{H}_6] = p_{\text{C}_3\text{H}_6}/RT$ моль/л).

$c_m = n/V = p/RT$ приводит к более высоким значениям удельной скорости газофазной полимеризации пропилена (кривая 4).

Наряду с гомополимеризацией пропилена исследовали одностадийную суспензионную сополимеризацию этилена с пропиленом и двухстадийный процесс газофазной сополимеризации после предварительной гомополимеризации этилена или пропилена. Величины констант сополимеризации определяли методом Файнемана–Росса [24].

Состав этилен-пропиленовых сополимеров f устанавливали из ИК-спектров сополимеров [25], методом спектроскопии ЯМР ^{13}C [26] и кинетическим методом [15], который позволяет рассчитать константы относительной реакционной способности сомономеров, не прибегая к анализу продуктов сополимеризации. Этот метод особенно информативен при исследовании сополимеризации указанных сомономеров после предварительной гомополимеризации пропилена или этилена, когда определение состава сополимера затруднено из-за наличия в полимерном продукте ПП или ПЭ. Соотношение концентраций мономеров в реакционной зоне F при суспензионной сополимеризации рассчитывали с учетом констант растворимости мономеров в *n*-гептане, ко-

торые, как уже отмечалось выше, близки к константам растворимости C_2H_4 и C_3H_6 в соответствующих полимерах в присутствии растворителя.

При анализе двухстадийного процесса газофазной сополимеризации после гомополимеризации пропилена или этилена в расчетах F использовали два подхода. Во-первых, величину F находили из состава мономерной смеси в газовой фазе полимеризационной системы $F = p_{\text{C}_3\text{H}_6}/p_{\text{C}_2\text{H}_4}$. В данном случае константа относительной реакционной способности этилена и пропилена имеет аномально низкое значение: $r_1 = 2.26$, $r_2 = 0.55$ (табл. 1). Это означает, что удельные скорости вхождения этилена и пропилена в полимерную цепь должны быть близки между собой, что не типично для полимеризации олефинов с участием катализаторов Циглера–Натта [27, 28].

При расчете F через величины констант растворимости мономеров в ПП и ПЭ было установлено, что константы относительной реакционной способности мономеров r_1 и r_2 ($r_1 = 7.3$, $r_2 = 0.141$) для газофазной сополимеризации, осуществляемой в условиях, когда процесс протекал в кинетической области и не контролировался диффузией мономеров в образующийся полимер, совпадают

Таблица 1. Константы относительной реакционной способности этилена и пропилена в процессах суспензионной и газофазной сополимеризации на ТМК при 70°C

Способ проведения сополимеризации	Метод определения состава сополимера f	Мольное отношение концентраций сомономеров в реакционной зоне F	r_1	r_2
Суспензионная в <i>n</i> -гептане	Кинетический и ИК-спектроскопия	$F = K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}$	7.3 ± 0.2	0.141 ± 0.004
	ЯМР ^{13}C	$F = K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}$	7.8 ± 0.2	–
Газофазная после предварительной полимеризации пропилена	Кинетический	$F = K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПП} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4/ПП} p_{C_2H_4}$	7.3 ± 0.2	0.141 ± 0.004
		$F = p_{C_3H_6} / p_{C_2H_4}$	2.26 ± 0.04	0.55 ± 0.04
Газофазная после предварительной полимеризации этилена	Кинетический	$F = K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПЭ} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4/ПЭ} p_{C_2H_4}$	7.3 ± 0.2	0.141 ± 0.004

с константами суспензионной сополимеризации мономеров, причем $r_1 \gg r_2$ (рис. 2, табл. 1).

Таким образом, предположение о том, что реальная концентрация мономера вблизи активных центров определяется его растворимостью в полимере, покрывающем частицы катализатора, позволило сделать заключение, что на кинетические параметры как гомо-, так и сополимеризации олефинов не влияет способ проведения про-

цесса. Величины удельной скорости полимеризации этилена и пропилена, а также констант сополимеризации этих мономеров, рассчитанные с использованием найденных констант растворимости этилена и пропилена в ПЭ и ПП, одинаковы независимо от того, осуществляется ли синтез полиолефинов в среде растворителя или из газовой фазы [23].

Известен эффект повышения скорости полимеризации в присутствии сомономера (пропилен, бутен, гексен-1, 4-метилпентен-1) при сополимеризации этилена и α -олефинов на гетерогенных и гомогенных комплексных катализаторах [29–33]. В настоящем исследовании при использовании катализаторов различного типа обнаружено увеличение скорости полимеризации этилена после предварительной полимеризации пропилен или сополимеризации этилена с α -олефином относительно скорости одностадийной гомополимеризации этилена (“мономерный эффект”) (рис. 3а, табл. 2) [34].

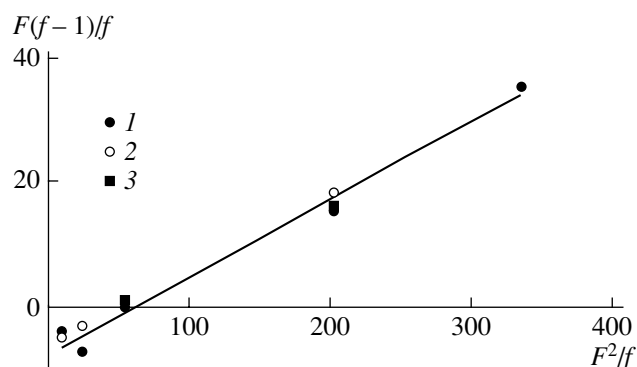


Рис. 2. Зависимость состава этилен-пропиленовых сополимеров f от мольного соотношения мономеров в реакционной зоне F в координатах уравнения Файнемана–Росса. ТМК, 70°C. 1 – сополимеризация в *n*-гептане $F = K_{\Gamma}^{C_3H_6} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4} p_{C_2H_4}$; 2 – газофазная сополимеризация после полимеризации пропилен в *n*-гептане, $F = K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПП} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4/ПП} p_{C_2H_4}$; 3 – газофазная сополимеризация после полимеризации этилена $F = K_{\Gamma}^{C_3H_6/ПЭ} p_{C_3H_6} / K_{\Gamma}^{C_2H_4/ПЭ} p_{C_2H_4}$.

В то же время в двустадийном последовательном процессе гомополимеризации пропилен после этилена удельная скорость полимеризации пропилен снижается (рис. 3б). В двустадийных процессах сополимеризации этилена с пропиленом после предварительной гомополимеризации как пропилен, так и этилена скорость вхождения мономеров в сополимерную цепь (рис. 4), состав образующихся сополимерных продуктов (рис. 2) и соответственно величины констант сополимеризации этилена и пропилен (табл. 1) не зависят

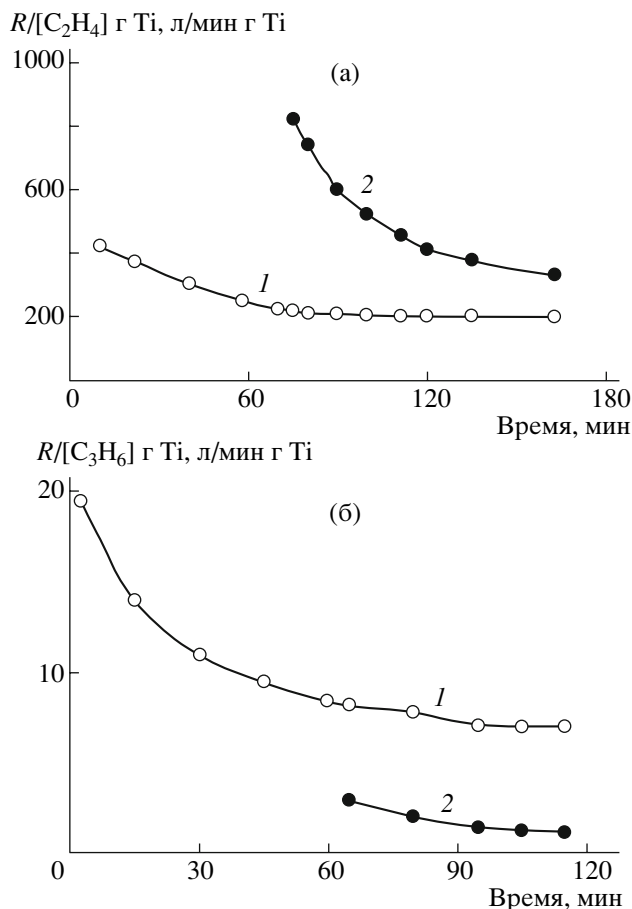


Рис. 3. Кинетические кривые последовательной полимеризации олефинов на ТМК: а – полимеризация этилена (1), полимеризация этилена после полимеризации пропилена (2); б – полимеризация пропилена (1), полимеризация пропилена после полимеризации этилена (2).

от предварительной стадии гомополимеризации этих мономеров. Таким образом, “мономерный эффект” не связан с модифицированием этилено-

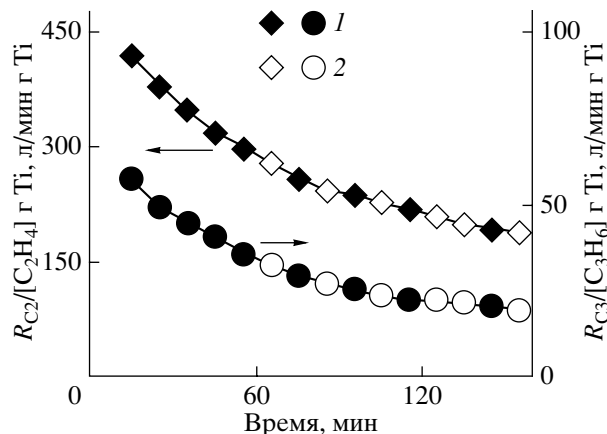


Рис. 4. Изменение удельной скорости вхождения этилена и пропилена в сополимерную цепь во времени. ТМК, 70°С. 1 – сополимеризация этилена и пропилена; 2 – сополимеризация этилена и пропилена после полимеризации пропилена.

вых активных центров (АЦ) под действием пропилена, а, возможно, является следствием увеличения числа АЦ. Как показано ниже, повышение концентрации АЦ после предварительной полимеризации пропилена подтверждается при изучении последовательной гомо- и сополимеризации этилена и пропилена на ТМК методом игибированной полимеризации с СО (время введения СО 50 мин) [35]:

Процесс	$C_2H_4 \rightarrow CO$	$C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow CO$
$\Delta[CO] \times 10^5$, моль	2.9	6.0
$[АЦ]$, моль/моль Тi	0.46	0.75

По нашему мнению, из-за повышенного содержания аморфной фазы в полученном на первой

Таблица 2. “Мономерный эффект” в двустадийных процессах гомо- и сополимеризации олефинов на металлоорганических катализаторах различного типа

Катализатор	Процесс	R_2/R_1
$TiCl_4/MgCl_2/D_1^*-D_2^*-AlEt_3$	$C_3 \rightarrow C_2$	3.0
$(VCl_3/Al_2O_3 \cdot 3H_2O)/Al-i-Bu_3$	$C_2 + C_3 \rightarrow C_2$	3.3
$(AlEt_3/Al_2O_3 \cdot 3H_2O + AlEt_3)/VOCl_3$	$C_2 + C_3 \rightarrow C_2$	2.9
Cp_2ZrCl_2/MAO	$C_3 \rightarrow C_2$	1.5
Cp_2ZrCl_2/MAO	$C_2 \rightarrow C_2 + C_6$	1.1
$Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$	$C_2 \rightarrow C_2 + C_8$	2.9
$Et(Ind)_2ZrCl_2/(ZSM-5(H_2O))/AlMe_3$	$C_3 \rightarrow C_2$	5.3

* Смесь дибутилфталата с этилбензоатом.
** Фенилтриэтоксисилан.

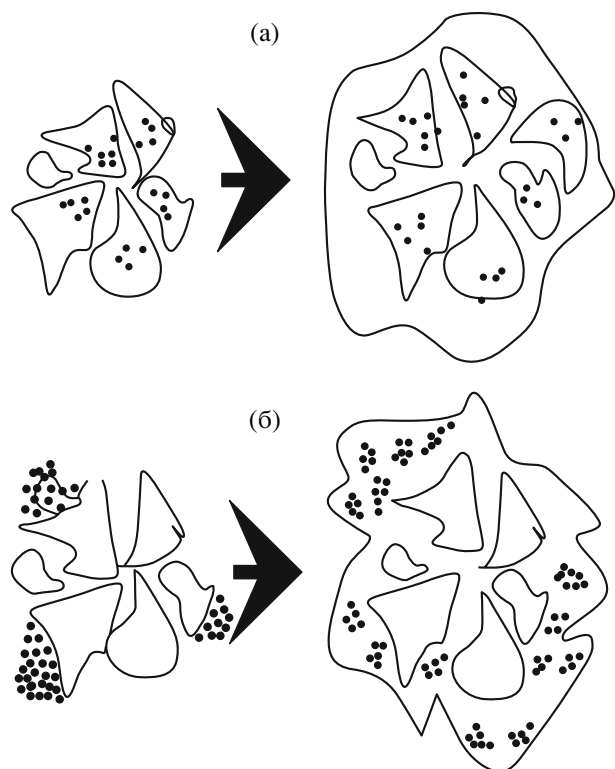


Рис. 5. Схема фрагментации каталитической матрицы для нанесенных ванадиевых катализаторов типа I и II (а), IIIа и IIIб (б).

стадии процесса насцентном ПП поверхность катализатора, доступная для этилена, увеличивается при переходе от полимеризации пропилена к полимеризации этилена. В результате растет число АЦ, принимающих участие в полимеризации этилена. Обратная ситуация наблюдается при полимеризации пропилена после этилена, когда на первой стадии образуется более высококристаллический ПЭ, чем ПП.

Дополнительный вклад в изучение природы “мономерного эффекта” был сделан при исследовании двустадийного процесса сополимеризации этилена и пропилена с последующей гомополимеризацией этилена на иммобилизованных на поверхности носителя ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) катализаторах на основе VCl_4 и VOCl_3 [36]. Были использованы катализаторы трех типов: катализаторы на основе поверхностных соединений ванадия, характеризующиеся наличием ковалентной связи переходного металла с носителем ($\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ [37] (I); закрепленные ванадий-алюмоксановые катализаторы, в которых ванадий входит в состав донорно-акцепторного комплекса

и не имеет ковалентной связи с носителем ($\text{AlEt}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{VOCl}_3$ [37] (II); катализаторы, содержащие дисперсную фазу соединения трехвалентного ванадия на поверхности носителя ($\text{VCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ (IIIа) [38] и ($\text{AlEt}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{AlEt}_3/\text{VOCl}_3$ (IIIб).

Когда при предварительной сополимеризации этилена и пропилена на поверхности закрепленных ванадиевых катализаторов был сформирован сополимер близкого композиционного состава, повышение скорости полимеризации этилена на последующей стадии наблюдали только в присутствии катализаторов IIIа и IIIб.

Для объяснения полученных результатов использовали представления о фрагментации матрицы катализатора под действием образующегося полимерного продукта. Фрагментация катализаторов I и II в основном связана с дроблением самого носителя и не может приводить к активации системы и увеличению числа АЦ (рис. 5а). Для катализаторов IIIа и IIIб, в которых ванадиевый компонент существует в виде дисперсной фазы, фрагментация каталитической матрицы под действием сополимера связана с дроблением фазы ванадиевого компонента и приводит к увеличению их активной поверхности (рис. 5б). К этому же типу катализаторов относится и ТМК.

Таким образом, в последовательных процессах на изученных гетерогенных катализаторах эффект активации полимеризации этилена после полимеризации пропилена или его сополимеризации с этиленом обусловлен увеличением степени использования катализатора, т. е. повышением числа АЦ. Он определяется структурой матрицы катализатора, ее способностью к фрагментации и зависит от морфологии насцентного полимерного продукта.

В случае гомогенных цирконоценовых катализаторов “мономерный эффект” зависит от природы цирконоценового катализатора, агрегатного состояния и количества полимера, образующегося на первой стадии последовательного процесса [39]. Так, в полимеризации этилена после полимеризации пропилена в присутствии гомогенного катализатора $\text{CrZrCl}_2/\text{метилалюмоксан}$ (MAO), когда сначала образуется полностью раствори-

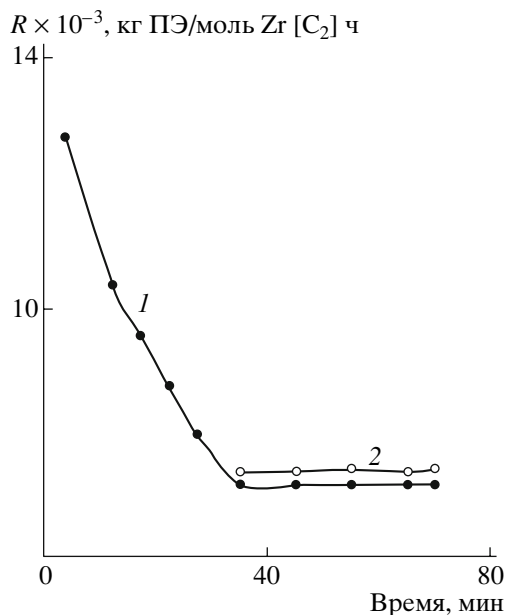


Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации этилена (1) и полимеризации этилена после полимеризации пропилена (2) на гомогенном катализаторе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. 35°C , толуол.

мый в реакционной среде атактический ПП, “мономерный эффект” не имеет места (рис. 6).

Величина “мономерного эффекта” (отношение R_2/R_1 , где R_1 – удельная скорость гомополимеризации этилена к моменту подачи α -олефина в зону реакции, R_2 – начальная удельная скорость вхождения этилена в полимерную цепь на стадии сополимеризации) в условиях гетерофазной полимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с гексен-1 или октен-1 на гомогенных катализаторах на основе CpZrCl_2 и $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, когда на первой стадии образуется твердый ПЭ, зависит не только от природы цирконоцевого катализатора, но и от количества

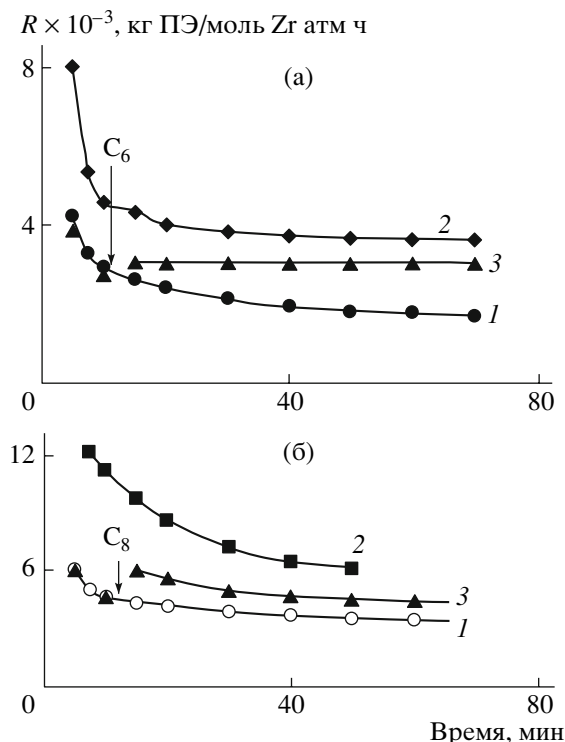


Рис. 7. Изменение во времени удельной скорости гомополимеризации этилена (1), вхождения этилена в сополимерную цепь при одностадийной сополимеризации (2) и последовательной гомо- и сополимеризации (3) с гексен-1 (а) и октен-1 (б) на гомогенных катализаторах $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (а) и $\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (б). $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = 2000$, $[\text{C}_2\text{H}_4] = 3.2 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\alpha\text{-олефин}] = 6.4 \times 10^{-2}$ моль/л, 35°C , толуол. Пояснения в тексте.

преполимера, формирующегося на стадии гомополимеризации этилена (табл. 3; рис. 7, стрелкой указан момент введения сомономера в зону реакции).

Изменение активности металлоценовых катализаторов в рассмотренных последовательных

Таблица 3. “Мономерный эффект” в последовательной гомо- и сополимеризации этилена с α -олефинами на гомогенных цирконоценовых катализаторах ($[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = 2000$, $[\alpha\text{-олефин}] : [\text{C}_2\text{H}_4] = 2$, 35°C)

Катализатор	α -Олефин	$[\text{C}_2\text{H}_4] \times 10^2$, моль/л	Выход ПЭ на стадии гомополимеризации, кг ПЭ/г Zr	R_2/R_1
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	Гексен-1	3.2	2.4	1.1
		3.2	8.3	1.0
$\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	Октен-1	0.39	1.9	1.4
		0.39	13.4	1.3
		0.39	14.9	2.9
		0.39	24.6	2.3

Таблица 4. Влияние предварительной гомополимеризации этилена на состав сополимеров этилен–гексен-1 и этилен–октен-1 ($[Zr] = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, $[Al] : [Zr] = 2000$, 35°C)

Время гомополимеризации C_2H_4 , мин	$[\text{C}_2\text{H}_4]$, моль/л	Начальная концентрация α -олефина, моль/л	Содержание α -олефина в сополимере, мол. %
$\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, сополимеризация с гексеном-1			
0	0.032	0.064	4.4
30	0.032	0.064	4.8
82	0.032	0.064	4.9
0	0.032	0.16	6.7
19	0.032	0.16	7.2
82	0.032	0.16	6.6
$\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, сополимеризация с октенем-1			
0	0.39	0.76	18.5
38	0.39	0.76	19.0
52	0.39	0.76	18.6
90	0.39	0.76	18.2

процессах гомо- и сополимеризации этилена и высших α -олефинов, как и в случае гетерогенных катализаторов, может быть результатом увеличения числа АЦ на стадии сополимеризации из-за образования более аморфного по сравнению с ПЭ сополимера. Другим фактором может быть дезинтеграция агломератов АЦ, капсулированных в твердом ПЭ, сформированном на первой стадии последовательного процесса.

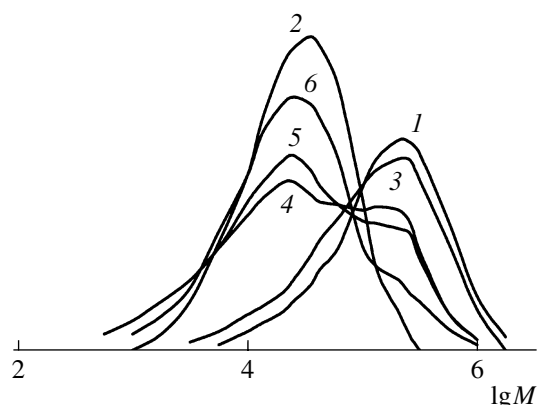


Рис. 8. Кривые молекулярно-массового распределения ПЭВП (1), сополимера этилена с гексеном-1 (2) и реакторных смесей на их основе с содержанием сополимера 15 (3), 30 (4), 50 (5) и 90 мас. % (6).

При изучении состава, структуры и молекулярно-массовых характеристик “реакторных” полиолефиновых смесей и их отдельных компонентов обнаружена важная особенность последовательных процессов гомо- и сополимеризации олефинов. Она выражается в отсутствии влияния первой стадии гомополимеризации на состав полимерных продуктов, образующихся в последующей сополимеризации. Это отмечалось уже при рассмотрении двустадийного процесса гомо- и сополимеризации пропилена и этилена в присутствии ТМК (рис. 2, табл. 1).

В табл. 4 представлены данные по составу сополимеров этилен–гексен-1 и этилен–октен-1 как компонентов реакторных смесей, полученных в двустадийных процессах полимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с указанными сомономерами на катализаторах $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ и $\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Как видно, независимо от времени предварительной гомополимеризации этилена, состав сополимеров, синтезированных в одностадийной сополимеризации и на второй стадии последовательного процесса, одинаков.

С исследованными гомогенными катализаторами образуются полимерные продукты с узким ММР. Согласно данным табл. 5, индекс полидисперсности ПЭ равен 2.5–3.2, а для сополимеров этилена с гексеном-1 и этилена с октенем-1 он составляет 2.1 и 2.3 соответственно. Введение сополимеров в ПЭ приводит к понижению значений M_w и увеличению индекса полидисперсности полимерного продукта. Так, наиболее широкое ММР (8.7 и 7.0) было для реакторных смесей, содержащих 30 и 50 мас. % сополимера этилен–гексен-1. На кривых ММР указанных реакторных смесей присутствуют два пика: в области низких и высоких ММ (рис. 8, кривые 4 и 5). Положение каждого из них совпадает с положением пиков для чистого ПЭ (кривая 1) и чистого сополимера этилен–гексен-1 (кривая 2). Характер кривых ММР, особенно в области низких ММ, позволяет предположить, что предварительная гомополимеризация этилена не влияет и на молекулярно-массовые характеристики сополимера, синтезированного на второй стадии процесса. Полученные данные об отсутствии влияния предварительной стадии на свойства полимерных продуктов, образующихся на последующих стадиях, свидетельствуют о том, что метод последовательной

Таблица 5. Свойства ПЭВП, сополимеров этилен- α -олефин и реакторных смесей ПЭВП-сополимер

Содержание сополимера, мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С		ΔH , Дж/г	Кристалличность ПЭ-части, %	σ_T , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E , ГПа	Показатель текучести расплава, г/10 мин (нагрузка 2,16 кг)
				T_1	T_2							
Сополимер этилен-гексен-1												
0	320	3.2	0.946	133	–	259.7	88	24	46	650	0.7	Не течет
15	262	3.2	0.934	131	116	256.5	87	21	35	640	0.6	Не течет
30	131	8.7	0.933	129	–	218.2	74	18	23	890	0.5	0.01
50	117	7.0	0.931	127	–	221.9	75	16	19	860	0.4	0.1
90	91	4.0	0.929	128	109	229.6	79	12	15	560	0.3	7.6
100	47	2.1	0.912	–	112	–	–	13	18	610	0.3	13.4
Сополимер этилен-октен-1												
0	165	2.5	0.944	131	–	257.0	87	28.2	37	786	0.8	н. о
26	120	3.4	0.916	128	–	217.3	74	–	9	43	0.5	н. о
37	110	3.9	0.912	129	–	228.9	77	18.7	15	155	0.2	н. о
57	104	3.9	0.910	128	86	180.0	61	–	28	320	0.2	н. о
100	30	2.3	0.875	–	95	–	–	н. о	н. о	н. о	н. о	н. о

Примечание. T_1 и T_2 – температура плавления полиэтиленовой и сополимерной части реакторной смеси соответственно, ΔH – теплота плавления полиэтиленовой части реакторной смеси. Здесь и в табл. 7, 8 н. о – не определено.

гомо- и сополимеризации олефинов позволяет не только в любых пределах изменять соотношение компонентов в реакторных смесях, но и направление варьировать их состав и молекулярно-массовые характеристики в ходе синтеза.

гласно рис. 9, и данным табл. 5, для немодифицированного ПЭ и названных сополимеров наблюдается один пик плавления, а для ряда “реакторных” смесей ПЭ и сополимеров – два пика,

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Образующиеся при многостадийном синтезе полимерные смеси состоят из компонентов, каждый из которых имеет свою кристаллическую и аморфную составляющую, и представляют собой мультифазные полимерные системы. Компоненты полимерных смесей взаимно влияют на протекание в них кристаллизационных процессов и в результате на морфологию и физико-механические свойства конечного полимерного материала. Применение метода ДСК позволило сравнить поведение при нагревании ПЭ и реакторных смесей на основе ПЭ и сополимеров этилена с высшими α -олефинами (гексен-1 и октен-1). Со-

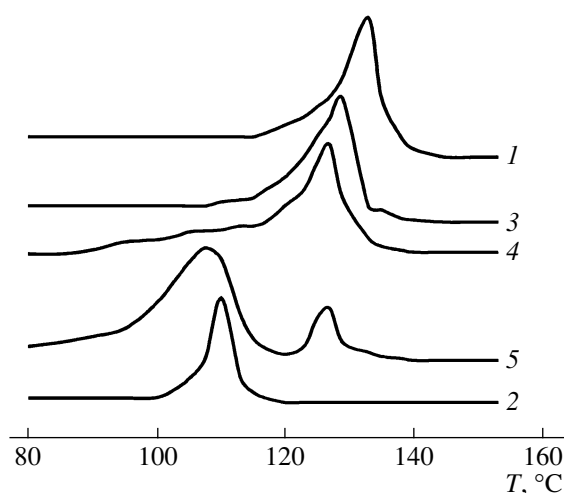


Рис. 9. Кривые ДСК для ПЭВП (1), сополимера этилен-гексен-1 (2) и реакторных смесей на их основе с содержанием сополимера 30 (3), 50 (4) и 90 мас. % (5).

Таблица 6. Характеристики ПЭ и ПЭ, модифицированного ПП, полученные методом ДСК с применением последовательной процедуры “самозародышевое образование–отжиг”

Материал	Номер пика на кривой ДСК	Температура плавления, °С	Толщина ламелей, Å	Доля фракции, мол. %
ПЭ	1	138.3	350	100
ПЭ + 7 мас. % атактического ПП	1	107.9	60.2	3.4
	2	112.3	69.3	5.7
	3	116.0	79.6	3.7
	4	119.9	94.1	12.3
	5	124.5	119.0	12.1
	6	131.7	108.7	62.8
ПЭ	1	134.0	270	100.0
ПЭ + 12 мас. % низкомолекулярного изотактического ПП	1	103.9	53.7	15.8
	2	108.9	61.7	4.8
	3	113.0	71.2	6.3
	4	116.5	81.1	1.3
	5	120.8	98.4	10.3
	6	127.7	147.7	61.5

относящихся к плавлению их ПЭ и сополимерной составляющих. Увеличение содержания сополимера в насцентных реакторных смесях приводит к частичной и полной сокристаллизации полимерных компонентов непосредственно в полимеризационном процессе. При этом снижаются температура и теплота плавления, а также кристалличность ПЭ-составляющей насцентных реакторных смесей (табл. 5). На кривых ДСК смесей ПЭ, в состав которых входит 30 и 50 мас. % сополимера этилен–гексен-1 (рис. 9, кривые 3 и 4) и 26 и 37 мас. % сополимера этилен–октен-1, присутствует только один пик плавления в области 127–129°С. Это свидетельствует о хорошей совместимости компонентов смесей на основе ПЭ и сополимеров этилена с высшими α -олефинами.

Эффект модифицирования надмолекулярной структуры ПЭ был также установлен при введении в него путем последовательной полимеризации атактического ПП и воскообразного ПП. Синтез осуществляли с металлоценовыми катализаторами на основе Cr_2ZrCl_2 и $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$. Продукты полимеризации исследованы методом ДСК с применением последовательной процедуры “самозародышевое образование–отжиг” [40]. Согласно этому методу, в ходе эксперимента полимер многократно подвергается плавлению и кристаллизации. Температура плавления каждой фракции тесно связана с толщиной ламелей, об-

разующих кристаллическую фазу полимера. С использованием данных фракционирования по уравнению Томпсона–Гиббсона [41] была рассчитана толщина ламелей ПЭ и каждой фракции ПЭ, модифицированного атактическим и низкомолекулярным ПП. На эндотермах образцов ПЭ обнаружены единичные пики плавления при 138.4 и 134°С (табл. 6). Средняя толщина ламелей немодифицированного ПЭ составляла 350 и 270 Å. В то же время кривые ДСК образцов ПЭ с 7 мас. % атактического ПП и 12 мас. % низкомолекулярного воскообразного ПП содержали набор эндотермических пиков (табл. 6). Это означало, что введение в ПЭ путем последовательной полимеризации атактического и воскообразного ПП приводит к изменению надмолекулярной структуры ПЭ. Кристаллическая фаза модифицированного ПЭ представляет собою смесь ламелей различной толщины от 200 до 50 Å. Температура плавления такого материала ниже, чем у ПЭ (табл. 6).

В двустадийном процессе полимеризации пропилена с последующей сополимеризацией пропилена и этилена с использованием ТМК были получены образцы изотактического ПП с малыми (до 0.09 г/г ПП) добавками статистического сополимера этилен–пропилен, обладающие повышенной морозостойкостью (табл. 7). Изучение этих “реакторных” смесей с помощью РСА показало,

Таблица 7. Надмолекулярная структура и свойства и изотактического ПП, модифицированного малыми добавками этилен–пропиленового сополимера путем двустадийной последовательной полимеризации на ТМК

Содержание сополимера*, г/г ПП	Надмолекулярная структура					Свойства модифицированного ПП				
	χ	L_k , нм	$\Phi_{эф}$	$r_{эф}$, нм	$n_{эф} \times 10^{-15}$, $см^{-3}$	ρ , г/см ³	ρ_a^{**} , г/см ³	T_{xp}^{***} , °С	σ_p , МПа	ϵ_p , %
	РСА-метод		ОХН-метод при 300 К							
0	0.58	14.5	–	–	–	0.919	0.90	–28	32.4	470
0.030	0.57	14.5	0.015	14.6	1.13	0.914	0.89	–43	н. о	н. о
0.046	н. о	н. о	0.019	14.6	1.49	н. о	н. о	–52	33.5	580
0.066	0.57	14.5	0.021	19.1	7.00	0.912	0.88	–55	26.0	450
0.068	0.55	14.5	0.020	18.0	7.60	0.912	0.88	–57	н. о	н. о
0.090	н. о	н. о	н. о	н. о	н. о	н. о	н. о	–59	29.0	460

* Мольное отношение $[C_2H_4] : [C_3H_6]$ в сополимере равно 1 : 1.

** Рассчитана по формуле $\rho^{-1} = \rho_k^{-1} \chi + \rho_a^{-1} (1 - \chi)$, где ρ_k – плотность кристаллитов ПП, равная 0.934 г/см³.

*** Температура хрупкости.

что в присутствии малых добавок сополимера размер кристаллитов L_k модифицированного изотактического ПП (в отличие от рассмотренных выше смесей ПЭ–ПП) не изменяется, степень кристалличности χ несколько уменьшается (табл. 7). Наблюдается некоторое снижение общей плотности материала (ρ меняется от 0.919 ± 0.001 до 0.912 ± 0.001 г/см³), связанное как с повышением содержания в образцах аморфной фазы, так и со снижением плотности аморфной фазы (ρ_a уменьшается от 0.90 до 0.88 г/см³) из-за присутствия в ней эластомерного сополимера этилен–пропилен, плотность которого равна 0.85–0.87 г/см³ [42].

Методом рассеяния очень холодных нейтронов (ОХН) (энергия $10^{-7} \leq E \leq 10^{-4}$) с длиной волны от единиц до сотни нанометров [43] в изотактическом ПП с малыми добавками сополимера этилен–пропилен были обнаружены неоднородности, которые отсутствовали в немодифицированном ПП. Их средний эффективный размер $r_{эф}$ и объемная доля $\Phi_{эф}$ увеличивались с повышением содержания сополимера в полимерном продукте (табл. 7). По-видимому, эти неоднородности представляют собой агломераты сополимера этилен–пропилен, образующиеся на каталитических центрах, расположенных в аморфной части изотактического ПП, синтезированного на первой стадии последовательного процесса. В итоге гомополимеризации пропилена с последующей его сополимеризацией с этиленом формируется

мультифазная полимерная система, которая состоит из кристаллитов изотактического ПП, аморфной составляющей ПП и присутствующих в ней агрегатов аморфного сополимера этилен–пропилен (рис. 10).

Вследствие ограниченной совместимости полимерных компонентов сополимера этилен–пропилен и изотактического ПП внутри аморфных прослоек изотактического ПП возникают области с пониженной плотностью. Сополимер этилена с пропиленом выступает в роли высокомолекулярного межструктурного пластификатора ПП-матрицы. Повышенная подвижность элементов структуры пластифицированного ПП и обеспечивает более легкую его деформируемость. Об этом свидетельствуют механические характеристики изотактического ПП, содержащего малые добавки сополимера этилен–пропилен (табл. 7).

МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА

Введение сополимеров этилен– α -олефин в ПЭВП является известным методом модификации его свойств и улучшения перерабатываемости. Такие материалы получают путем механического смешения ПЭВП с ПЭНП или с линейным ПЭНП [44, 45]. Полимерные композиции на основе ПЭВП и сополимеров этилен–гексен-1 и этилен–октен-1 с различным содержанием сополимерного компонента (≥ 15 мас. %) были синте-

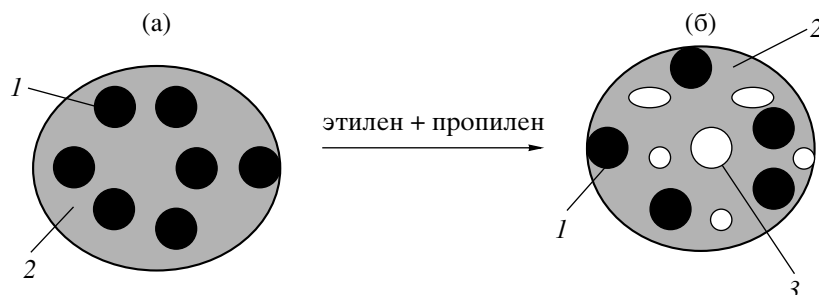


Рис. 10. Схема частицы изотактического ПП, полученного на стадии полимеризации пропилена (а), и частицы изотактического ПП, модифицированного сополимером этилен–пропилен в двустадийной полимеризации пропилена с последующей сополимеризацией этилена и пропилена (б) на ТМК: 1 – кристаллическая область ПП, 2 – аморфная область ПП с частицами ТМК, 3 – агломераты сополимера.

зированы в процессе двустадийной последовательной гомо- и сополимеризации этилена с высшими α -олефинами. Как было показано выше, эти композиции характеризуются широким и в ряде случаев бимодальным ММР, полимерные компоненты сокристаллизуются в процессе синтеза. Изменение ММР и надмолекулярной структуры ПЭВП при введении в него сополимеров проявилось в его механических и реологических свойствах (табл. 5). Повышение содержания сополимера в полимерной композиции привело к увеличению показателя текучести расплава материала.

Полимерный материал на основе композиций ПЭВП и сополимера этилен–гексен-1 с содержанием сополимера 30–50 мас. %, характеризуется широким ММР (7.0–8.7), пониженной плотностью и кристаллическостью, обладает высокой прочностью ($\sigma_p = 23$ –19 МПа) и хорошими пластическими свойствами ($\epsilon_p = 890$ –860%). Такие композиции имеют более высокий индекс текучести расплава (ПТР при нагрузке 2.16 кг составляет 0.01 и 0.1 г/10 мин) по сравнению с ПЭВП, который не течет при такой нагрузке, как 2.16.

Мультифазные полимерные системы на основе ПП, модифицированного сополимерами, СКЭП или СКЭПТ, представляют широкий по составу и эксплуатационным характеристикам класс полимерных материалов – от ударопрочного модифицированного добавками СКЭП изотактического ПП до термопластичных полиолефиновых эластомеров с содержанием сополимера не менее 50 мас. % [46].

Ударопрочные свойства и морозостойкость изотактического ПП повышаются при введении

синтетическим путем в ПП-матрицу уже малого (от 0.03 г сополимера этилен–пропилен на 1 г ПП) количества сополимера (табл. 7). Небольшие добавки сополимера этилен–пропилен в ПП-матрицу значительно снижают температуру хрупкости изотактического ПП, от -28°C для немодифицированного ПП до -59°C для ПП, содержащего 0.09 г сополимера на 1 г ПП. На основе изотактического ПП, модифицированного сополимером этилен–пропилен, получен материал, который обладает высокими деформационно-прочностными показателями (табл. 7).

Для улучшения взаимодействия полиолефинов с другими материалами используют функционализированные блок- и привитые графт-полиолефины. Был осуществлен двустадийный процесс каталитической сополимеризации этилена и 5-винил-2-норборнена с последующими постполимеризационными полимераналогичными превращениями. Использование высокоактивных *анса*-цирконоценовых катализаторов ($\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{Et}[\text{IndH}_4]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$) на стадии сополимеризации обеспечило вхождение циклического мономера в сополимерную цепь без раскрытия кольца. При этом были получены сополимеры, которые сочетают высокую плотность, повышенную температуру стеклования, прозрачность (табл. 8). Благодаря наличию в их структуре боковых винилиденовых групп они способны участвовать в постполимеризационных полимераналогичных превращениях. В реакции озонлиза группы $>\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ сополимеров были превращены в карбоксильные, альдегидные и кетонные [47]. Такие группы, как известно, могут значительно повышать адгезию полиолефина к другим материалам, стеклу или металлам [48, 49],

Таблица 8. Свойства сополимеров этилена с 5-этилиден-2-норборненом (ЭН)

Катализатор	[ЭН] в сополимере, мол. %	Кристалличность*	$T_{пл}^{**}$, °C	T_c , °C	Прозрачность*** при 750 нм, %
Et[Ind] ₂ ZrCl ₂ /MAO	5.3	0.33	125	<0	н. о
	30.5	Аморфный	–	83.1	77.2
Et[IndH ₄] ₂ ZrCl ₂ /MAO	62.0	Аморфный	–	69.0	н. о
Me ₂ Si[Ind] ₂ ZrCl ₂ /MAO	9.4	0.27	121.6	<0	н. о
	20.0	0.03	100	36.5	73.5
	31.0	Аморфный	–	60.0	84.7
	37.0	»	–	72.6	85.0

* Рассчитана с учетом ΔH монокристалла ПЭ, равной 294 Дж/г.

** Данные по второму плавлению.

*** Пропускание подставки 90%.

и пригодны для введения красителей в полиолефиновую матрицу [50].

Основным технологическим процессом получения наполненных термопластов на основе дисперсных наполнителей является механическое смешение компонентов (полимера и наполнителя) в расплаве полимера. В ИХФ РАН была разработана технология полимеризационного наполнения, по которой наполнитель вводится в полимер (ПЭ, ПП, ПВХ) непосредственно в процессе его синтеза [51–53]. Эта технология позволяет решать ряд задач, которые невозможно решить традиционным методом механического смешения. Наиболее эффективными, не имеющими альтернативы направлениями применения технологии полимеризационного наполнения является введение наполнителя в высоко- и сверхвысокомолекулярные матрицы ($M \geq 10^6$), получение сверхвысоконаполненных полимерных композиционных материалов, в которых полимер выполняет роль связующего, а также синтез композиций с двухслойным полимерным покрытием.

Путем двустадийной последовательной полимеризации этилена в присутствии каталитически активированного наполнителя синтезированы композиции, содержащие мел, ПЭ с регулируемой ММ и расположенный на границе раздела фаз CaCO₃–ПЭ промежуточный слой из сверхвысокомолекулярного ПЭ. Последовательность стадий и условия их проведения описаны в работе [54]. В композициях мела с двухслойным полимерным покрытием сверхвысокомолекулярный ПЭ расположен непосредственно на частицах наполнителя и представляет собою тонкий проме-

жуточный слой между поверхностью наполнителя и ПЭ с более низкой ММ (рис. 11).

После переработки композиции слой ПЭ с регулируемой ММ образует непрерывную полимерную матрицу со встроенными частицами наполнителя, покрытыми слоем сверхвысокомолекулярного ПЭ. Оба полимера взаимно проникают друг в друга на границе слоев, но из-за очень низкой текучести расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ покрытие из сверхвысокомолекулярного ПЭ на поверхности частиц мела сохраняется.

В сформированном на частицах наполнителя двухслойном покрытии каждый полимерный слой обладает своими особыми свойствами и влияет на свойства композиции в целом. Введение

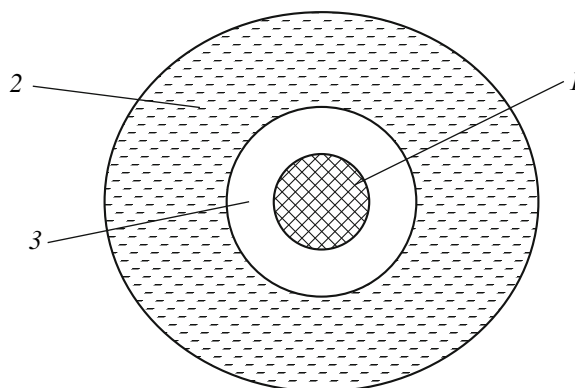


Рис. 11. Схема частицы композиции с двухслойным полимерным покрытием CaCO₃–сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ, полученной методом полимеризационного наполнения: 1 – наполнитель, 2 – слой матричного ПЭ, 3 – слой сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Таблица 9. Влияние толщины слоя сверхвысокомолекулярного ПЭ в композициях CaCO₃–сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ на их деформационно-прочностные свойства ($E = 1.1$ ГПа)

Опыт, №	Композиция	Содержание наполнителя, мас. %	Содержание сверхвысокомолекулярного ПЭ, мас. %	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	σ_t , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
1	CaCO ₃ –ПЭ	25	0	235	6.5	28	22	90
2	CaCO ₃ –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	29	1.8	260	8.0	27	21	140
3	CaCO ₃ –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	30	4.9	320	9.0	25	33	460
4	CaCO ₃ –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	31	6.4	360	13.0	25	27	420
5	CaCO ₃ –сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ	31	12.0	500	13.0	26	23	320

сверхвысокомолекулярного ПЭ в композицию мел–ПЭ в ходе двустадийного синтеза сопровождалось некоторым увеличением M_w и M_w/M_n общего полимерного покрытия и приводило к улучшению деформационно-прочностных свойств материалов. Зависимости предела прочности и удлинения при разрыве от толщины промежуточного слоя сверхвысокомолекулярного ПЭ проходили через максимум (табл. 9).

Методом последовательной полимеризации был получен композиционный материал с двухслойным полимерным покрытием мел–сверхвысокомолекулярный ПЭ–ПЭ с содержанием наполнителя 30 мас. % на основе матричного ПЭ с $M = 2.35 \times 10^5$ и толщиной промежуточного слоя сверхвысокомолекулярного ПЭ, соответствующей содержанию сверхвысокомолекулярного ПЭ 5–6 мас. %. Этот материал обладал высокими деформационно-прочностными характеристиками: относительное удлинение при разрыве и предел прочности составляли 420–460% и 27–33 МПа соответственно. Свойства композиционного материала с двухслойным полимерным покрытием существенно выше, чем для композиций без промежуточного слоя сверхвысокомолекулярного ПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены мультстадийные процессы последовательной гомо- и сополимеризации олефинов, сополимеризации олефинов с последующими постполимеризационными полимераналогичными превращениями, последовательной полимеризации олефинов в присутствии каталитически ак-

тивированного наполнителя для получения многослойных полиолефиновых композиций. Кинетические особенности этих процессов (такие как “мономерный эффект”, отсутствие влияния предварительной стадии в гомо- и сополимеризации олефинов на свойства полимерных продуктов, полученных на последующих стадиях) дают возможность непосредственно в процессе синтеза направленно регулировать состав, молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру полимерных композиций. Установлено, что имеет место взаимное влияние полимерных компонентов на морфологию мультифазных полимерных систем. Это позволило получить материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками и придать традиционным полиолефинам новые, специфические свойства.

Авторы выражают благодарность профессору Кристине Чая (Университет г. Ополе, Польша) за проведение исследований полимерных продуктов методом “самозародышевое образование–отжиг” и профессору В.А. Захарову (Институт катализа СО РАН) за предоставление титанмагниевого катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов С.В. // Международные новости мира пластмасс. 2006. № 1. С. 4.
2. Хазова Т.Н. // Российский рынок пропилен: состояние и перспективы развития. Сб. докл. 3 Международ. конф. “Полипропилен 2006”, С. 72.

3. Веселовская Е.В., Северова Н.Н., Дунтов Ф.И., Голосов А.П., Карасев А.Н., Гольденберг А.Л., Крейцер Т.В., Бухгалтер В.И. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983.
4. Дубникова И.Л., Аладьшиев А.М., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Задорин А.Н., Корниенко Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2025.
5. Pat. WO 96-02583, pat. WO 96-11218, pat. USP 5.589.549, pat. USP 5.648.422.
6. Schellekens M.A.J., Klumperman B. // Rev. Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 40. № 2-3. P. 167.
7. Новокионова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
8. Топчиев А.В., Иванюков Д.В., Чирков Н.М., Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын Д.М., Туайн Ю.С., Грачев Д.С., Кренцель Б.А., Толчинский И.М. А.с. СССР 121090. Приоритет от 29 апреля 1959 г.
9. Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын Д.М., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 4. С. 585.
10. Далин М.А., Бахиш-Заде А.А., Камбаров Ю.Г., Сеидов Н.М., Чирков Н.М., Цветкова В.И., Лисицын Д.М., Арутюнов И.А. А.с. 737098 СССР // Б.И. 1965. № 14.
11. Фирсов А.П., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 8. С. 1161.
12. Цветкова В.И., Фирсов А.П., Чирков Н.М. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142. № 1. С. 149.
13. Мешкова И.Н., Цветкова В.И., Чирков Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 5. С. 808.
14. Novokshonova L.A., Tsvetkova V.I., Chirkov N.M. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 2659.
15. Фирсов А.П., Мешкова И.Н., Кострова Н.Д., Чирков Н.М. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1860.
16. Galli P., Cecchin G., Chadwick J.C., Del Duca D., Vercellio G. // Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization / Ed. by W. Kaminsky. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
17. Covezzi M. // Int. Symp. "Stepol'94". Milano, 1994. P. 132.
18. Gally P. // Plastics, Rubber and Composites Processing and Application. 1995. № 23. P. 1.
19. Stevens J.C. // 11 Int. Congress on Catalysis-40 Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis. Houston: Elsevier Science B.V., 1996. V. 101. P. 11.
20. Keii T. // Proc. 3 Int. Workshop on Heterogeneous Z-N Catalysts. Japan, 2003. P. 19.
21. Wristers J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 1601.
22. Hamba M., Han-adebekun G.C., Ray W.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. № 10. P. 2075.
23. Мешкова И.Н., Ушакова Т.М., Гульцева Н.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 1996.
24. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 14. P. 269.
25. Corish P.J., Tunnidiffer M.E. // J. Polym. Sci. C. 1964. № 2. P. 187.
26. Soga K., Shiono T., Doi Y. // Polym. Bull. 1983. V. 10. № 3-4. P. 168.
27. Zakharov V.A., Yechevskaya L.G., Bukatov G.D. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 3. S. 559.
28. Zakharov V.A., Yechevskaya L.G., Bukatov G.D. // Polimery. 1989. V. 34. № 6-7. P. 277.
29. Финогенова Л.Т., Захаров В.А., Буният-Заде А.А., Букатов Г.Д., Пласкунов Т.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 404.
30. Иванчев С.С., Крьюжановский А.В., Гапон И.И., Пономарева Е.Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 66.
31. Taiit P.J.T. // Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization / Ed. by W. Kaminsky, H. Sinn. Berlin; Heidelberg: Springer, 1988. P. 309.
32. Tsutsui T., Kashiwa N. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 3. P. 103.
33. Kaminsky W., Schlobolm M. // Polym. Commun. 1986. V. 4. № 2. P. 103.
34. Gul'tseva N.M., Ushakova T.M., Aladyshev A.M., Raspopov L.N., Meshkova I.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 6. P. 639.
35. Ushakova T.M., Gul'tseva N.M., Meshkova I.N., Gavrilov Yu.A. // Polimery. 1994. V. 39. № 10. P. 102.
36. Meshkova I.N., Ushakova T.M., Gul'tseva N.M., Larichev M.N., Ladygina T.A., Kudinova O.I. // Polym. Bull. 1997. V. 38. № 4. P. 419.
37. Гульцева Н.М., Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Мешкова И.Н., Дьячковский Ф.С. // Polimery. 1989. V. 34. № 6-7. P. 247.
38. Кудинова О.И., Агаджанян И.М., Ладыгина Т.А., Новокионова Л.А. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1986. Сб. X. С. 145.

39. Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Гринеv В.Г., Ладыгина Т.А., Арутюнов И.А., Новокшионова Л.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 2. С. 197.
40. Muller A.J., Hernandez Z.H., Sanchez J.J. // *Polym. Bull.* 1997. V. 39. № 4. P. 465.
41. Hosoda D. // *Polym. J.* 1988. V. 20. P. 383.
42. Лунатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грещенко Т.М., Веселовский Р.А. // *Справочник по химии полимеров.* Киев: Наукова думка, 1971.
43. Антонов А.В., Исаков А.И., Мешков И.В., Перекрестенко А.Д., Шелагин А.В. // *Физика твердого тела.* 1984. Т. 26. № 2. С. 1585.
44. Puig C.C. // *Polym. Bull.* 1997. V. 38. № 6. P. 715.
45. Zhao Y., Liu S., Yang D. // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 5. P. 1427.
46. *Polypropylene Handbook* / Ed. by Edward P. Moore, jr. Munich; Vienna; New York: Hanser Publ., 1996. P. 221.
47. Мешкова И.Н., Гринеv В.Г., Киселева Е.В., Распопов Л.Н., Кузнецов С.П., Удовенко А.И., Щеголихин А.Н., Ладыгина Т.А., Новокшионова Л.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 11. С. 1905.
48. Chung T.C., Lu H. L., Lu B. // *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1997. V. 76. P. 160.
49. Lu B., Chung T.C. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 19. P. 5943.
50. Mulhaupt R., Duschek T., Rieger B. // *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991. V. 48–49. P. 317.
51. А. с. 763379 СССР // *Б.И.* 1980. № 34. С. 129.
52. Pat. 4241112 USA. 1980.
53. Новокшионова Л.А., Мешкова И.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
54. Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova N.V., Grinev V.G., Ladigina T.A., Gultseva N.M., Kudinova O.I., De Boer S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 87. № 3. P. 577.

Modification of Polyolefins as a Modern Strategy to Designing Polyolefin Materials with a New Complex of Properties

**I. N. Meshkova, T. M. Ushakova, N. M. Gul'tseva,
V. G. Grinev, T. A. Ladygina, and L. A. Novokshonova**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: Inov@center.chph.ras.ru*

Abstract—Experimental data on multistage catalytic olefin polymerization processes are generalized. Such processes as the sequential homo- and copolymerization of ethylene and α -olefins; the copolymerization of ethylene and a cyclic monomer followed by postpolymerization polymer-analogous transformations via the ozonolysis of side vinylidene bonds; and the preparation of multilayer polyolefin compositions by polymerization filling make it possible to control the composition, molecular mass characteristics, supramolecular structure, and properties of polyolefins. The kinetic features of the sequential polymerization of olefins, namely, the monomer effect and the absence of the influence of the preliminary polymerization stage on the composition and molecular mass characteristics of polymer products isolated at subsequent stages, are examined. The mutual influence of components of multiphase polymer systems on the morphology and mechanical characteristics of final products is established.

УДК 541.64:547(313+256.2)

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ДЕЦЕНА-1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ АI–АКТИВАТОР АЛЮМИНИЯ–RCl, АI–RCl¹

© 2008 г. П. Е. Матковский*, Г. П. Старцева*, В. Я. Чуркина*,
Е. И. Кнерельман*, Г. И. Давыдова*, Л. П. Васильева*, Р. С. Яруллин**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

**Открытое акционерное общество “Татнефтехиминвест-холдинг”
420045 Казань, ул. Н. Еришова, 29, а/я 113

Разработаны оригинальные каталитические системы катионной олигомеризации децена-1 в основу синтетических поли- α -олефиновых масел, включающие высокодисперсный (0.1–40 мкм) алюминий, активатор алюминия (I_2 , Mg, $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$, $(CH_3)_3CCl$ и другие RX, HCl, бензол и толуол) и со-катализатор – галоид-органическое соединение RX (R – первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил, X – Cl, Br, I). Выявлен характер влияния различных факторов (характеристик АI, природы активатора, мольного соотношения RCl : АI в катализаторе, концентрации АI, температуры, добавок бензола, длительности реакции) на конверсию децена-1 в поли- α -олефины, на фракционный состав продуктов олигомеризации, на содержание хлора в поли- α -олефинах, на строение и физико-химические свойства фракций.

ВВЕДЕНИЕ

Николай Михайлович Чирков определил направление основных наших исследований и разработок – регулируемой димеризации, олигомеризации, полимеризации и сополимеризации олефинов, диенов и ацетиленов. По этой тематике были изданы две монографии [1, 2]. Наши исследования и разработки в упомянутых направлениях привели к созданию научных основ и технологического оформления более чем десяти коммерческих процессов. Три из них реализованы в промышленности. Настоящая статья – не отчет о научной деятельности коллектива, а всего лишь демонстрация на одном конкретном примере реализации рекомендаций Н.М. Чиркова. В ней представлены результаты разработки научных основ, технологического оформления и промышленной реализации процесса получения синтетических олигодеценовых масел [3].

Интенсивное развитие техники, создание новых типов мощных двигателей, сложных машин,

механизмов и приборов сопровождается повышением требований к смазочным материалам. В современной технике для смазывания элементов скольжения или качения, а также в качестве среды для передачи усилий и тепла используются минеральные и синтетические масла. Применение масел способствует снижению скорости коррозии металлов, повышению долговечности и надежности работы механизмов, уменьшению удельного расхода топлива и токсичности выхлопных газов на транспорте, существенному увеличению сроков эксплуатации механизмов. В настоящее время в различные смазочные материалы перерабатывается около 2 мас. % всей добываемой нефти. Традиционно применяемые минеральные (нефтяные) масла во многих случаях уже не соответствуют современным техническим требованиям эксплуатации многих видов новой техники. Исследования и разработки по повышению качества смазочных материалов, проведенные рядом зарубежных фирм, привели к созданию и промышленной реализации процессов получения синтетических смазочных материалов, которые могут успешно эксплуатироваться при $-70...+290^\circ\text{C}$ (лучшие смазочные материалы на минеральной основе эксплуатируются при $-20...+240^\circ\text{C}$). Срок эксплуатации синтетических смазочных материа-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-33700-а).

E-mail: pem@icp.ac.ru (Матковский Петр Евгеньевич).

лов может достигать 8000 ч, а нефтяных масел – 500–2000 ч. Широкое применение получили синтетические поли- α -олефиновые масла (**ПАОМ**). При замене нефтяных смазочных материалов на синтетические обеспечиваются экономия горючего и сокращение расходов на масло, на ремонтные услуги и на уничтожение или утилизацию отходов. Замена минеральных масел на синтетические существенно улучшает экологические характеристики механизмов. Поэтому темпы роста производства синтетических масел все более возрастают. Мировое производство ПАОМ в настоящее время уже превышает 400 тыс. тонн в год. В России ПАОМ до начала 2004 г. не производились.

Основным потребителем ПАОМ является автомобильный транспорт. В России в настоящее время эксплуатируется около 20 млн. автомобилей, среди которых более 5 млн. иномарок, 5 млн. грузовиков, около 600 тысяч автобусов, большое число автомобилей специального назначения – пожарной охраны, милицейской и дорожно-транспортной служб, скорой помощи, инкассации и т.д. Каждый автомобиль потребляет в среднем около 10 л моторных масел в год. Из этого следует, что использование синтетических моторных ПАОМ только автомобильным транспортом может составить 150–200 тыс. тонн в год. Значительное количество синтетических моторных масел необходимо для нужд транспортной, гражданской и военной авиации, морского и наземного транспорта, ракетных и космических систем и других видов спецтехники.

Наряду с моторными маслами, поли- α -олефины (**ПАО**) могут использоваться в качестве основы трансмиссионных, редукторных, вакуумных, компрессорных, холодильных, трансформаторных, кабельных, веретенных, медицинских, парфюмерных и других масел, а также в качестве теплоносителей, компонентов смазочно-охлаждающих и гидравлических жидкостей, пластификаторов для полимеров и каучуков.

Из изложенного следует, что разработка и промышленная реализация оригинального отечественного производства синтетических ПАОМ представляла собой важную научно-техническую и народно-хозяйственную проблему.

СПОСОБЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

Катионную олигомеризацию α -олефинов C_3 – C_{14} можно инициировать (катализировать) с помощью [4, 5] катализаторов на основе протонных кислот (кислот Бренстеда), апротонных кислот (кислот Льюиса), алкилалюминийгалогенидов или боргалогенидов, солей стабильных карбокатионов R^+A^- , природных и синтетических алюмосиликатов, цеолитов или гетерополикислот в Н-форме, полифункциональных катализаторов Циглера–Натта, металлоценовых катализаторов, физических методов стимулирования химических реакций.

Наиболее широкое промышленное применение в качестве катализаторов катионной олигомеризации олефинов и других мономеров нашли каталитические системы, включающие кислоты Льюиса (BF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ и другие), алкилалюминий- (или бор) галогениды R_nMtX_{3-n} (R – алкил C_1 – C_{10} -, арил-, алкенил- и другие группы; Mt – Al или B; X – Cl, Br, I) и природные или синтетические алюмосиликаты, цеолиты и гетерополикислоты в Н-форме. При получении ПАОМ на основе линейных α -олефинов от пропилена до тетрадецена или их смесей используются также двухкомпонентные растворимые монофункциональные каталитические системы, включающие алкилалюминийгалогенид R_nAlX_{3-n} и галоидорганическое соединение $R'X$ (R – CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 или $i-C_4H_9$; X – хлор, бром или иод; $n = 1.0, 1.5, 2.0$ или 3.0 ; R' – H (в этом случае $R'X$ представляют собой HCl или HF), первичный, вторичный или третичный алкил, аллил или бензил) при мольном соотношении $R'X : R_nAlX_{3-n} = 1.0$ – 5.0 . В каталитических системах этого типа R_nAlX_{3-n} является основой катализатора, а $R'X$ – сокатализатором. Олигомеризация α -олефинов под действием каталитических систем R_nAlX_{3-n} – $R'X$ осуществляется в среде исходных олефинов или их смесей с продуктами олигомеризации и парафиновыми или ароматическими углеводородами при 20–150°C.

В реализованных за рубежом промышленных процессах олигомеризация линейных α -олефинов C_6 – C_{14} проводится под действием многокомпонентных катализаторов, включающих трехфтористый бор. Известно большое число модификаций катализаторов такого типа, которые

наряду с трехфтористым бором содержат различные протонодонорные сокатализаторы – воду, спирты, карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, кетоны, полиолы и их смеси. Олигомеризацию олефинов C_6 – C_{14} под действием этих катализаторов осуществляют при 20–90°C в массе в течение 2–5 ч. Концентрацию трехфтористого бора в реакционной среде варьируют в пределах 0.1–10 мас. %. Конверсия исходных олефинов изменяется в интервале 80–99 мас. %. В этих технологиях продукты олигомеризации, жидкие и газообразные отходы очищают от трехфтористого бора и фтористого водорода водными растворами гидроксидов натрия или калия. В результате олигомеризации, например, децена-1, образуется смесь ди-, три-, тетрамеров и более высокомолекулярных олигомеров. Суммарное содержание ди- и тримеров в продуктах изменяется от 30 до 80 мас. %.

Главным недостатком всех катионных катализаторов этого типа является то, что они содержат дефицитный, легколетучий, ядовитый, коррозионно-активный трехфтористый бор. Кроме того, активность катализаторов данного типа в процессе олигомеризации линейных α -олефинов относительно низка, из-за чего олигомеризация протекает в течение 2–5 ч. При промышленной реализации процессов используются дорогостоящие большие по объему и по металлоемкости реакторы смешения. Катализаторы на основе BF_3 характеризуются чрезвычайно высокой коррозионной активностью и являются в высшей степени физиологически опасными. При работе с ними необходимо соблюдать строжайшие меры безопасности (среднесменный предел допустимой концентрации BF_3 в воздухе рабочей зоны равен 0.1 мг/м³ воздуха). Использование таких катализаторов в процессе олигомеризации децена-1 требует применения антикоррозионных материалов для изготовления реакторов и многих других видов оборудования и приводит к ориентации производства на выпуск только тримеров децена-1 (ПАО-4).

Известно также большое число катионных катализаторов олигомеризации олефинов, включающих галогениды алюминия и протонодоноры – воду, спирты, карбоновые кислоты, простые или сложные эфиры, кетоны (например, диметилэфир этиленгликоля, этиленгликольдиаце-

тат, диэтилмалонат), галоидалкилы, соединения никеля.

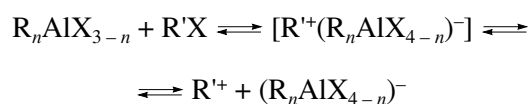
Олигомеризацию α -олефинов C_4 – C_{14} или C_{10} – C_{15} , полученных путем дегидрирования парафинов, осуществляют также под действием катализаторов AlX_3 + протонодонор при 100–140°C в течение 3–5 ч. Концентрация AlX_3 составляет 0.1–10 мол. % в расчете на олефины, мольное соотношение протонодонор : Al варьируют в пределах 0.05–1.25. С повышением этого соотношения от 0.05 до 1.25 конверсия олефинов снижается от 99 до 12 мас. %. Катализаторы AlX_3 + протонодонор характеризуются следующими недостатками: сложной процедурой приготовления, включающей много операций; продукты взаимодействия AlX_3 с протонодонорами являются вязкими, клейкими веществами, плохо растворимыми в олефинах, из-за чего плохо выгружаются из реактора в ходе олигомеризации; низкой активностью в процессе олигомеризации; высокими расходными коэффициентами для AlX_3 по отношению к продуктам; под действием этих катализаторов образуются только высокомолекулярные высоковязкие олигомеры.

Разработан ряд бифункциональных комплексных катализаторов, включающих соединения переходных металлов ($TiCl_4$, $ZrCl_4$) и алкилалюминийгалогениды R_nAlX_{3-n} . В катализаторах этого типа синхронно функционируют катионные и анионно-координационные активные центры. Вследствие этого олигомеризация олефинов C_3 – C_{14} под действием катионных активных центров практически во всех случаях сопровождается их полимеризацией под действием анионно-координационных центров в нерастворимые трудно удаляемые из реактора высокомолекулярные продукты. Высокомолекулярные высоковязкие олигоолефины, которые получают под действием бифункциональных комплексных катализаторов, не могут использоваться в качестве основы наиболее широко потребляемых моторных масел. Наряду с относительно низкой активностью это является главным недостатком катализаторов такого типа.

В катионных процессах полимеризации, олигомеризации и алкилирования широко применяются также двухкомпонентные растворимые моnofункциональные каталитические системы,

включающие алкилалюминийгалогенид общей формулы R_nAlX_{3-n} и галоидорганическое соединение $R'X$ ($R - CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ или $i-C_4H_9$; $X -$ хлор, бром или йод; $n = 1.0, 1.5$ или 2.0 ; $R' - H$, первичный, вторичный или третичный алкил, аллил или бензил при мольном соотношении $R'X : R_nAlX_{3-n} = 1.0-5.0$).

Каталитические системы $R_nAlX_{3-n}-R'X$ используются для иницирования катионной олигомеризации индивидуальных линейных α -олефинов от пропилена до тетрадецена включительно в основу синтетических ПАОМ. Олигомеризацию проводят в среде исходных олефинов или их смесей с продуктами олигомеризации и парафиновыми или ароматическими углеводородами при $20-250^\circ C$. Катионные активные центры ($[R^+(R_nAlX_{4-n})^-]$ и R^+) в каталитических системах $R_nAlX_{3-n}-R'X$ образуются в соответствии со следующей упрощенной схемой:



Формирование катионных активных центров в рассматриваемых каталитических системах происходит с очень высокой скоростью. Благодаря этому сразу же после смешения растворов компонентов достигается высокая концентрация катионных активных центров, олигомеризация протекает без индукционного периода с очень высокой начальной скоростью. При этом 95–98%-ная конверсия исходных олефинов в олигомерные продукты при $20-200^\circ C$ достигается в течение 1–10 мин. Такой характер кинетики олигомеризации обеспечивает возможность проведения процесса в форсированном режиме в реакторах вытеснения трубчатого типа при времени пребывания 1–10 мин. В ходе олигомеризации линейных α -олефинов под действием этих каталитических систем в массе или в среде парафиновых углеводородов образуются высокоразветвленные застывающие при низких температурах олигомеры, содержащие одну ди-, три- или тетраалкилзамещенную двойную связь, а при олигомеризации в среде или в присутствии ароматических углеводородов (бензол, толуол, дифенил, нафталин) получают олигоалкилароматические маслообразные продукты (теломеры), не содержащие двойных связей. Именно такие катализаторы использовались нами на первом этапе исследова-

ний по разработке процесса получения основ синтетических олигодещеновых масел.

Главным недостатком каталитических систем $R_nAlX_{3-n}-R'X$ является то, что применение их в процессе олигомеризации линейных α -олефинов (в частности децена-1) приводит к образованию преимущественно высокомолекулярных продуктов с широким ММР и низким суммарным содержанием (менее 40 мас. %) целевых димеров и тримеров децена-1 (ПАО-2 и ПАО-4, цифры 2, 4 – вязкость в сСт при $100^\circ C$). Другой недостаток – появление линейных димеров децена-1, которые после гидрирования имеют температуру застывания, превышающую $-20^\circ C$. Кроме того, каталитические системы $R_nAlX_{3-n}-R'X$ содержат горючее самовоспламеняющееся на воздухе, опасное при производстве, транспортировке и при использовании алюминийорганическое соединение R_nAlX_{3-n} .

Известна и каталитическая система полимеризации изобутилена, олигомеризации и теломеризации олефинов, а также алкилирования ароматических углеводородов олефинами, включающая металлический алюминий и четыреххлористый углерод.

Основным недостатком рассматриваемой каталитической системы является использование в ее составе четыреххлористого углерода при высоком соотношении хлора к алюминию. Это приводит к попаданию в состав продуктов большого количества трудноудаляемого хлора. Еще один недостаток этой каталитической системы – низкая ее активность, низкая производительность и низкая селективность по целевому фракционному составу продуктов [4, 5].

Нами разработаны каталитические системы катионной олигомеризации индивидуальных олефинов или смесей линейных олефинов C_3-C_{14} в основы синтетических ПАОМ, которые лишены недостатков упомянутых групп катионных катализаторов. Новые катионные катализаторы включают высокодисперсный алюминий (основу катализатора), активатор Al и галоидорганическое соединение RX (сокатализатор), в котором R – первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил, а X – хлор [6–10]. По совокупности технических, экономических и экологических причин предпочтительными являются такие ка-

талитические системы, в которых в качестве галоидорганического соединения RX используются *трет*-бутилхлорид (**ТБХ**), аллилхлорид (**АХ**), бензилхлорид (**БХ**) или додецилхлорид (**ДДХ**). Все упомянутые хлорорганические соединения (в отличие от четыреххлористого углерода) содержат фрагменты с высокорекреационноспособными хлоруглеродными связями. Они с высокой скоростью реагируют с алюминием при относительно низких температурах, что приводит к образованию катионных активных центров и иницированию катионной олигомеризации олефинов. В общем случае разработанные каталитические системы Al -активатор $Al-RCI$ на каждый г-атом Al содержат от 1 до 50 (предпочтительнее от 1.5 до 5.0) молей хлорорганического соединения RCI .

Отметим, что в работе использовали децен-1, выделенный из продуктов олигомеризации этилена под действием триэтилалюминия в Открытом акционерном обществе "Нижнекамскнефтехим". Компонентами катализаторов Al + активатор $Al + RCl$ служили высокодисперсный алюминий марок АСД-4, АСД-40, АСД-Т, ПА-1, ПА-4, ПАП-1 (ГОСТ 6058-73, ГОСТ 5494-95), этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ), йод; ТБХ, АХ, БХ, толуол (ГОСТ 14710-78) и бензол (ГОСТ 9572-93). Образцы Al один от другого отличались по дисперсности (0.1-40 мкм), по содержанию легирующих (Mg, Si, Ti) и сопутствующих (Fe) примесей, а также по содержанию алюминийоксидной оболочки на поверхности частиц (0.2-3.0 мас. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для обеспечения возможности повышения выхода целевых низкомолекулярных фракций олигодеценов (ди-, три- и тетрамеров децена-1), повышения разветвленности цепи олигомеров децена-1 и снижения температуры их застывания, а также уменьшения содержания органически связанного хлора в олигодеценах авторами настоящего исследования разработано пять вариантов оригинальных высокоактивных катионных каталитических систем [6-10]: ЭАСХ- NiX_2 -ТБХ (**I**), ЭАСХ- $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ -ТБХ (**II**), Al различных марок - активатор Al -ТБХ (**III**), Al -HCl-ТБХ (**IV**) и Al -ТБХ (**V**).

Под действием этих систем при 20-150°C и атмосферном давлении высокая (более 95 мас. %) конверсия децена-1 в олигодецены в оптимальных условиях достигается в течение 8-120 мин [6-10]. Результаты исследования олигомеризации децена-1 под действием систем I, а также вид газовых хроматограмм, спектров ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C приведены в нашей работе [11]. Комплексное решение перечисленных выше задач нам удалось осуществить при использовании каталитических систем, которые включают алюминий (основу катализатора), активатор алюминия и сокатализатор [6-10]. Разработанные нами каталитические системы в исходном состоянии содержат алюминий или сплавы алюминия с титаном (АСД-Т), магнием или кремнием в виде пудры, дисперсных сферических или плоских частиц, проволоки, сеток или пластин. Показано, что в качестве активатора алюминия могут выступать иод, магний, четыреххлористый титан, трихлор-окись ванадия, треххлористый алюминий, этилалюминий дихлорид, ЭАСХ (табл. 1-3) или триэтилалюминий, в количестве 0.01-25 мас. % в расчете на алюминий, а также бромистый этил, ТБХ, АХ, БХ, HCl (табл. 3) и бензол или толуол. Сокатализатором в каталитических системах (III-V) является хлорорганическое соединение RCI , в котором R - первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил.

конверсия децена-1 в олигодецены в оптимальных условиях достигается в течение 8-120 мин [6-10]. Результаты исследования олигомеризации децена-1 под действием систем I, а также вид газовых хроматограмм, спектров ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C приведены в нашей работе [11]. Комплексное решение перечисленных выше задач нам удалось осуществить при использовании каталитических систем, которые включают алюминий (основу катализатора), активатор алюминия и сокатализатор [6-10]. Разработанные нами каталитические системы в исходном состоянии содержат алюминий или сплавы алюминия с титаном (АСД-Т), магнием или кремнием в виде пудры, дисперсных сферических или плоских частиц, проволоки, сеток или пластин. Показано, что в качестве активатора алюминия могут выступать иод, магний, четыреххлористый титан, трихлор-окись ванадия, треххлористый алюминий, этилалюминий дихлорид, ЭАСХ (табл. 1-3) или триэтилалюминий, в количестве 0.01-25 мас. % в расчете на алюминий, а также бромистый этил, ТБХ, АХ, БХ, HCl (табл. 3) и бензол или толуол. Сокатализатором в каталитических системах (III-V) является хлорорганическое соединение RCI , в котором R - первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Al -АКТИВАТОР $Al-(CH_3)_3CCl$

Алюминий относится к числу высокоактивных металлов, поэтому он легко окисляется кислородом воздуха. На поверхности упомянутых алюминиевых материалов образуется плотная оболочка из оксида алюминия, которая предотвращает полное окисление алюминия в его оксид. Оболочка резко замедляет также и другие реакции алюминия с высокоактивными реагентами (включая и реакции алюминия с галоидорганическими соединениями). Замечено, что чем выше дисперсность частиц алюминия, тем более заметно проявляется ингибирующее действие оксидной оболочки на реакции алюминия с высокоактивными реагентами. Это свойство алюминия устраняют путем активации алюминия (разрушения оксидной оболочки).

К настоящему времени разработано много способов активации алюминия. Условно их можно разделить на химические, физические и механические. Для обеспечения химической актива-

Таблица 1. Влияние состава каталитических систем Al–ТБХ (система 1) и Al–ЭАСХ–ТБХ (система 2), температуры и других факторов на конверсию *S* децена-1 в олигодецены и на фракционный состав продуктов (децен-1 – 20 мл (0.105 моля), Al – 0.036 г = 1.33 ммоль, продолжительность реакции 120 мин, τ – индукционный период)

Al	ЭАСХ, ммоль	ТБХ, ммоль	<i>T</i> , °C	τ , мин	<i>S</i> , мас. %	Состав олигодеценов, мас. %			
						C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀₊
ПА-4	0.133	6.63	65	0	31.2	17.8	21.2	17.1	26.7
ПА-1	0.133	6.63	65	0	68.3	25.6	34.3	14.9	15.1
ПА-4	0.133	6.63	95	0	92.7	28.0	34.1	17.6	14.9
ПА-4	0	6.63	95	30	78.5	29.3	24.1	9.1	12.2
ПА-1	0	6.63	95	35	73.7	33.2	31.7	12.1	12.9
ПА-1	0.005	7.36	95	28	73.9	37.7	30.4	12.7	10.9
ПА-4	0.440	7.36	95	0	94.8	21.5	29.7	20.1	20.7
ПА-4	0.440	7.36	95	0	90.6	32.9	28.9	10.9	13.9
ПА-4	0.293	7.36	95	0	91.9	21.4	30.8	18.9	19.8
ПА-4	0.293	7.36	95	0	92.9	21.6	30.4	19.1	21.4
ПА-4	0.293	2.21	95	0	92.4	16.6	22.4	26.0	32.8
ПА-4	0.293	2.21	95	0	89.2	21.6	26.6	17.6	29.7
ПА-4	0.293	2.21	95	0	92.6	19.8	24.5	21.0	29.9
ПА-4	0.293	3.68	95	0	90.5	22.6	30.2	19.0	22.8
ПА-4	0.293	5.88	95	0	91.8	24.6	31.4	19.4	15.8
ПА-4	0.293	5.88	95	0	94.2	22.1	31.2	19.1	21.8
ПА-4	0.293	7.36	95	0	94.7	19.1	31.2	19.8	21.9
ПА-4	0.293	7.36	95	0	89.3	12.5	33.7	21.5	24.3
ПА-4	0.147	7.36	95	0	87.5	18.8	32.0	18.6	21.3
ПА-4	0.147	7.36	95	0	86.0	20.2	28.6	16.4	25.9
ПА-4	0.147	7.36	95	0	93.3	19.3	28.9	19.1	24.5
ПА-1	0.147	7.36	95	0	94.8	18.5	28.5	20.1	26.3
ПА-4	0	7.36	95	30	71.1	23.2	33.6	15.0	21.7
ПА-4	0	7.36	100	25	79.7	31.4	33.0	15.3	13.6
ПА-4	0	7.36	120	10	92.4	36.2	37.4	11.8	10.2

ции алюминия, каталитическая система III дополнительно содержит химический активатор алюминия, выбранный из группы перечисленных выше веществ. Под действием указанных актива-

торов происходит частичное или полное разрушение алюминийоксидной оболочки на поверхности частиц Al.

Таблица 2. Влияние состава каталитической системы Al марки АСД-4–ЭАСХ–ТБХ на фракционный состав продуктов олигомеризации децена-1 при конверсии децена-1 85 мас. % и различном мольном соотношении

Продукты олигомеризации децена-1, мас. %	ЭАСХ–ТБХ	Al–ЭАСХ–ТБХ	Al–ТБХ
	1.5 : 1	1 : 0.2 : (3.6–5.0)	1 : (3.6–5.0)
Димеры	10.00	14.90	30.00
Тримеры	18.50	46.30	49.70
Тетрамеры	16.20	14.15	12.00
Пентамеры+	55.30	24.66	8.34

Активирующее действие хлорорганических соединений, таких как ТБХ, АХ и БХ, проявляется при повышенных температурах. При этом ТБХ, АХ и БХ совмещают функции и активатора алюминия, и реагента, образующего с алюминием основу катионных активных центров и сокатализатора. Обнаруженная нами возможность иницирования олигомеризации децена-1 под действием систем Al + RCl позволяет совместить синтез $R_{1.5}AlCl_{1.5}$, $RAlCl_2$, $AlCl_3$ и $R^+AlCl_4^-$ (т.е. процесс приготовления катализатора) с процессом олигомеризации. Система Al + RCl (V) в про-

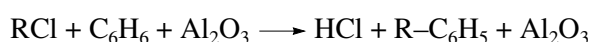
Таблица 3. Влияние различных факторов на конверсию децена-1 *S* под действием каталитической системы Al марки ПА-4-ТБХ-НСI в олигодецены на строение и фракционный состав олигодеценов (децен-1 – 20 мл)

Al, моль/л	НСI, моль/л	ТБХ : Al	T, °C	Время, мин	S, мас. %	Хлор, м. д.	Олигодецены, мас. %		
							C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀
0.0665	0.332	5	100	60	96.2	7618	51.00	29.72	15.79
0.0665	0.332	5	110	120	98.9	–	43.91	37.45	12.93
0.0665	0.332	5	110	60	100	–	47.40	37.97	12.29
				120	100	7214	–	–	–
0.0665	0.332	5	120	60	98.5	8496	56.20	33.53	8.55
0.026	0.133	5	110	60	93.9	–	49.82	33.53	3.80
				120	96.3	4303	–	–	–
0.040	0.200	5	110	60	100	–	50.45	35.77	11.25
				120	100	6343	–	–	–
0.0533	0.265	5	110	60	100	5478	51.67	35.72	10.56
0.0665	0.332	5	110	120	98.9	–	45.50	38.80	13.40
0.0665	0.199	3	110	60	100	–	42.22	38.75	14.63
				120	100	–	48.29	33.28	14.43
0.0665	0.266	4	110	60	97.8	5653	54.95	30.61	12.42
0.0665	0.332	5	110	120	98.9	–	45.50	38.80	13.40
0.0665	0.332	5	110	120	98.9	–	45.50	38.80	13.40
0.0665	0.113	5	110	60	100	7411	43.22	36.58	13.09
0.0665	0.010	5	110	60	100	9970	49.00	37.38	11.32

Примечание. C₂₀, C₃₀, C₄₀ – содержание димеров, тримеров и тетрамеров децена-1 в продуктах его олигомеризации.

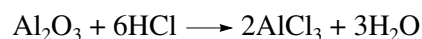
цессе олигомеризации при повышенных температурах (>95°C) высокоэффективна без каких-либо дополнительных активаторов алюминия и сокатализаторов, так как и активатором алюминия и сокатализатором являются упомянутые RCl. Это одно из главных достоинств данных катализаторов, поскольку в них исключается необходимость использования в процессе олигомеризации в качестве основы катализатора высокорекционноспособных, опасных в обращении и дорогостоящих R_nAlCl_{3-n} (n = 1–3).

Сами по себе бензол и толуол не могут активировать алюминий. Активирующее действие этих соединений обусловлено, видимо, тем, что под действием оксида алюминия происходит медленное алкилирование бензола и толуола хлоралкилом, в результате чего образуется хлористый водород:



Хлористый водород при наличии микропримесей воды растворяет алюминийоксидную оболочку

на поверхности частиц Al и, таким образом, активирует его:



Ранее нами было установлено [11], что предельная конверсия глубоко осушенного цеолитами децена-1, содержащего ≤0.001 мас. % воды, при олигомеризации его в олигодецены под действием системы ЭАСХ-ТБХ в оптимальных условиях изменялась в пределах 96.5–98.3 мас. %. С увеличением содержания воды в реакционной среде (мольное соотношение H₂O : ЭАСХ менялось от 0.01 до 2.40) в процессе олигомеризации децена-1 под действием системы ЭАСХ-H₂O-ТБХ при прочих неизменных условиях снижалась конверсия децена-1 в олигодецены от 98.3 до 14.0 мас. %. В настоящей работе нами установлено, что аналогичным образом вода воздействует на процесс олигомеризации децена-1 и под действием систем Al марки АСД-4-йод-ТБХ и Al марки АСД-4-ЭАСХ-ТБХ. Увлажненный децен-1 (до равновесной концентрации воды 0.0036 мас. % в децене-1) при 20–95°C под действием системы

Al марки АСД-4-ТБХ не олигомеризуется. Отсутствие олигомеризации в указанных выше условиях обусловлено, видимо, тем, что продолжительность индукционного периода при взаимодействии Al с ТБХ под действием воды резко возрастает. Модифицирование системы Al марки АСД-4-ТБХ йодом (1.0 мол. % от Al) приводит к олигомеризации даже увлажненного децена-1 без индукционного периода с конверсией децена-1, достигающей 76.7 мас. %. Можно предположить, что активация алюминия в системе $Al-I_2-H_2O$ -ТБХ происходит продуктами реакции йода с водой.

Как и в случае системы ЭАСХ-ТБХ [11], увеличение содержания воды в реакционной среде (от 0.0041 до 0.055 моль/л) при олигомеризации децена-1 под действием системы Al-ЭАСХ-ТБХ практически не влияет на конверсию децена-1 и на содержание димеров и тримеров децена-1 в продуктах. При мольном соотношении $H_2O : Al$, изменяющемся от 0 до 0.82, конверсия децена-1 в олигодецены под действием системы Al марки АСД-4-ЭАСХ- H_2O -ТБХ превышает 97.0 мас. %. Рост мольного соотношения $H_2O : \Sigma Al$ в этой системе в области 0.01–0.82 (0.0041–0.055 моль H_2O /л) сопровождается медленным, а при дальнейшем его повышении от 0.82 до 8.32 – резким снижением конверсии децена-1 в олигодецены.

Данные о влиянии состава каталитических систем Al-ТБХ и Al марки ПА-1 и ПА-4-ЭАСХ-ТБХ, температуры и других факторов на конверсию *S* децена-1 в олигодецены и на фракционный состав продуктов приведены в табл. 1. Видно, что при прочих одинаковых условиях активация алюминия в упомянутых системах под влиянием ЭАСХ и повышение температуры приводит к сокращению и даже к исчезновению индукционного периода. Конверсия децена-1 в олигодецены и содержание димеров и тримеров децена-1 в продуктах при этом возрастают, а содержание высокомолекулярных олигодеценов снижается (при 120°C – до 10.2 мас. %).

В табл. 2 приведены сравнительные данные об олигомеризации децена-1 при 95°C под действием систем ЭАСХ-ТБХ, Al марки АСД-4-ЭАСХ-ТБХ и Al марки АСД-4-ТБХ. Олигомеризация децена-1 при 95°C под действием первых двух систем протекает без индукционного периода, а под действием последней системы – с тридцатиминут-

ным индукционным периодом. Конверсия децена-1 под действием сравниваемых каталитических систем в сопоставляемых случаях равна 85.0 мас. %. Из табл. 2 следует, что модифицирование системы ЭАСХ-ТБХ алюминием приводит к существенному повышению содержания димеров и тримеров децена-1 в продуктах. Наиболее высокое содержание тримеров децена-1 (49.66 мас. %) наблюдалось в продуктах олигомеризации децена-1 под действием двухкомпонентной системы Al марки АСД-4-ТБХ.

Под действием систем Al марки АСД-4, ПА-1 или ПА-4-ТБХ (мольное соотношение ТБХ : Al = 5) при $T > 95^\circ C$ децен-1, содержащий не более 0.001 мас. % влаги, олигомеризуется и в отсутствие активаторов алюминия (табл. 1, 2). Как уже отмечалось, при 95°C олигомеризация децена-1 под действием указанных двухкомпонентных систем протекает с индукционным периодом. Продолжительность индукционного периода, при прочих одинаковых условиях, зависит не только от температуры (30 мин при 95°C, 25 мин при 100°C и не более 5 мин при 120°C), но и от характеристик алюминия. В случае активации алюминия ЭАСХ индукционный период сокращается при повышении мольного соотношения ЭАСХ : Al и уже при мольном соотношении ЭАСХ : Al = 0.1 полностью исчезает.

Из табл. 1 видно, что активация алюминия ЭАСХ обеспечивает возможность осуществления олигомеризации децена-1 под действием системы Al-ЭАСХ-ТБХ без индукционного периода даже при 65°C. Это можно объяснить тем, что олигомеризация децена-1 в действительности начинается под действием системы ЭАСХ-ТБХ, которая является высокоактивной даже при 20°C [11]. В указанных условиях замена Al марки ПА-1 на Al марки ПА-4 в системе Al-ЭАСХ-ТБХ сопровождается снижением конверсии децена-1 в олигодецены от 68.3 до 31.2 мас. %. Это коррелирует с соответствующим изменением дисперсности частиц алюминия (1 и 4 мкм соответственно). При 95°C олигомеризация децена-1 под действием системы Al марки ПА-4-ЭАСХ-ТБХ (ТБХ : ΣAl = 3.0–5.0) протекает с высокой конверсией децена-1, изменяющейся за 2 ч в пределах 86.0–94.8 мас. %. Конверсия децена-1 в олигодецены с повышением температуры от 95 до 120°C при прочих неизменных условиях возрастает от 71.1 до 92.4 мас. %.

Содержание димеров децена-1 в продуктах, полученных под действием системы Al марки АСД-4-ТБХ, изменялось в интервале 16.0–28.8 мас. %, а содержание тримеров децена-1 в области 35.4–49.7 мас. %. В случае систем, включающих Al марки ПА-1 или ПА-4, содержание димеров изменяется в пределах от 17.8 до 37.7 мас. %, а содержание тримеров деценов изменяется в пределах 21.2–37.4 мас. %. Суммарное содержание наиболее широко применяемых ди-, три- и тетрамеров децена-1 в продуктах олигомеризации под действием этих систем при варьировании условий олигомеризации изменяется в интервале 70–80 мас. % (табл. 1–3). Из приведенных данных следует, что фракционный состав олигодеценов больше всего зависит от характеристик алюминия и от природы активатора алюминия.

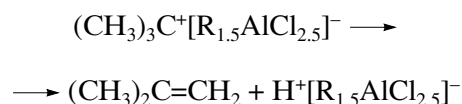
Полученные олигодецены характеризуются высокой степенью разветвленности (288–482 CH_3 -групп/1000 CH_2 -групп) и содержат молекулы с *транс*-виниленовыми двойными связями (в ИК-спектрах присутствует полоса 968 см^{-1}). Высокое соотношение $\text{CH}_3 : \text{CH}_2 = 1 : (2.07\text{--}3.47)$ в олигодеценах (полосы 1380 и 720 см^{-1}) свидетельствует об изомеризации децена-1 перед вхождением его в растущую цепочку и(или) об изомеризации цепи в актах ее роста.

Как уже отмечалось, модельными экспериментами установлено, что алюминий и ТБХ сами по себе реакцию олигомеризации децена-1 не катализируют. Катионные активные центры в системах Al–RCl появляются в результате глубокого взаимодействия Al с RCl. Реакции алюминия с RCl еще не изучены. По аналогии с реакциями Вюрца и Гриньяра можно предположить, что реакции очищенного от алюминийоксидной оболочки Al с RCl приводят к образованию на поверхности частиц алюминия алкилалюминийсесквихлорида, алкилалюминийдихлорида, треххлористого алюминия, а также карбониевых солей упомянутых алюминийсодержащих соединений. В простейшем случае реакцию алюминия с RCl можно описать следующей схемой:



Образующиеся таким образом молекулы карбониевой соли $\text{R}^+[\text{R}_{1.5}\text{AlCl}_{2.5}]^-$ как раз и представля-

ют собой активный центр катионной олигомеризации олефинов. Когда в качестве RCl выступает ТБХ, карбониевая форма активного центра $\text{R}^+[\text{R}_{1.5}\text{AlCl}_{2.5}]^-$ может легко превращаться в протонную форму:



Результаты детального исследования олигомеризации децена-1 под действием систем Al–ЭАСХ–ТБХ (табл. 1, 2) и Al–HCl–ТБХ (табл. 3), как уже отмечалось, указывают на то, что конверсия децена-1, а также фракционный состав и строение олигодеценов (их разветвленность, ненасыщенность и содержание в них хлора) при прочих одинаковых условиях существенно зависят от характеристик Al (его дисперсности, степени чистоты, присутствия в нем легирующих добавок – Mg, Ti) и мольного соотношения ТБХ : Al. Эти наблюдения предположительно можно объяснить тем, что строение образующихся в реакциях Al с RCl интермедиатов $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($n = 1.5, 1.0$ и 0) и строение образующихся на их основе катионных активных центров определяются характеристиками исходного Al. В частности, присутствующие в Al марки АСД-Т легирующие добавки титана в реакциях с ТБХ могут превращаться в хлориды титана, которые могут (как и другие присутствующие или образующиеся в рассматриваемых системах соединения) сильно влиять на олигомеризацию децена-1. Высказанное предположение согласуется с результатами исследований, описанных в работах [4, 5].

В ряду изученных активаторов алюминия марки ПА-1 и ПА-4 наиболее перспективными для промышленного использования являются ЭАСХ и HCl (табл. 1–3). В отличие от ЭАСХ активирующее действие хлористого водорода по отношению к алюминию в системе Al марки ПА-4–HCl–ТБХ проявляется только при $100\text{--}150^\circ\text{C}$ при мольном соотношении $\text{HCl} : \text{Al} = 1.0\text{--}5.0$ и $\text{ТБХ} : \text{Al} = 3.0\text{--}5.0$. Олигомеризация децена-1 под действием этой системы в указанных условиях протекает без индукционного периода с почти 100%-ной конверсией децена-1 в олигодецены в течение 60 мин. Олигомеризация децена-1 под действием системы Al марки ПА-4–HCl–ТБХ при 110°C протекает с высокой конверсией (93.6 мас. % за 60 мин и 96.3 мас. % за 120 мин) даже при пони-

женной концентрации алюминия (0.026 г-атом Al/л децена-1). Повышение концентрации Al марки ПА-4 до 0.0665 г-атома Al/л децена-1 приводит к повышению конверсии децена-1 до 100 мас. %. Варьирование мольного соотношения ТБХ : Al от 3.0 до 5.0 или HCl : Al от 1.0 до 5.0 в системе Al марки ПА-4-HCl-ТБХ при прочих неизменных условиях практически не влияет на конверсию децена-1 (табл. 3). Из этой таблицы видно, что варьирование условий олигомеризации децена-1 под действием рассматриваемой системы позволяет в широких пределах регулировать фракционный состав продуктов олигомеризации: содержание димеров децена-1 изменяется в пределах 34.1–44.7 мас. %, содержание тримеров – 22.4–43.0 мас. %, содержание тетрамеров – 8.3–11.9 мас. %, а суммарное содержание более высокомолекулярных олигодеценов не превышает 3.7 мас. %. Это наиболее характерная и важная особенность олигомеризации децена-1 под действием системы Al марки ПА-4-HCl-ТБХ. Наблюдаемое резкое повышение доли димеров и тримеров децена в продуктах олигомеризации под действием данной системы указывает на преимущественное образование и функционирование в ней протонированных форм активных центров (H^+A^-), которые, согласно работам [4, 5], обеспечивают резкий рост относительной скорости передачи цепи на мономер.

В процессе олигомеризации децена-1 под действием системы Al марки ПА-4-HCl-ТБХ образуются высокоразветвленные ненасыщенные низкомолекулярные олигодецены C_{20} – C_{60} . Некоторая часть молекул олигодеценов (около 1 мол. %) содержит не двойную связь, а атом хлора. Разветвленность молекул олигодеценов и содержание в них хлора увеличиваются, а ненасыщенность снижается при повышении концентрации катализатора (табл. 3). Проведенные исследования показали, что все олигодецены, полученные под действием каталитических систем Al-RCl при мольном соотношении RCl : Al \geq 3.0 содержат до 0.7 мас. % хлора (табл. 4). Как уже отмечалось, в молекулы ди-, три-, тетра- и более высокомолекулярных олигомеров децена атомы хлора входят в актах обрыва цепи при присоединении анионов хлора из анионной части активного центра к карбокатиону. При этом атомы хлора в олигодеценах могут присутствовать во фрагментах молекул RCH_2Cl , R_2CHCl и R_3CCl (т.е. в виде первичного,

вторичного и третичного хлора). Наиболее прочными и наименее реакционноспособными среди них являются связи C–Cl в олигодеценах, содержащих фрагменты CH_2Cl .

Присутствие хлора в олигодеценах, являющихся основой низкозастывающих (до $-72^\circ C$) синтетических масел ПАО-2, ПАО-4, ПАО-6, ПАО-8 и ПАО-10 недопустимо, поскольку хлор вызывает коррозию оборудования не только на всех стадиях получения олигодеценов, но и при использовании олигодеценовых основ синтетических масел. Поэтому хлор необходимо удалить не только из основных фракций олигодеценов, но и из продуктов олигомеризации (олигомеризата) на ранних стадиях их получения.

Характер влияния характеристик Al и мольного соотношения RCl : Al на содержание хлора в олигодеценах и на их фракционный состав изучен на примере олигомеризации децена-1 под действием применяемой в промышленности системы Al + ТБХ. Полученные результаты приведены в табл. 4. Видно, что под действием системы Al марки АСД-4-ТБХ при мольном соотношении ТБХ : Al = 5.0–2.5 и $120^\circ C$ децен-1 олигомеризуется с конверсией 95.5–100 мас. %. Снижение мольного соотношения ТБХ : Al марки АСД-4 от 2.5 до 2.0 при прочих неизменных условиях приводит к уменьшению конверсии децена-1 от 98.2 до 10.1 мас. %. Изменение мольного соотношения ТБХ : Al марки АСД-4 от 5.0 до 2.0 вызывает монотонное снижение содержания хлора от 0.755 до 0.466 мас. % и увеличение доли димеров децена-1 в олигодеценах от 30 до 50 мас. %. Конверсия децена-1 при олигомеризации на системах, включающих Al марки ПА-1, ПАП-1 или АСД-Т и ТБХ, при мольных соотношениях ТБХ : Al = 5.0–0.75 и $120^\circ C$ достигает 100%. В случае системы Al марки ПА-4-ТБХ при мольном соотношении ТБХ : Al = 5.0–1.5 олигомеризация децена-1 также протекает с конверсией 100%, но дальнейшее снижение этого соотношения сопровождается резким уменьшением конверсии децена-1 в олигодецены. Характеристики Al и изменение мольного соотношения ТБХ : Al действуют специфично на все характеристики олигодеценов. В частности, замена Al марки АСД-4 в каталитической системе Al-ТБХ на Al марки ПА-4 и изменение соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 от 5.0 до 2.0

Таблица 4. Влияние марки Al и мольного соотношения $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} : \text{Al}$ в катализаторе Al–ТБХ олигомеризации децена-1 на конверсию, содержание органически связанного хлора в олигодеценах и на их фракционный состав (децен-1: 20 мл = 14.8 г = 0.1055 моль, время реакции 120 мин, $T = 120^\circ\text{C}$, Al = 0.036 г = 0.00133 моль = 0.0665 моль/л)

Марка Al	ТБХ, моли	ТБХ : Al	S, мас. %	Димер, мас. %	Тример, мас. %	Тетрамер, мас. %	Хлор		
							м. д.	мас. %	
АСД-4	0.007	5.0	85.5	28.8	45.6	–	7555	0.75	
	0.007	5.0	97.2	11.8	27.9	–	7210	0.72	
	0.004	3.0	100	48.3	11.1	2.1	6801	0.68	
	0.004	2.8	100	51.3	17.1	3.6	7300	0.73	
	0.003	2.5	98.2	42.3	16.8	3.3	6625	0.66	
	0.003	2.0	10.1	н. о.	н. о.	н. о.	4666	0.46	
ПА-4	0.007	5.0	98.6	54.5	36.9	8.5	–	–	
	0.004	3.0	100	43.4	32.9	12.8	1367	0.13	
	0.004	2.8	100	45.0	25.5	9.9	319	0.03	
	0.003	2.5	100	45.7	23.1	7.8	474	0.04	
	0.003	2.0	100	39.3	31.1	12.4	255	0.025	
	0.002	1.75	100	36.7	36.1	11.1	332	0.033	
	0.002	1.5	100	34.7	43.0	14.5	460	0.046	
	0.002	1.25	12.4	0.5	0.8	0.3	574	0.045	
	0.001	1.0	11.4	0	0.12	0	1580	0.15	
	ПА-1	0.004	3.0	100	30.8	37.9	11.5	2987	0.29
0.004		2.8	100	39.7	35.4	14.3	1869	0.18	
0.003		2.5	100	37.6	33.2	10.0	287	0.028	
0.003		2.0	100	44.3	15.6	4.8	474	0.047	
0.002		1.75	100	39.7	24.6	7.8	452	0.045	
0.002		1.5	100	42.7	24.9	5.0	514	0.051	
0.002		1.25	100	48.5	17.0	4.0	585	0.058	
0.001		1.0	100	45.5	23.5	6.9	334	0.033	
0.001		0.75	100	35.4	23.4	7.0	398	0.039	
ПАП-1		0.007	5.0	100	55.6	23.5	7.2	–	–
	0.004	3.0	100	50.7	22.0	6.6	4478	0.44	
	0.004	2.8	100	39.7	20.2	5.4	6428	0.44	
	0.003	2.5	100	51.3	15.6	3.8	2913	0.29	
	0.003	2.0	96.5	32.8	12.1	1.1	2806	0.28	
	0.002	1.75	100	43.6	24.3	7.5	2151	0.21	
	0.002	1.5	100	51.2	22.1	6.4	1711	0.17	
	0.002	1.25	100	52.7	21.4	6.1	1062	0.10	
	АСД-Т	0.007	5.0	100	52.6	26.8	3.4	5405	0.54
		0.004	3.0	100	48.7	22.6	4.2	335	0.033
0.004		2.8	100	46.4	36.7	8.8	295	0.029	
0.003		2.5	100	32.1	25.4	6.8	247	0.025	
0.003		2.0	97.0	24.7	21.7	5.4	5380	0.53	

приводит к монотонному снижению содержания хлора в олигодеценах от 0.624 до 0.025 мас. %. При последующем уменьшении соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 от 2.0 до 1.0 содержание хлора вновь увеличивается и при соотношении ТБХ : Al марки ПА-4 = 1.0 оно фактически равно содержанию хлора при ТБХ : Al марки ПА-4 = 3.0. Содержание димеров децена-1 в продуктах его олигомеризации под действием системы Al марки ПА-4–ТБХ при снижении мольного соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 от 5.0 до 1.5 монотонно снижается от 54.5 до 34.7 мас. %. Содержание тримеров децена-1 при этом изменяется экстремально от 36.9 до 43.0 с минимумом при 23.1 мас. % при мольном соотношении ТБХ : Al марки ПА-4 = 2.5. Суммарное содержание димеров и тримеров децена-1 в продуктах его олигомеризации при варьировании мольного соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 изменяется в диапазоне 68.8–91.4 мас. %. Из совокупности результатов, полученных в данной серии опытов следует, что оптимальные результаты по всем показателям процесса (конверсия, фракционный состав продуктов, содержание хлора в олигодеценах) при олигомеризации децена-1 под действием системы Al марки ПА-4–ТБХ наблюдаются при мольном соотношении ТБХ : Al марки ПА-4 = 1.5–2.0 (табл. 4). При таком соотношении ТБХ недостаточно для полного растворения присутствующего в системе алюминия. Некоторая часть алюминия в активированном состоянии остается не растворенной в реакционной среде до полного завершения олигомеризации. Именно этот избыточный алюминий производит дехлорирование хлоролигодеценов, обеспечивая снижение содержания хлора в продуктах. Остающийся после дехлорирования алюминий вместе с продуктами олигомеризации в виде суспензии выводится из реактора. В процессе выделения отработанного катализатора из продуктов реакции методом водно-щелочной (NaOH) отмычки он превращается в водорастворимый алюминат натрия NaAlO_2 и также удаляется из олигомеризата.

Аналогичные результаты получены и в сериях опытов по олигомеризации децена-1 под действием систем Al марки ПА-1, ПАП-1 и АСД-Т–ТБХ при 120°C при мольных соотношениях Al : ТБХ \leq 3.0. Из сравнения результатов всех серий опытов

можно заключить, что наиболее существенные различия определяются характеристиками алюминия. Из табл. 4 видно, в частности, что в случае системы Al марки ПА-4–ТБХ минимальное содержание хлора в олигодеценах, равное 0.029 мас. %, соответствует мольному соотношению ТБХ : Al = 2.5. Дальнейшее снижение мольного соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 до 0.75 приводит к повышению содержания хлора в продуктах. В случае системы Al марки ПА-1–ТБХ, минимальное содержание хлора в олигодеценах, равное 0.058 мас. %, получается при мольном соотношении ТБХ : Al = 1.25. В олигомерах децена-1, в присутствии каталитической системы Al марки ПАП-1–ТБХ содержание хлора в олигодеценах монотонно снижается от 0.652 мас. % при соотношении ТБХ : Al = 5.0 до 0.106 мас. % при ТБХ : Al = 1.25. Содержание хлора в олигодеценах, полученных в ходе реакции олигомеризации децена-1 под действием каталитической системы Al марки АСД-Т–ТБХ, проходит через минимум, соответствующий 0.029 мас. % хлора, который наблюдается при соотношении ТБХ : Al = 2.8. Разработанные нами системы Al–RCl [6–10] как катализаторы олигомеризации олефинов очень сложны для всестороннего понимания механизма их действия. Немонотонный характер зависимости содержания остаточного хлора в олигодеценах от мольного соотношения ТБХ : Al в области соотношений ТБХ : Al \leq 3.0 можно объяснить разнонаправленным воздействием этого параметра на процессы активации частиц алюминия, образования катионных активных центров и дехлорирования хлорсодержащих олигодеценов. Более определенные заключения по этому и другим затронутым в статье вопросам можно будет сделать только на основе дополнительных целенаправленных исследований.

МЕХАНИЗМ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДЕЦЕНА-1

Механизм реакций инициирования олигомеризации, изомеризации децена, роста, передачи и обрыва цепи в процессе олигомеризации децена-1, исходя из литературных данных [4, 5] и полученных нами результатов, можно представить следующей упрощенной схемой.

Таблица 5. Сопоставление основных характеристик синтезированных и гидрированных в ИПХФ РАН образцов ПАО-4 с характеристиками соответствующих фирменных продуктов

Образец	Кинематическая вязкость, сСт (40°C/100°C)	Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Температура вспышки, °С	Плотность при 20°C, г/см ³
I	15.67/3.69	129	-72	210	0.814
II	20.22/4.06	133	-76	216	0.826
III	19.31/3.98	122	-70	200	0.802
Amoco	17.63/5.28	130	-66	220	0.822
Chevron	18.45/4.14	136	-68	218	0.816

– Расширить сырьевую базу производства и уменьшить себестоимость синтетических масел путем вовлечения в переработку не только индивидуальных и смесей олефинов от пропилена до тетрадецена, но и различных олефинсодержащих отходов нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, без существенного изменения технологической схемы.

Все научные результаты, полученные на лабораторном уровне, были подтверждены на опытной установке ИПХФ РАН с наработкой и аттестацией представительных партий низко застывающих синтетических масел. Эти результаты были воплощены в базовый, а затем и в рабочий проекты завода синтетических масел, включающего следующие основные стадии: олигомеризацию децена-1 под действием растворимого катализатора ЭАСХ–модификатор–ТБХ в трубчатом реакторе и под действием каталитических систем Al–ЭАСХ–ТБХ, Al–ТБХ в системе двух реакторов смешения; под действием систем Al–RCI при мольных соотношениях RCI : Al < 3.0 в ходе олигомеризации децена-1 одновременно с олигомеризацией происходит и дехлорирование хлоролигодеценов; термическое дегидрохлорирование продуктов (резервная стадия); водно-щелочную дезактивацию и выделение из продуктов олигомеризации отработанного катализатора; разделение продуктов олигомеризации на целевые фракции (ПАО-2, ПАО-4, ПАО-6 и ПАО-10) в системе трех колонн; гидрирование выделенных фракций под действием никелевого катализатора; компаундирование гидрированных фракций ПАО присадками в товарные масла.

На основе результатов фундаментальных научных исследований в ИПХФ РАН выполнена отработка процесса получения основ синтетических олигодеценовых масел на опытной установке по полной технологической схеме и выданы исходные данные на проектирование промышленного производства. Основные решения по процессу запатентованы. По лицензии, приобретенной Открытым акционерным обществом “Татнефть” у ИПХФ РАН, в городе Нижнекамске в 2003 г. построен современный завод мощностью 15000 тонн синтетических масел в год [3]. Этот завод работает на отечественной сырьевой базе. Он производит широкий ассортимент синтетических и полусинтетических масел для различных потребителей России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
2. Чирков Н.М., Матковский П.Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М.: Наука, 1974.
3. Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П., Савченко В.И., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Тахаутдинов Ш.Ф., Ханнанов Р.Г., Маганов Н.У., Бусыгин В.М., Яруллин Р.С., Михайлович Дж., Йотанович К. Разработка и промышленная реализация процесса получения синтетических олигодеценовых масел. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2004.
4. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978.
5. Kennedy J.P., Marechal E. Carbocationic Polymerization. New York: Wiley, 1982.

6. *Матковский П.Е., Старцева Г.П., Савченко В.И., Троицкий В.Н., Алдошин С.М.* Пат. 2212936 Россия. 2001 // Б. И. 2003. № 27.
7. *Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В.* Пат. 2199516 Россия. 2001 // Б. И. 2003. № 6.
8. *Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В.* Пат. 2212935 Россия. 2001 // Б. И. 2003. № 27
9. *Матковский П.Е., Савченко В.И., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В.* Пат. 2201799 Россия. 2000 // Б. И. 2003. № 10.
10. *Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П., Савченко В.И., Михайлович Дж., Йотанович К., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Ханнанов Р.Г., Яруллин Р.С., Тахутдинов Ш.Ф.* Пат. 2287552 Россия. 2004 // Б. И. 2006. № 32.
11. *Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Чуркина В.Я., Бойко Г.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Баймашова Г.М., Васильева Л.П., Кузаев А.И., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Михайлович Дж., Йотанович К.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1993.

Oligomerization of 1-Decene under the Action of Catalytic Systems Based on Al–Aluminum Activator-RCl and Al–RCl

P. E. Matkovskii^a, G. P. Startseva^a, V. Ya. Churkina^a, E. I. Knerel'man^a,
G. I. Davydova^a, L. P. Vasil'eva^a, and R. S. Yarullin^b

^a Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b OAO Tatneftekhinvest-holding,
ul. N. Ershova 29, Kazan, 420045, PO 113, Russia
e-mail: pem@icp.ac.ru

Abstract—Novel catalytic systems for the cationic oligomerization of 1-decene into synthetic poly(α -olefin) oils have been worked out; these systems include a highly disperse (0.1–40 μm) aluminum, an aluminum activator [I_2 , Mg, $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_{3-n}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ and some other RX, HCl, benzene, and toluene], and a cocatalyst based on organic halide compounds RX (R is primary, secondary, or tertiary alkyl, allyl, or benzyl; O is Cl, Br, or I). We study the effect of various factors (characteristics of Al, nature of aluminum activator, RN1 : Al molar ratio in the catalyst, concentration of Al, temperature, benzene additives, reaction duration) on the conversion of 1-decene into poly(α -olefins), the fractional composition of oligomerization products, the content of chlorine in poly(α -olefins), and the structure and physicochemical characteristics of fractions.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 11, с. 2016–2022

УДК 541.64:532.73

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА В БЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ КОНВЕРСИЙ

© 2008 г. Д. И. Калугин*, Ю. А. Талызенков**, М. Б. Лачинов*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

**Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 24.05.2007 г.

Принята в печать 01.04.2008 г.

Изучена кинетика радикальной полимеризации N-винилкапролактама в широком интервале конверсий, инициированная термическим разложением ДАК при 60°C в растворах мономера в бензоле. Теплота полимеризации N-винилкапролактама равна 76.0 ± 0.9 кДж/моль, полимеризация N-винилкапролактама на начальных конверсиях имеет первый порядок по мономеру и порядок 0.5 по инициатору. Величина отношения констант скорости роста и обрыва цепи $k_p/k_o^{0.5}$ составляет $0.578 \text{ л}^{0.5}/(\text{моль с})^{0.5}$, что свидетельствует о высоком значении константы скорости роста цепи $k_p > 10^3 \text{ л/моль с}$. При высокой исходной концентрации мономера на кинетических кривых наблюдается слабо выраженный гель-эффект, а на ГПХ кривых полимеров появляется вторая высокомолекулярная мода, интенсивность которой растет с конверсией. Наблюдаемые кинетические закономерности интерпретируются в рамках представлений о диффузионном контроле гель-эффекта.

ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые полимеры находят широкое применение в медицине и косметологии. Они обычно выступают в качестве носителей биологически активных веществ, на их основе готовят разделительные мембраны, сорбенты, коагулянты, флокулянты и т.п. Этот перечень практического применения водорастворимых полимеров может быть существенно расширен, поскольку изменение их химического строения приводит к новым функциональным свойствам.

Поли-N-виниламиды – один из наиболее важных классов водорастворимых полимеров. Осо-

бое место среди остальных поли-N-виниламидов занимает поли-N-винилкапролактама (ПВК), поскольку его растворы в воде имеют НКТР при температурах функционирования живых систем (32–37°C) [1]. Термочувствительность этого полимера в весьма важном интервале температур открывает широкие перспективы в разработке новых методов доставки лекарственных препаратов в живых организмах.

ПВК получают радикальной полимеризацией соответствующего мономера. Несмотря на высокий интерес к данному полимеру, сведения о его радикальной полимеризации весьма ограничены и не содержат многих важных количественных характеристик реакции [2–4]. В этой связи целью

E-mail: kalugin_denis@mail.ru (Калугин Денис Иванович).

настоящей работы было изучение кинетики радикальной полимеризации ВК в широком интервале конверсий в сочетании с определением термодинамических и кинетических параметров этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер ВК (фирмы “Aldrich”) очищали перекристаллизацией из гексана или гептана. Полученный осадок фильтровали, промывали холодным гептаном или гексаном и сушили на воздухе до постоянной массы. Мономер имел $T_{пл} = 33–34^{\circ}\text{C}$, что согласуется с литературными данными [5].

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, растворенный кислород удаляли многократным замораживанием в жидком азоте и выдерживанием смеси под низким давлением (5×10^{-3} мм рт. ст.).

Кинетику полимеризации ВК изучали методом изотермической калориметрии на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1А в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения при заданной температуре. Преобразованный с помощью аналогового цифрового устройства сигнал записывали на компьютер. Данные обрабатывали с помощью специальной программы для получения различных типов кинетических кривых.

Для калориметрических исследований брали стеклянные ампулы диаметром 5 мм и объемом полимеризационной смеси около 0.3 мл.

Полимер лиофильно сушили из бензола с последующим удалением непрореагировавшего мономера промыванием гексаном или гептаном, в котором полимер не растворим. Осадок полимера сушили в вакууме до постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ по полиэтиленгликольным стандартам на жидкостном хроматографе “Waters” с колонкой, наполненной ультрагидрогелем с размером пор 1000 Å. Анализ проводили в 0.1 М NaNO_3 в смеси вода–ацетонитрил (объемное соотношение 55 : 45) при 30°C и скорости элюирования 0.5 мл/мин. Содержание полимера в каждой фракции определяли с помощью рефрактометрического детектора R 410.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплота полимеризации ВК

В литературе отсутствуют данные о теплоте полимеризации ВК, величина которой была измерена в настоящей работе. Поскольку мономер представляет собой кристаллическое вещество, реакцию проводили в растворе. В качестве растворителя был выбран бензол как неполярное и инертное с позиции образования водородных связей соединение. Нагревание раствора полимера в бензоле не вызывает выпадения осадка, как в водных растворах, поэтому реакционная система остается гомогенной на протяжении всего процесса полимеризации. Определенная методом калориметрии теплота полимеризации равна 76.0 ± 0.9 кДж/моль. Это значение заметно выше, чем для большинства виниловых мономеров [6] и свидетельствует о невысокой энергии сопряжения π -электронов двойной связи $\text{C}=\text{C}$ с заместителем – капролактамовым циклом. Слабое сопряжение, вероятно, связано с некомпланарностью π -электронов двойной связи $\text{C}=\text{C}$ и электронов карбонильной группы кольца. Следует отметить, что теплота полимеризации ВК несколько выше теплоты полимеризации N-винилпирролидона (ВП), составляющей 58.6 ± 0.9 кДж/моль [7]. По всей видимости, с увеличением размера цикла уменьшается степень сопряжения π -электронов двойной связи $\text{C}=\text{C}$ с заместителем, т.е. размер цикла заместителя влияет на величину теплоты полимеризации.

Далее были изучены кинетические закономерности полимеризации ВК на начальных и глубоких степенях превращения в растворе бензола под действием ДАК. С этой целью было проведено две серии экспериментов: одна – при разбавлении мономерной смеси бензолом, вторая – при изменении концентрации инициатора, т.е. постоянной концентрации мономера. Проведенные эксперименты позволили определить кинетические порядки реакции по концентрации исходных реагентов.

На рис. 1 представлены интегральные кинетические кривые полимеризации ВК обеих серий в координатах конверсия q –время t . В обоих случаях все интегральные кривые имеют одинаковый вид. В первом случае (рис. 1а) на начальных конверсиях кинетические кривые совпадают, имеют один и тот же угол наклона, что связано с одина-

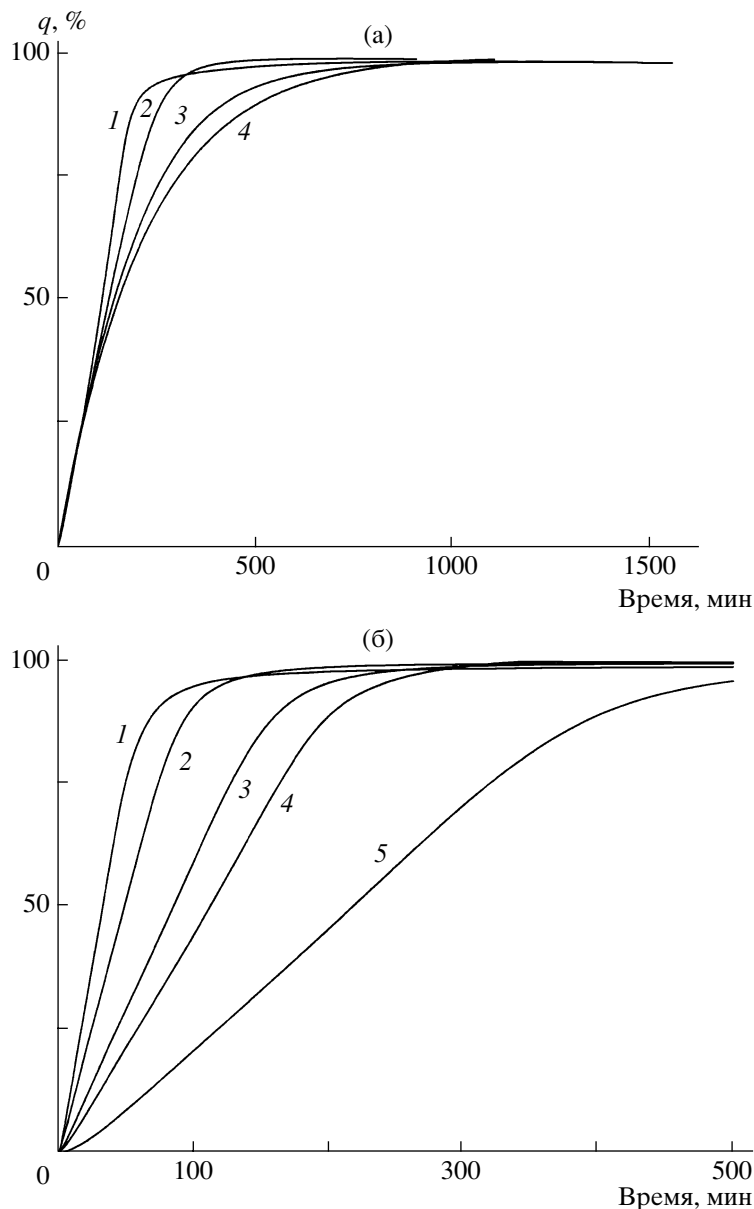


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в системе ВК–бензол–ДАК. $T = 60^\circ\text{C}$. а: $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ВК}] = 6.5$ (1), 5 (2), 3 (3) и 2 моль/л (4); б: $[\text{ВК}] = 5$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-2}$ (1), 2.5×10^{-2} (2), 1×10^{-2} (3), 5×10^{-3} (4) и 2.5×10^{-3} моль/л (5).

ковой концентрацией инициатора. По мере достижения более глубоких конверсий различия между кривыми становятся заметными, что обусловлено разной степенью автоускорения при разбавлении исходного мономера инертным растворителем. Во втором случае (рис. 1б) интегральные кинетические кривые различаются не только на стадии гелевого эффекта, но и на начальном участке. Такое различие в углах наклона кривых конверсия–время связано с разной исходной

концентрацией инициатора в реакционных смесях.

Скорость полимеризации в обеих сериях на начальном участке неодинаковая и меняется в соответствии с изменением концентрации мономера или инициатора в исходной реакционной смеси. Это следует из рис. 2, на котором приведены кривые полимеризации в координатах скорость–конверсия для обеих серий на начальных стадиях превращения. Из рис. 1 и 2 следует, что реакция ха-

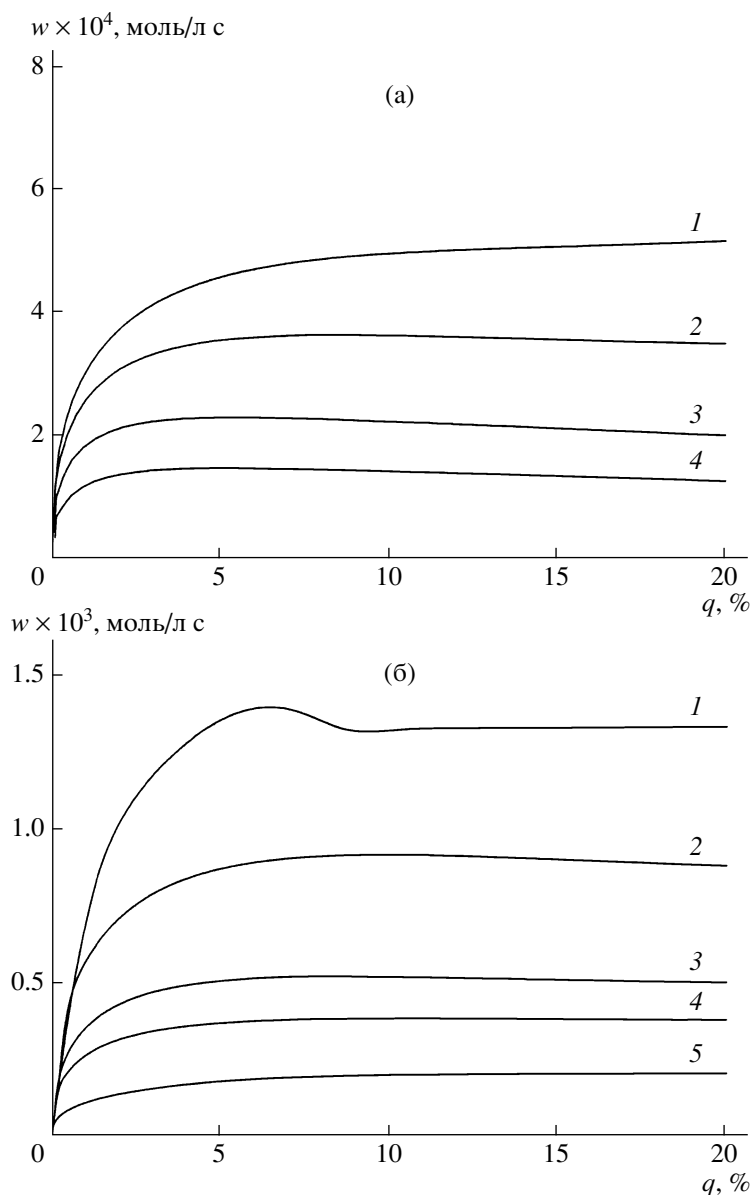


Рис. 2. Зависимость скоростей полимеризации от условий реакции в системе ВК–бензол–ДАК. $T = 60^\circ\text{C}$. а: $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ВК}] = 6.5$ (1), 5 (2), 3 (3) и 2 моль/л (4); б: $[\text{ВК}] = 5$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-2}$ (1), 2.5×10^{-2} (2), 1×10^{-2} (3), 5×10^{-3} (4) и 2.5×10^{-3} моль/л (5).

рактируется постоянством скорости на начальных конверсиях, затем переходит в стадию автоускорения и последующего автоторможения.

Начальные стадии превращения

Кинетические закономерности полимеризации ВК на начальных степенях превращения свидетельствуют о том, что скорость полимеризации имеет первый порядок по концентрации мономера и порядок 0.5 по концентрации инициатора.

Последнее значение указывает на бимолекулярный механизм обрыва радикалов роста.

Для количественного описания активности мономера в реакции полимеризации мы измерили характеристическое отношение констант роста и обрыва цепи $k_p/k_o^{0.5}$. Предварительно была установлена скорость иницирования в изучаемых условиях методом сильного ингибирования, в присутствии стабильного радикала ТЕМПО. При этом кривые зависимости тепловыделения от

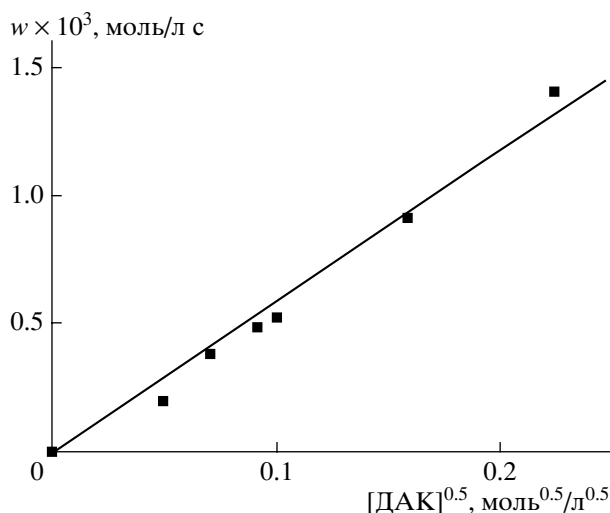


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от $[\text{ДАК}]^{0.5}$ при полимеризации ВК в бензоле при 60°C . $[\text{ВК}] = 5$ моль/л.

времени, регистрируемые калориметром, характеризовались индукционным периодом, величина которого прямо пропорциональна концентрации введенного ингибитора. Рассчитанная таким образом скорость иницирования $v_{\text{и}}$ в данной системе составила 2.4×10^{-8} моль/л с, а константа распада инициатора в данных условиях $k_{\text{расп}} = 3.43 \times 10^{-6}$ с $^{-1}$ из расчета эффективности иницирования $f = 0.7$. Результаты исследования для системы

с концентрацией мономера 2 моль/л приводят к близким значениям величин $v_{\text{и}}$. Для нахождения величины $k_p/k_o^{0.5}$ была использована зависимость скорости полимеризации от $[\text{ДАК}]^{0.5}$, экспериментальные данные которой хорошо ложатся на прямую (рис. 3), тангенс угла наклона которой, определенный методом наименьших квадратов, связан с интересующим нас значением $k_p/k_o^{0.5}$.

Общая константа скорости полимеризации $K = w/[\text{ВК}][\text{ДАК}]^{0.5}$, исходя из этой зависимости, оказывается равной 1.2×10^{-3} л $^{0.5}$ /моль $^{0.5}$ с, в то время как в литературе для полимеризации ВК в толуоле приводится величина $K = 4.8 \times 10^{-4}$ л $^{0.5}$ /моль $^{0.5}$ с [2, 3], что существенно ниже полученной в настоящей работе. Значение $k_p/k_o^{0.5}$ для полимеризации ВК, по нашим данным, составляет 0.578 л $^{0.5}$ /моль $^{0.5}$ с. Для полимеризации ВП, аналога ВК, величина $k_p/k_o^{0.5}$ при $60^\circ\text{C} \sim 0.51$ л $^{0.5}$ /моль $^{0.5}$ с [1, 7]. Если принять, что константа бимолекулярного обрыва имеет одинаковый порядок для большинства виниловых мономеров и составляет $\sim 10^7$ л/моль с, то значение k_p должно быть $\sim 10^3$ л/моль с, т.е. на порядок выше, чем для большинства виниловых мономеров; это коррелирует с уже отмеченным высоким значением теплоты полимеризации. Таким образом, ВК, как и его аналог ВП, характе-

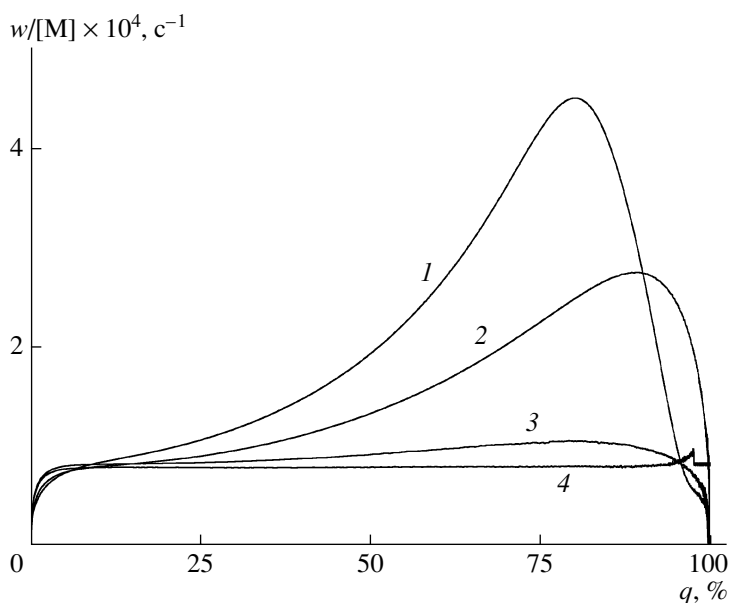


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости полимеризации от конверсии при полимеризации ВК в бензоле при 60°C . $[\text{ДАК}] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ВК}] = 6.5$ (1), 5 (2), 3 (3) и 2 моль/л (4).

ризируются высоким значением константы скорости роста цепи в радикальной полимеризации. Кроме того, по данным начальных стадий превращения (из значения среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n ПВК) была оценена константа передачи цепи на растворитель (бензол), которая оказалась равной 5×10^{-4} .

Гель-эффект при полимеризации ВК

При изучении полимеризации ВК во всем интервале конверсий было показано, что реакция сопровождается автоускорением для реакционных систем с высокой начальной концентрацией мономера ($[M]_0 \geq 5$ моль/л (рис. 4). Solomon с сотрудниками [2] также отмечали слабый гель-эффект при полимеризации ВК в массе.

Уменьшение константы скорости бимолекулярного обрыва на стадии автоускорения происходит в ~ 40 раз при содержании ВК 90 мас. % ($[M]_0 = 6.5$ моль/л), если судить по величине отношения максимальной и начальной скоростей полимеризации. При уменьшении начальной концентрации ВК степень проявления автоускорения в системе падает, и для систем с исходной концентрацией мономера 2.0 моль/л реакция имеет первый порядок по концентрации мономера во всем интервале конверсий.

Обнаруженное падение константы скорости обрыва в процессе полимеризации ВК оказывает весьма существенное влияние не только на скорость полимеризации, но и на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Для изученных систем на стадии автоускорения традиционно наблюдали рост средних ММ и уширение ММР. Однако при исследовании изменения молекулярно-массовых характеристик с конверсией для системы, содержащей максимальную исходную концентрацию мономера ($[M]_0 = 6.5$ моль/л) (рис. 5а), отчетливо наблюдается второй пик на кривой ГПХ в области высоких ММ. Высокомолекулярная фракция появляется уже при конверсии 45% (при полимеризации системы, содержащей 90 мас. % ВК), что на кинетической кривой соответствует повышению скорости реакции вдвое. Необходимо отметить, что с ростом конверсии пик второй моды сдвигается в область более высоких ММ, при этом площадь этого пика также увеличивается.

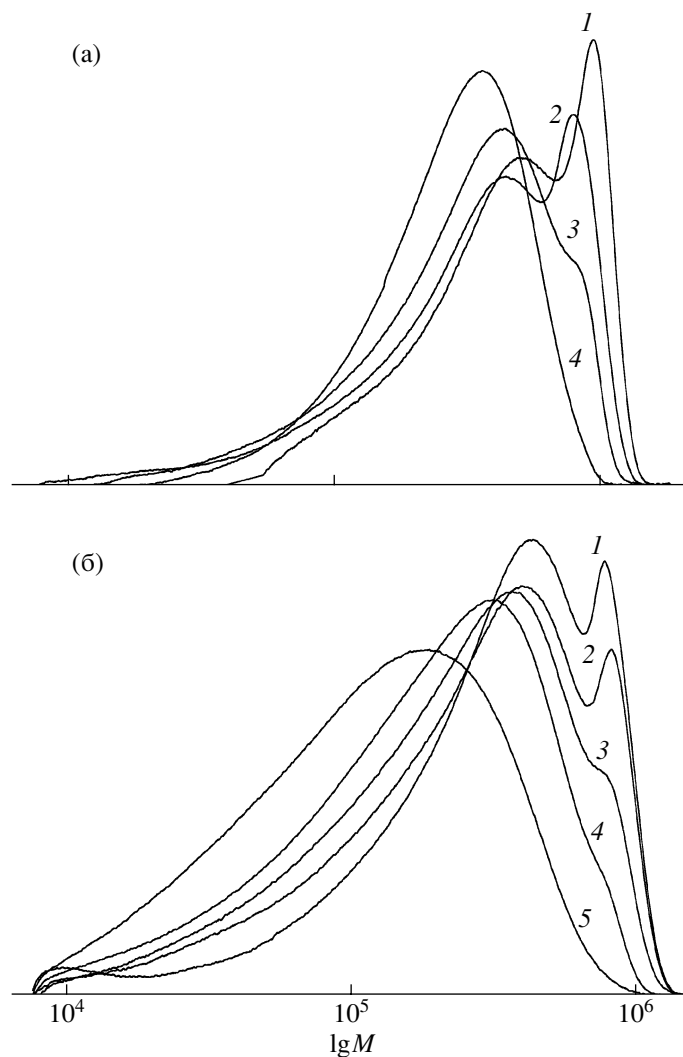


Рис. 5. ММР полимеров, полученных на разных конверсиях при полимеризации ВК в бензоле (а) и на предельных конверсиях с различной начальной концентрацией мономера (б). $[ДАК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$. а: $[ВК] = 5$ моль/л, $q = > 95$ (1), 85 (2), 45 (3) и 10% (4); $[ВК] = 6.5$, 5.0 (2), 4.5 (3), 3.0 (4) и 2.0 моль/л (5).

Существенно, что вторая высокомолекулярная мода на кривых ММР наблюдается также и для другой серии образцов ПВК, полученных на предельных конверсиях при полимеризации систем с разной исходной концентрацией мономера. В этой серии увеличение концентрации мономера в системе приводит к возникновению гель-эффекта и одновременно – бимодальности ММР (рис. 5б). Более разбавленный раствор имеет гораздо меньшую вязкость (массовая доля растворителя возрастает в 7 раз при изменении концентрации мономера от 6.5 до 2 моль/л); к тому же, чем ниже

исходная концентрация мономера в реакционной смеси, тем ниже ММ образующегося полимера. Следовательно, сетка зацеплений, лимитирующая подвижность макрорадикалов в реакционной среде, образуется на более поздних конверсиях, либо не образуется вообще. Вероятно, появление высокомолекулярной моды на кривых ГПХ связано с зависимостью константы бимолекулярного обрыва от конверсии и длины цепи. Конечно, это предположение, установленное для радикальной полимеризации ряда других виниловых мономеров [8, 9], в данном случае требует дополнительного изучения.

Завершая обсуждение качественной картины гель-эффекта при полимеризации ВК, следует ее сопоставить с аналогичной картиной, характерной для полимеризации его ближайшего аналога ВП. По нашим данным [7], в сопоставимых условиях скорость полимеризации на стадии автоускорения увеличивается более чем в 10 раз, что означает падение константы скорости обрыва цепи более чем на два десятичных порядка. На стадии автоускорения, хотя и происходит повышение ММ и увеличение полидисперсности макромолекул, появление второй моды, как в исследованном случае полимеризации ВК, мы не наблюдали.

Таким образом, в данной работе нами впервые определена теплота полимеризации ВК в растворе бензола и показано, что реакция на начальных конверсиях характеризуется обычными кинетическими закономерностями радикальной полиме-

ризации, на глубоких конверсиях наблюдается гель-эффект. При этом, несмотря на относительно небольшое автоускорение, ГПХ-кривые продуктов реакции характеризуются четко выраженной бимодальностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кири Ю.Э.* Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1970.
2. *Solomon O.F., Corciovei M., Boghina C.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1968. V. 12. № 9. P. 1843.
3. *Solomon O.F., Vasilescu D.S., Tararescu V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1969. V. 13. № 1. P. 1.
4. *Кудышкин В.О., Абдурахманова Т.Р., Кадырханов М.Р.* // *Журн. прикл. химии.* 2000. Т. 73. № 9. С. 1522.
5. *Чурилина Е.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2004.
6. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовская Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. Гл. 2.
7. *Калугин Д.И., Мартыненко А.И., Лачинов М.Б., Сивов Н.А.* // Тез. докл. Европейского полимерного конгресса. М., 2005. С. 12.
8. *Каминский В.А., Литвиненко Г.И.* // *Progr. React. Kinetics.* 1994. V. 19. № 2. P. 139.
9. *Иванов В.А., Брун Е.Б., Каминский В.А., Королев Б.А., Лачинов М.Б.* // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 7. С. 1442.

Radical Polymerization of *N*-Vinylcaprolactam in Benzene Solutions in a Wide Conversion Range

D. I. Kalugin^a, Yu. A. Talyzenkov^b, and M. B. Lachinov^a

^a Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

^b Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: kalugin_denis@mail.ru

Abstract—The kinetics of radical polymerization of *N*-vinylcaprolactam initiated by the thermal decomposition of AIBN at 60°C in monomer solutions in benzene has been studied in a wide range of conversions. The heat of polymerization of *N*-vinylcaprolactam is 76.0 ± 0.9 kJ/mol; at initial conversions, the polymerization of *N*-vinylcaprolactam is of the first order with respect to the monomer and of the 0.5th order with respect to the initiator. The ratio of chain propagation and chain termination rate constants $k_p/k_{ter}^{0.5}$ is 0.578 l^{0.5}/(mol s)^{0.5}, thus suggesting a high propagation rate constant $k_p > 10^3$ l/(mol s). At a high initial concentration of the monomer, the kinetic curves demonstrate a weakly pronounced gel effect, and, in the gel permeation chromatography curves of the polymers, the second high-molecular-mass mode emerges, whose intensity grows with conversion. The observed kinetic features are interpreted in terms of the diffusion control of the gel effect.

УДК 541.64:537.3

ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ В ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ¹

© 2008 г. В. А. Колесников, М. Г. Тедорадзе, А. Р. Тамеев, А. В. Ванников

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31*

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.

Принята в печать 09.04.2008 г.

Экспериментально исследован эффект переключения в проводящее состояние тонких полимерных слоев под действием давления и прикладываемого к электродам напряжения. Эффект переключения наблюдали в тонких слоях полидифениленфталаида, поливинилкарбазола, некоторых ароматических полиимидов и метоксиполифениленвинилена. Установлено, что эффект переключения критическим образом зависит от способа формирования контакта металл–полимер.

ВВЕДЕНИЕ

Эффект переключения тонких полимерных слоев в высокопроводящее состояние является предметом изучения многих групп ученых на протяжении нескольких последних десятилетий [1–5]. Однако до сих пор нет общепринятых теоретических представлений по этому вопросу. Фактически нет и непротиворечивых объяснений наблюдаемым эффектам. Причина такого положения заключается в том числе и в недостатке и противоречивости экспериментальных данных для различных объектов и разных условий переключения.

Как показал анализ литературных данных и результаты настоящей работы, следует различать переход из диэлектрического состояния в проводящее самого полимера и переход в проводящее состояние образца в целом. Последний может быть обусловлен переходом от монополярной к биполярной инжекции носителей заряда, при которой происходит эффективная излучательная или безызлучательная рекомбинация носителей. Один из электродов образца обычно является более инжектирующим для носителей за-

ряда, чем противоположный электрод. При повышении прикладываемого напряжения или увеличении давления при одноосном сжатии происходит уменьшение высоты и ширины потенциальных барьеров для носителей заряда у электродов. Это ведет к инжекции заряда с противоположного электрода, причем она имеет, как правило, туннельный характер. Такой переход образца из непроводящего в проводящее состояние мы будем называть поверхностным эффектом, а переход самого полимера в проводящее состояние – объемным эффектом. После перехода образец будет находиться некоторое время в проводящем состоянии. В случае поверхностного эффекта это связано с тем, что в полимере вблизи межфазной поверхности электрод–полимер имеется значительное число ловушек для носителей заряда [6]. Объемный заряд захваченных в них носителей может изменить инжекционные свойства контакта [7, 8], и образец может некоторое время быть проводящим.

В случае объемного эффекта переход образца в проводящее состояние сопровождается образованием весьма высокопроводящих каналов диаметром 10–50 нм, пронизывающих слой полимера от одного до другого электрода [1, 9]. Распад высокопроводящих каналов может происходить при устранении причин их появления со временем под действием температуры или других факторов. Часто образец остается в проводящем состоянии достаточно длительное время. В работе [5] обра-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-34827 и 08-03-00125, 08-03-00796, 07-03-00149) и Международного научно-технического центра (грант 3718).

E-mail: Kolesnikov1947@fromru.com (Колесников Владислав Алексеевич).

зование высокопроводящего состояния связывают с инициированным внешним воздействием изменением у части атомов углерода в основной цепи sp^3 -гибридизации на sp^2 -гибридизацию, причем в цепи полимера образуются достаточно длинные участки непрерывного сопряжения. Распространение проводящего импульса вдоль полимерной цепи описывается в работе [5] солитонным решением. Ясно, что данный механизм неприменим к значительной части широкозонных полимеров, в которых наблюдается переключение от диэлектрического к проводящему состоянию под действием возмущающих внешних факторов [1].

В настоящей работе сделана попытка рассмотрения эффекта переключения проводимости в различных полимерах под действием одноосного давления и прикладываемого напряжения с общих позиций и исследовано влияние некоторых технологических условий приготовления образцов на эффект переключения.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы изготавливали на вращающемся столике поливом раствора полимера на стеклянные подложки с нанесенным на них в заводских условиях проводящим слоем FTO (SnO_2 , допированный фтором). Размер подложек 18×24 мм. Толщину полимерных слоев оценивали на интерферометре МИИ-4. Ее варьировали в пределах 100–1000 нм. Исследовали различные полимеры, такие как поливинилкарбазол (ПВК), ПС, ПК, полидифениленфталид (ПДФ), различные ароматические полиимиды, метоксиполифениленвинил (МПФВ) и т.д. Вольтамперные характеристики (ВАХ) измеряли как в режиме стабилизации напряжения, так и в режиме стабилизации тока. Ниже представлены и проанализированы ВАХ для трех полимеров: МПФВ, ПВК и ПДФ. Площадь образцов определялась размером верхнего электрода и составляла ~ 10 мм². Верхние алюминиевые электроды наносили термическим напылением в вакууме. Напыление проводили в двух различных режимах. В первом фракционном режиме вначале напыляли прозрачный и, вероятно, не сплошной слой алюминия толщиной ~ 0.2 – 1.0 нм. Алюминиевую фольгу наматывали на вольфрамовую спираль. При плавлении алюминий образовывал каплю, висющую на спирали. Повышали ток, текущий по спирали, вслед-

ствие чего увеличивалась температура капли. В какой-то момент наблюдали разрыв прозрачной пленки окиси на капле и начало распыления металла. На долю секунды открывали заслонку и проводили напыление. Затем через 3–4 мин повторяли такое же напыление. Еще через ~ 4 мин напыляли слой Al толщиной 50–80 нм со скоростью ~ 1.0 нм/с. При втором, нефракционном режиме слой алюминия толщиной 60–100 нм напыляли непрерывно со скоростью 1–2 нм/с в вакуумной камере ВУП-4 при давлении остаточных газов воздуха 10^{-3} Па. При таком давлении и крайне малой начальной скорости напыления при фракционном режиме на поверхности полимера образуются вкрапления окиси алюминия Al_2O_3 . Инжекция носителей заряда и вероятность появления на вольтамперной характеристике участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением при фракционном напылении выше, чем при обычном напылении алюминиевого электрода [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было замечено, что переключение в высокопроводящее состояние происходит у тех образцов, которые были политы перед тем, как раствор полимера образовывал практически не растворимый гель, т.е. переходил в желеобразное состояние. В химии полимеров такое состояние называется студнем. После образования студня полить образцы не представлялось возможным, поскольку студень не растекался по поверхности подложки, и добавление растворителя не меняло положения дел. Однако те полимеры, растворы которых не образовывали со временем студень, не способны были при любых воздействиях переходить из диэлектрического в проводящее состояние. Это относится, например, к ПС и ПК, которые не образуют студень из растворов. Большинство исследованных полимеров, однако, переходило из низкопроводящего состояния в проводящее при соответствующем подборе растворителя.

На рис. 1 представлены ВАХ для образца МПФВ в непереключенном (кривая 1) и в переключенном состоянии (кривая 2). Переключение происходило при приложении давления ~ 0.2 МПа. В отличие от широкозонных полимеров [1] проводимость здесь изменялась не на много порядков

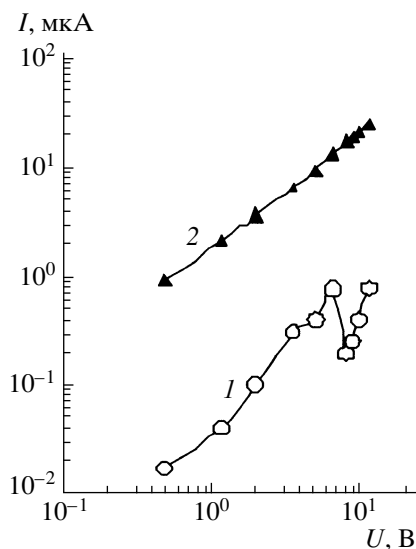


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики для образца ГТО–МПФВ–Al в непереключенном (1) и переключенном состояниях (2).

величины, а всего в 50–80 раз. Обращают на себя внимание два факта: первый – в низкопроводящем состоянии наблюдается участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, второй – ВАХ в более высокопроводящем состоянии имеет линейный характер.

ВАХ образца ПДФ толщиной 550 нм без приложения давления (кривая 1) и под давлением ~ 0.1 МПа (кривая 2) приведены на рис. 2. При напряжении, превышающем 3.5 В, под давлением ~ 0.1 МПа происходит переключение образца в проводящее состояние. Этому предшествует участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Проводящее состояние в ПДФ отличается от низкопроводящего почти на пять порядков по проводимости.

На рис. 3 представлены две ВАХ для образцов на одном и том же слое ПВК толщиной ~ 500 нм в условиях, когда не прикладывается внешнее давление. Кривая 1 представляет ВАХ образца, верхний электрод которого нанесен фракционным способом, кривая 2 – ВАХ образца, расположенного рядом с первым, но с обычным алюминиевым электродом. При напряжении ~ 5.6 В у образца с фракционным электродом при отрицательной полярности на этом электроде наблюдается переход в проводящее состояние. При положительной полярности переключения в проводящее состояние не происходит. Для расположенных ря-

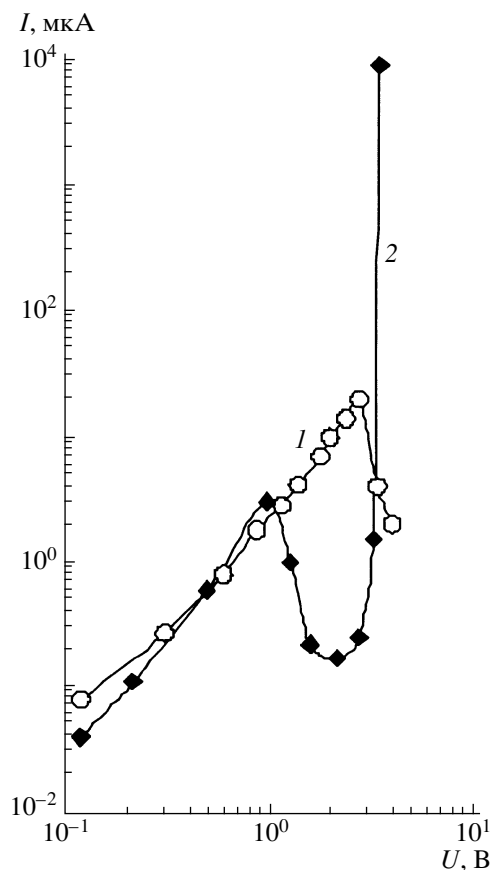


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики для образца ГТО–слой ПДФ толщиной 550 нм–Al без приложения давления (1) и под давлением ~ 0.1 МПа (2).

дом образцов с нефракционными (обычными) электродами добиться переключения в проводящее состояние без приложения дополнительного давления не удалось при любой полярности на электродах. При повышении напряжения началось выгорание Al-электрода.

Для ВАХ образцов в низкопроводящем состоянии характерным является наличие в начале характеристики линейного участка, а затем – квадратичной зависимости тока от напряжения, заканчивающейся участком с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Если образец не переходил в проводящее состояние, то за этим участком опять следовала квадратичная зависимость. Для высокопроводящего состояния характерна линейная ВАХ, иногда при повышении напряжения переходящая в более крутую, близкую к квадратичной, зависимость (рис. 1 и 4). На рис. 4 показана ВАХ образца ПВК в проводящем состоянии с нефракционным электродом.

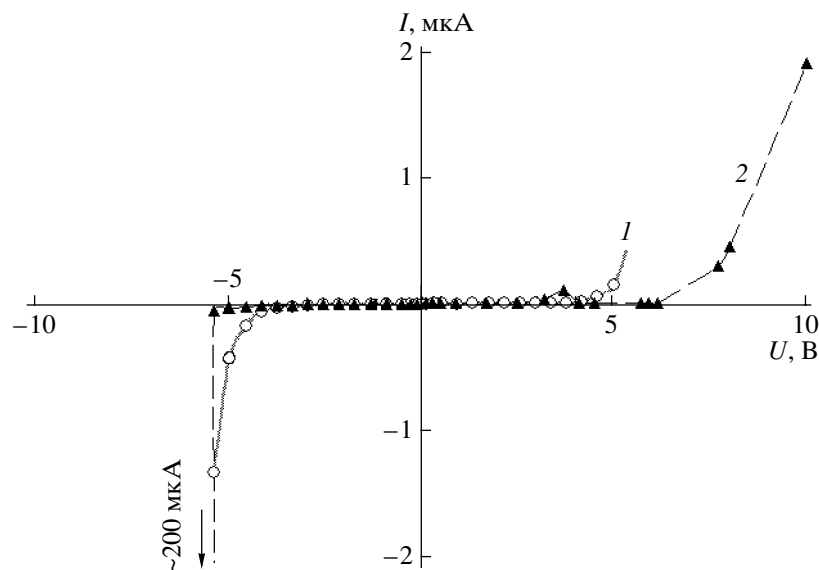


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для образцов одного и того же слоя ПВК толщиной ~ 500 нм с нанесенным фракционным способом электродом (1) и обычным алюминиевым электродом (2) в условиях, когда к образцам не прикладывается давление.

Переход в проводящее состояние происходил под действием давления 0.2 МПа.

Мы установили, что с большой долей вероятности необходимым условием перехода полимера из диэлектрического в проводящее состояние является возможность после его растворения образовывать студень из раствора при достаточно длительном хранении.

Студни такого типа относятся к однофазным системам, которые возникают в результате локальной кристаллизации макромолекул полимера с высокой ММ и, как правило, с сильно-взаимодействующими полярными группами. Застудневание здесь означает формирование пространственной сетки, обусловленной локальной кристаллизацией макромолекул полимера [10].

Для исследованных нами полимеров характерно отсутствие изменений физических свойств студнеобразного состояния полимера при добавлении растворителя и дальнейшем сколь угодно длительном хранении. Студень при этом не набухал, т.е. молекулы растворителя не проникали в него. Также обращает на себя внимание замеченный нами факт, что время высыхания студня до твердого состояния на много порядков превышает время высыхания гомогенного раствора. Указанные факты свидетельствуют о том, что свой-

ства студнеобразного состояния исследованных нами полимеров, возможно, в несколько большей степени обусловлены наличием кристаллических областей, чем образованием пространственной сетки макромолекул полимера, так как молекулам растворителя гораздо труднее проникнуть через кристаллическую область, чем миновать пространственную сетку.

Мы установили также, что вероятность студнеобразования зависит от растворителя. В разных растворителях различные полимеры застудневают с большей или меньшей вероятностью. Иначе говоря, политые из разных растворителей образцы одного и того же полимера могут переходить или не переходить в проводящее состояние. Поскольку мы наблюдали, что в одних и тех же растворителях застудневают достаточно различные по своему химическому строению полимеры, такие как ПВК, ПДФ, некоторые ароматические полиимиды, МПФВ и другие, предположение о том, что для исследованных нами полимеров студень образуется вследствие химических реакций полимера с растворителем или с газами окружающей атмосферы, не выдерживает критики.

Если раствор полимера перед тем, как он застудневает, нанести на подложку, то после испарения растворителя структура слоя должна представлять собой наноразмерные кристаллические

области, разделенные аморфной фазой полимера. Аналогичная структура характерна для допированных слоев полианилина и полипиррола. Предполагают, что кристаллические области этих полимеров имеют металлическую проводимость. Размеры кристаллических областей 5–7 нм. Области разделены аморфной фазой. В работе [11] переход изолятор–проводник связывается с резонансным характером туннелирования электронов между ближайшими кристаллическими областями.

В нашем случае кристаллические области должны быть несколько большего размера в силу более сложной структуры исследуемых полимеров. Если полученный полимерный слой подвергнуть одноосному сжатию (давлению), то расстояние между кристаллическими областями вдоль оси сжатия будет уменьшаться, так как твердость у кристаллических областей больше, чем у аморфных. Это может приводить к образованию мостиков из кристаллитов, замыкающих верхний и нижний электрод. Поперечные размеры таких мостиков достоверно установлены [1, 9]. Это так называемые высокопроводящие каналы диаметром 10–50 нм. Проводимость по таким каналам будет выше, поскольку подвижность носителей заряда в органических кристаллах выше, чем в аморфных органических средах [12].

Приведенные предположения, безусловно, нуждаются в подтверждении другими экспериментальными методами. И одни они, к сожалению, не решают проблемы возникновения высокопроводящего состояния в некоторых полимерах. Например, для МПФВ таких предположений, возможно, вполне достаточно. Действительно, наблюдаемое нами изменение проводимости можно объяснить возникновением кристаллических мостиков между электродами образца.

Однако в ПДФ проводящее состояние отличается от низкопроводящего почти на пять порядков по проводимости. Такое изменение проводимости уже невозможно объяснить переходом полимера из аморфного состояния в кристаллическое. Как показывают оценки [1], проводимость по каналам в ряде случаев превышает металлическую, тогда как проводимость органических кристаллов на много порядков ниже. Разрешение этого противоречия следует искать в характере переноса заряда в кристаллических областях полимеров. Как известно [13], частотный фактор в предэкспоненциальном

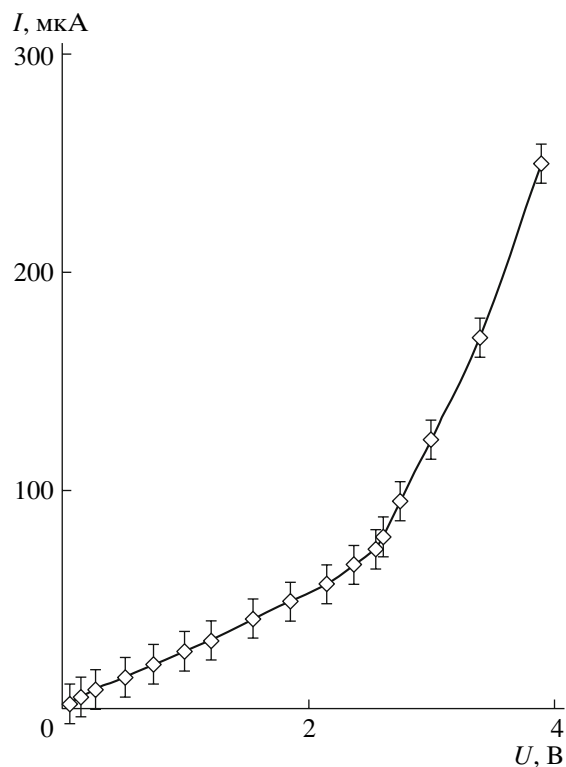


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика образца ПЭК в проводящем состоянии с нефракционными электродами; переход в проводящее состояние произошел под действием давления 0.2 МПа.

множителе выражения, описывающего термический выброс носителей заряда из локального состояния, в подавляющем большинстве случаев совпадает с частотой вращения транспортного сегмента. Геометрический фактор кристаллического состояния способствует синхронизации фаз вращения транспортных сегментов, что будет приводить к резонансному характеру транспорта носителей заряда по кристаллическим областям полимеров. Кроме того, здесь вступает в игру наноразмерный масштаб каналов, движение по которым может иметь свои особенности.

Переход в проводящее состояние под действием только прикладываемого к образцу электрического поля также не обходится без давления. Электроды образца притягиваются друг к другу под действием приложенного поля. В пренебрежении объемным зарядом выражение для давления со стороны плоских электродов имеет вид

$$p = \frac{\epsilon\epsilon_0 U^2}{2d^2},$$

где U – прикладываемое напряжение, d – расстояние между электродами, ϵ – диэлектрическая проницаемость.

Давление, возникающее вблизи перехода в проводящее состояние, для различных образцов находится в пределах 0.01–0.10 МПа. Это довольно значительное давление, сравнимое с критическим давлением перехода некоторых полимеров в проводящее состояние. Таким образом, возможно, именно давление является причиной перехода полимера в проводящее состояние.

Объяснение наблюдаемого эффекта переключения без приложения давления для образцов с фракционным напылением электрода заключается в локальной инжекции электронов из верхнего алюминиевого электрода в полимер и образовании на некотором расстоянии от межфазной поверхности полимер–электрод локального объемного отрицательного заряда. Фактически это означает перенос части заряда электрода на более близкое расстояние к противоположному электроду. И поскольку давление на полимер обратно пропорционально квадрату расстояния между зарядами, последнее ведет к увеличению давления в объеме полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход тонких слоев широкозонных полимеров в проводящее состояние наблюдается у тех полимеров, которые, будучи растворенными в растворителе, используемом для полива слоя, способны со временем образовывать студнеобразное состояние. Переключение в проводящее состояние сопровождается, как правило, изменением вольтамперной характеристики от нелинейной – для низкопроводящего состояния, к линейной – для высокопроводящего состояния. Вели-

чина проводимости и характер перехода различных полимеров в проводящее состояние зависят не только от типа полимера, но и от условий приготовления образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Воробьева Е.В. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
2. Pagnia H., Sotnik N. // Phys. Status Solidi A. 1988. V. 108. № 1. P. 11.
3. Schmidt P.E., Mena J.G., Callarotti R.C. // Thin Solid Films. 1978. V. 55. P. 9.
4. Elyashevich A.M., Kiselev A.A., Liapzev A.V., Miroshnichenko G.P. // Phys. Lett. A. 1991. V. 156. P. 11.
5. Пономарев О.А., Шиховцева Е.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 107. № 2. С. 637.
6. Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер–металл. СПб.: Изд-во Рос. гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена, 2000.
7. Колесников В.А., Золотаревский В.И., Ванников А.В. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 1. С. 90.
8. Kolesnikov V.A., Zolotarevsky V.I., Vannikov A. V. // Phys. Status Solidi A. 2003. V. 200. № 2. P. 388.
9. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувьров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
10. Панков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
11. Prigodin V.N., Epstein A.J. // Synth. Met. 2002. V. 125. № 1–2. P. 43.
12. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т. 1, 2.
13. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.

The Conduction Switching Effect in Thin Polymer Layers

V. A. Kolesnikov, M. G. Tedoradze, A. R. Tameev, and A. V. Vannikov

Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia
e-mail: 1947@fromru.com

Abstract—The effect of pressure-induced and field-induced conduction switching in thin polymer layers was experimentally studied. Conduction switching was observed in thin layers of poly(diphenylene phthalide), polyvinylcarbazole, some aromatic polyimides, and methoxypoly(phenylene–vinylene). It was found that conduction switching depends in a critical manner on the formation mode of the metal/polymer contact.

УДК 541.64:547.315.2:546(78+65)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА БУТАДИЕНОвого КАУЧУКА НА КОБАЛЬТ- И НЕОДИМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В КАСКАДЕ РЕАКТОРОВ С ТЕПЛОТВОДОМ¹

© 2008 г. Г. А. Аминова, Г. В. Мануйко, В. В. Бронская, Т. В. Игнашина,
О. В. Захарова, Г. С. Дьяконов

*Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68*

Поступила в редакцию 02.08.2007 г.

Принята в печать 25.03.2008 г.

Проведено математическое моделирование процесса синтеза бутадиенового каучука на кобальт- и неодимсодержащих каталитических системах в каскаде реакторов с учетом теплоотвода через рубашки аппаратов. Решена задача оптимизации технологических режимов процесса полимеризации бутадиена в каскаде реакторов непрерывного действия. Определены области допустимых исходных технологических параметров для получения качественного каучука.

Проблемы инженерного обеспечения технологических процессов производства синтетических каучуков имеют исключительно важное значение, поскольку промышленные перспективы разнообразных синтезов, с успехом осуществляемых в лаборатории, в большинстве случаев зависят от возможности их крупномасштабного аппаратного оформления. Физические факторы могут сильно влиять на выход реакций полимеризации и во многих случаях заметно изменять свойства каучуков. Химическая кинетика рассматривает главным образом изменение количественной характеристики химических реакций и не принимает во внимание физические процессы. В то же время промышленная химическая кинетика, недавно получившая название “инженерия химических реакций”, имеет дело с комплексом химических и физических процессов. В связи с этим для конструирования реакторов и контроля за процессами, протекающими в этих реакторах, должны быть разработаны математические мо-

дели, основанные на сочетании данных о химической кинетике с результатами изучения процессов переноса массы, момента и энергии.

Среди многих физических факторов, влияющих на характеристики работы реактора и свойства получаемого продукта, термические явления, возможно, играют наиболее значительную роль. Температура в каскаде меняется от реактора к реактору. Осуществление строго дозированного отвода тепла и поддержание оптимального температурного режима по реакторам каскада позволяет получить каучук с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и, как следствие, с заданными технологическими свойствами.

Построение математической модели основано на анализе приведенной ниже последовательности операций обобщенной схемы.

1. Структурная идентификация: установление наиболее вероятного механизма синтеза каучука и идентификация кинетической схемы на основе математического моделирования процесса получения каучука в периодическом реакторе.

2. Параметрическая идентификация модели: решение обратной задачи по определению кинетических констант, которые используются в ка-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-00167-а), фонда Президента РФ (проект МК 554.2006.8), Министерства образования и науки РФ (проект РНП 2.1.2.15).

E-mail: a_guzel@mail.ru (Аминова Гузель Абдул-Бариевна).

честве начального приближения для моделирования непрерывного синтеза каучука.

3. Проверка на адекватность модели процесса получения каучука в реакторе периодического действия.

4. Математическое моделирование синтеза каучука в каскаде реакторов непрерывного действия с учетом теплоотвода через рубашки аппаратов.

5. Параметрическая идентификация обобщенной модели получения каучука по данным промышленного эксперимента.

6. Проверка на адекватность модели.

7. Определение оптимальных режимов синтеза каучука в каскаде реакторов непрерывного действия.

8. Выработка рекомендаций по ведению реального технологического процесса синтеза каучука.

В результате идентификации механизма процесса в молекулярно-кинетическую схему были включены, помимо обычных реакций инициирования, роста цепи, передачи цепи на мономер и полимер, также спонтанная передача цепи и реакция перекрестного роста макромолекул по типу “живой” с “живым” или “мертвым”. Ранее [1] этот механизм реакции в молекулярно-кинетическую схему процесса полимеризации бутадиена не включались.

К результатам лабораторных исследований следует отнести нахождение расчетных формул для зависимостей основных молекулярно-массовых характеристик от времени и соответственно от конверсии мономера [2]. Зависимости были получены методом моментов, путем введения в рассмотрение производящей функции (аналог преобразования Лапласа). В дальнейшем зависимости были использованы для решения обратной задачи идентификации. Таким образом, на основе математического моделирования процесса синте-

за каучука СКДК в реакторе периодического действия ранее проведена структурная и параметрическая идентификация модели путем минимизации целевой функции поисковыми оптимизационными методами. В результате установлен механизм процесса и все кинетические константы скоростей реакций процесса полимеризации бутадиена на кобальтсодержащей каталитической системе [1]. Далее, в соответствии с изложенным выше для каскада из двух реакторов непрерывного действия с учетом теплоотвода через рубашки аппаратов проведено математическое моделирование промышленного процесса синтеза каучука СКДК.

В настоящее время непрерывные безобрывные процессы остаются практически неизученными. Отсутствует анализ влияния скорости передачи цепи на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров. Технологические режимы синтеза каучука СКДК и СКДН ранее не вообще не моделировали, т.е. отсутствуют исследования совместно протекающих процессов химического превращения и теплоотдачи с рубашками аппаратов каскада при получении данных видов каучуков. На основе предложенной математической модели получено оригинальное решение системы уравнений относительно начальных моментов ММР в стационарном режиме, описывающих полимеризацию бутадиена в каскаде k реакторов непрерывного действия, которое позволяет найти моменты ММР, среднюю степень полимеризации и коэффициенты полидисперсности в зависимости от различных технологических параметров.

При выводе системы уравнений, описывающих рассматриваемый процесс, предполагалось, что объем постоянен и в каждом реакторе каскада осуществляется идеальное смешение. Тогда уравнения расхода бутадиена и образования продуктов реакции полимеризации в k -м реакторе каскада имеют следующий вид:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{M_{k-1} - M_k}{\tau} - k_{p,k} M_k I_0 = 0 \\ & \frac{R_{k-1}(i, l) - R_k(i, l)}{\tau} - ik_{p,k} M_k \frac{\partial R_k(i, l)}{\partial l} + \\ & + (k_{sp,k} + k_{t,m,k} M_k + k_{t,p,k} (M_0 - M_k)) \times \\ & \times [(i+1)R_k(i+1, l) - iR_k(i, l)] + \\ & + k_{t,p,k} I_0 [R_k(i-1, l) - R_k(i, l)] + \\ & + \frac{k_{c,k}}{2} \sum_{j=0}^i \int_0^l [j(l-n) + n(i-j)] \times \\ & \times R_k(j, n) R_k(i-j, l-n) dn - \\ & - k_{c,k} R_k(i, l) \sum_{j=0}^{\infty} \int_0^{\infty} (in + jl) R_k(j, n) dn + \\ & + (k_{sp,k} + k_{t,m,k} M_k) I_0 \delta_{i,1} \delta(l) + \frac{I_0}{\tau} \delta_{k,1} \delta_{i,1} \delta(l) = 0, \\ & i = 1, 2, \dots, \quad k = 1, 2, \dots, \quad 0 \leq l \leq \infty. \end{aligned} \right. \quad (1)$$

Здесь $R_k(i, l)$ – концентрация макромолекул с i активными центрами и l мономерными звеньями в k -м реакторе каскада, $k_{p,k}$, $k_{t,m,k}$, $k_{t,p,k}$, $k_{sp,k}$, $k_{c,k}$ – константы скорости роста, передачи цепи на мономер, полимер и спонтанной передачи цепи и перекрестного роста соответственно; I_0 – начальная концентрация инициатора; M_k – концентрация мономера в k -м реакторе каскада; τ – среднее время пребывания в реакторе; δ_{ij} – символ Кронекера, $\delta(l)$ – обобщенная функция Дирака.

Первый член второго уравнения системы (1) описывает изменение концентрации макромолекул $R(i, l)$ в результате входного и выходного потоков k -го реактора, второй – рост макромолекул, четыре остальных – изменение $R(i, l)$ в результате реакций передачи цепи и перекрестного роста макромолекул, два последних слагаемых описывают образование новых коротких макромолекул при передаче цепи и мгновенном реиницировании. Второе уравнение системы (1) записано в приближении длинных цепей. Образование коротких цепей в результате передачи цепи описывается обобщенной функцией Дирака. В общем случае температура в реакторах каскада различна, поэтому константы скоростей имеют индекс k , отвечающий порядковому номеру реактора.

Используя вспомогательную функцию, называемую производящей

$$F_k = \sum_{i=0}^{\infty} s^i \int_0^{\infty} e^{-pz} r_k(i, z) dz$$

($r_k(i, z) = \beta R_k(i, l) / I_0$, $z = l / \beta$), получим систему алгебраических уравнений относительно моментов

производящей функции: $J_{ij,k} = \partial^{i+j} F_k / \partial s^i \partial p^j \Big|_{s=1, p=0}$,

необходимых для расчета среднечисленной, среднemasсовой, среднеседиментационной степеней полимеризации P_n , P_w , P_z и коэффициентов полидисперсности P_w / P_n . Здесь $\beta = M_0 / I_0$ – теоретическая степень полимеризации “живущего” полимера при полной конверсии.

При учете реакции перекрестного роста макромолекул в результате преобразования системы (1) получается уравнение четвертой степени относительно момента $J_{ll,k}$, которое с помощью стандартных математических пакетов решить не удастся. Поэтому было предложено оригинальное решение системы уравнений, которое позволяет уравнение четвертой степени свести к квадратному, выделить ветвь, отвечающую реальному процессу, и исследовать зависимости основных молекулярно-массовых характеристик от различных параметров. Методика соответствующих расчетов описана в работе [2].

Реакционная смесь состоит в основном из растворителя и содержит всего 10–12% бутадиена, в результате чего реологические свойства среды приближаются к свойствам растворителя. При полимеризации в растворе, если концентрация мономера не превышает 13–15%, реакционную среду принято рассматривать как ньютоновскую жидкость. В обсуждаемую модель заложена зависимость вязкости системы от температуры, молекулярно-массовых характеристик, степени превращения мономера. Расчет теплообмена в аппарате с мешалкой такого типа проведен в работе [3], где обосновано применение гидродинамической модели идеального смешения.

Уравнение теплового баланса для реактора идеального смешения записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 & (T_k - T_{k-1}) + \\
 & + \frac{G_x c_x}{G_{cm} c_{cm, k}} \left(1 - \exp\left(-\frac{K_{T, k} F}{G_x c_x}\right) \right) (T_k - T_x^{bx}) = \quad (3) \\
 & = \frac{(-\Delta H) m_m}{c_{cm, k} \rho_{cm, k}} I_0 M_0 (1 - x_k) \tau k_{p, k}^0 \exp\left(-\frac{E_k}{RT_k}\right),
 \end{aligned}$$

где c_x , c_{cm} – теплоемкость хладоагента и смеси; G_{cm} , G_x – массовые расходы смеси и хладоагента; K_T , F – коэффициент и поверхность теплопередачи; ΔH , E_k – тепловой эффект и энергия активации реакции полимеризации; m_m – мольная масса мономера; R – универсальная газовая постоянная; T_{k-1} – температура входного потока в k -й реактор каскада; T_k – средняя температура в k -м реакторе; T_x^{bx} – температура хладоагента, x_k – конверсия на выходе k -го реактора каскада; ρ_x , ρ_{cm} – плотность хладоагента и смеси.

Первый член уравнения (3) описывает изменение температуры в k -м реакторе каскада, обусловленное входным и выходным потоками, второй – теплоотводом через рубашку, последний – тепловыделениями при реакции полимеризации.

Уравнение теплового баланса решали совместно с системой алгебраических уравнений для начальных моментов ММР в стационарном режиме. Решением уравнения теплового баланса (3) является температура в k -м реакторе каскада T_k при фиксированных остальных параметрах. Затем рассчитывали конверсию на выходе k -го реактора каскада x_k . Также были вычислены моменты ММР и коэффициенты полидисперсности на выходе из k -го реактора. Расчет проведен последовательно для первого и второго реакторов каскада.

Далее решали задачу оптимизации технологических режимов полимеризации бутадиена в каскаде из двух реакторов. Результаты исследований представлены в работе [4]. На основе данных математического моделирования была определена область допустимых исходных технологических параметров. Критерий максимальной производительности дополняется требованиями к заданному качеству получаемого полимера, которые учитываются введением ограничений на молекулярно-массовые характеристики. Известно, что недостатком “кобальтовых” систем является высокая разветвленность синтезируемых макромо-

лекул, которая в свою очередь связана с протеканием вторичных катионных процессов. Избежать протекания последних можно только при строгом соблюдении технологических параметров: температуры, концентрации компонентов и т.д. Наглядный пример удачного сочетания управления процессом полимеризации на основе изучения совокупности химических реакций – получение каучука “Випа” с отличными физико-механическими свойствами.

В 2005 г. на оборудовании Завода синтетического каучука Открытого акционерного общества “Нижнекамскнефтехим” организовано производство бутадиенового каучука на неодимсодержащей каталитической системе. Для оптимизации технологического процесса был исследован механизм полимеризации, а затем изучен промышленный процесс получения полибутадиена на неодимсодержащей каталитической системе. Установлено, что наиболее существенное влияние на среднюю ММ и ММР полидиена, формирующегося на неодимсодержащем катализаторе, оказывает лигандное окружение алюминийорганического соединения. Известно, что наличие в зоне реакции значительного количества алюминийорганического соединения создает условия для образования олигомеров, что способствует ухудшению технологических и эксплуатационных свойств эластомера, а также ухудшению экологических характеристик производства.

Моделирование процесса проводили по разработанным методикам и алгоритмам сформулированным для описания совместно протекающих процессов химического превращения и теплоотдачи с рубашками аппаратов каскада при получении каучука СКДК. Таким образом, продемонстрирована универсальность подхода к моделированию процессов получения синтетических каучуков в каскаде реакторов с учетом теплоотвода. Единственная трудность была связана с определением оптимального температурного режима по реакторам каскада, поскольку температура в реакторах при получении каучука СКДН меняется в очень широком диапазоне. Кроме того, процесс проводится не при фиксированной температуре, причем для повышения производительности по мономеру возможно увеличение числа реакторов в каскаде. Поэтому определение оптимальных режимов синтеза каучука СКДН

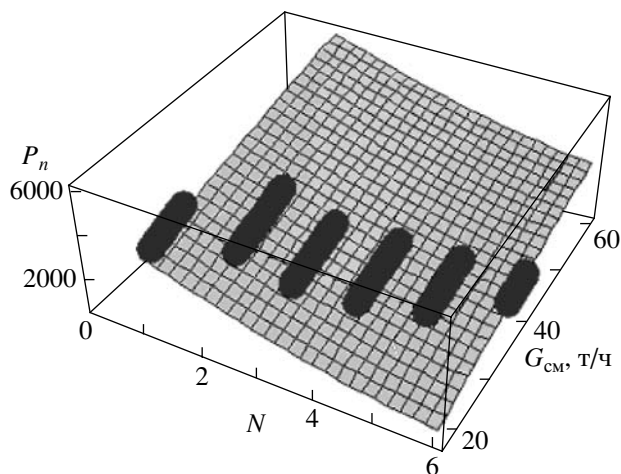


Рис. 1. Зависимости среднечисленной степени полимеризации от числа реакторов N и расхода шихты G_{CM} при $[C_4H_6] = 12$ мас. %, $[Nd] = 0.09$ ммоль/л, температура входа $T_{вх} = 30^\circ C$.

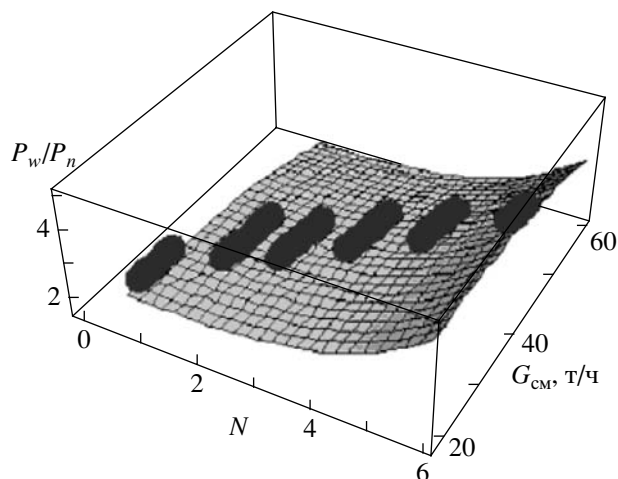


Рис. 2. Зависимости коэффициента полидисперсности от числа реакторов N и расхода шихты G_{CM} при $[C_4H_6] = 12$ мас. %, $[Nd] = 0.09$ ммоль/л, $T_{вх} = 30^\circ C$.

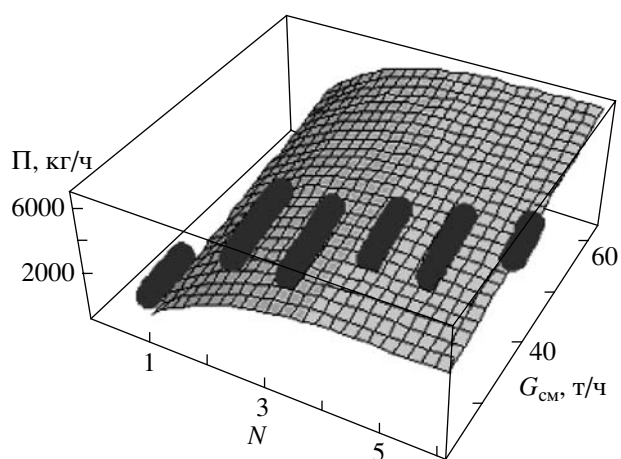


Рис. 3. Зависимости производительности каскада реакторов от числа реакторов N и расхода шихты G_{CM} при $[C_4H_6] = 12$ мас. %, $[Nd] = 0.09$ ммоль/л, $T_{вх} = 30^\circ C$.

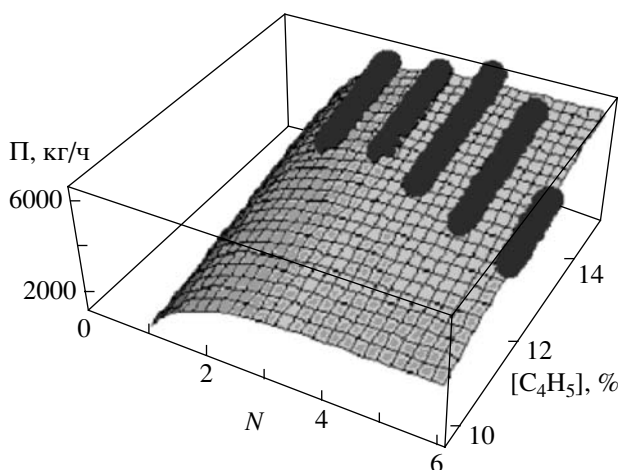


Рис. 4. Зависимости производительности каскада реакторов от числа реакторов N и концентрации мономера $[C_4H_6]$ при $[Nd] = 0.09$ ммоль/л, $T_{вх} = 30^\circ C$, $G_{CM} = 40$ т/ч.

оказалась намного более трудоемкой задачей, чем синтез каучука СКДК.

Как показывает анализ, увеличение числа реакторов приводит к снижению средних ММ и расширению ММР (рис. 1, 2). Кроме того, при числе реакторов свыше трех он очень слабо сказывается на повышении производительности процесса. В основном на рост производительности влияет увеличение расхода шихты концентрации мономера в шихте и входной температуры шихты (рис. 3–5). С ростом числа реакторов область оп-

тимальных параметров ведения процесса явно смещается в сторону повышения расхода шихты и уменьшения концентрации мономера (рис. 1–5).

Задача оптимизации технологического процесса состояла в получении каучука с физико-механическими характеристиками, приближающимися к каучукам “Buna”. При помощи разработанного программного комплекса эта задача была решена. Таким образом, предложенная математическая модель является универсальной и позволяет в зависимости от требований произ-

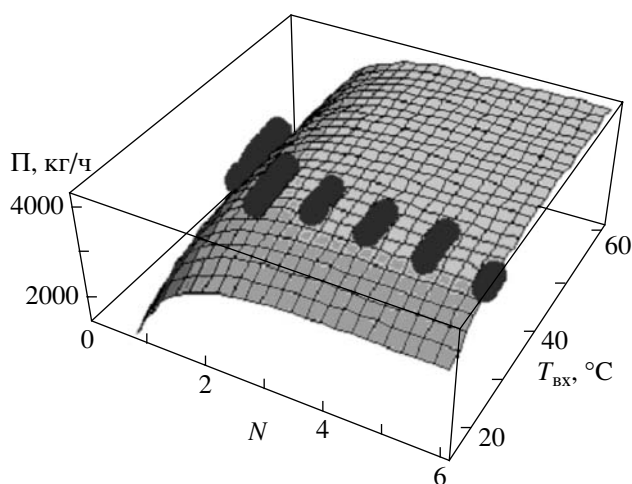


Рис. 5. Зависимости производительности каскада реакторов от числа реакторов N и температуры входа $T_{\text{вх}}$, при $[\text{Nd}] = 0.09$ ммоль/л, $[\text{C}_4\text{H}_6] = 12$ мас. %, $G_{\text{см}} = 35$ т/ч.

водства рассчитывать желательные параметры синтезируемого полимера при включении в модель дополнительных математических модулей. Представленный подход можно использовать для

описания и оптимизации родственных технологических процессов синтеза каучуков, получаемых методом растворной полимеризации, таких как дивинилстирольный синтетический каучук, изопреновый синтетический каучук на различных каталитических системах, бутилкаучук и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аминова Г.А., Мануйко Г.В., Литвиненко Г.И., Дьяконов Г.С., Золотарев В.Л., Филиппова А.Г., Игнашина Т.В., Давыдова В.В., Антонова О.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 7. С. 1169.
2. Аминова Г.А., Бронштейн М.Д., Мануйко Г.В., Игнашина Т.В., Давыдова В.В., Антонова О.В., Дьяконов Г.С., Решетова И.Г., Харитоновна Н.Е. // Инж.-физ. журн. 2002. Т. 75. № 4. С. 165.
3. Ермаков В.И., Шейн В.С., Рейхсфельд В.О. Инженерные методы расчета процессов получения и переработки эластомеров. Л.: Химия, 1982.
4. Аминова Г.А., Мануйко Г.В., Дьяконов Г.С., Игнашина Т.В., Бронская В.В., Захарова О.В. // Хим. пром-сть сегодня. 2004. № 3. С. 41.

Simulation of Butadiene Rubber Synthesis on Cobalt- and Neodymium-Containing Catalytic Systems in Reactor Cascades with Heat Removal

G. A. Aminova, G. V. Manuiko, V. V. Bronskaya, T. V. Ignashina, O. V. Zakharova, and G. S. D'yakonov

Kazan State Technological University,
ul. Karla Marksa 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia
e-mail: a_guzel@mail.ru

Abstract—The synthesis of butadiene rubber on cobalt- and neodymium-containing catalytic systems in a reactor cascade has been simulated taking into account heat removal through the reactor jackets. The problem of optimization of the operating regime has been solved for butadiene polymerization in a cascade of continuous reactors. The regions of initial process parameters admissible for obtaining a high-quality rubber have been determined.

УДК 541.64:547.322

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА С 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛОМ И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ¹

© 2008 г. Н. С. Шаглаева*, О. В. Лебедева**, Ю. Н. Пожидаев**,
Р. Г. Султангареев*, М. В. Маркова*, В. Н. Салауров*

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Иркутский государственный технический университет
664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Поступила в редакцию 30.08.2007 г.

Принята в печать 08.04.2008 г.

Радикальная сополимеризация винилхлорида с 2-метил-5-винилпиридином и 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолом сопровождается дегидрохлорированием. В системе винилхлорид–2-метил-5-винилпиридин выделяющийся хлористый водород взаимодействует с “пиридиновым” атомом азота, образуя заряженные звенья гетероцикла. В случае системы винилхлорид–1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол образующийся хлористый водород инициирует катионную димеризацию азотсодержащего мономера. Синтезированные сополимеры на основе винилхлорида превосходят промышленный ПВХ по термостойкости и растворимости в органических растворителях.

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из важнейших крупнотоннажных термопластов, объем его мирового производства уступает только полиолефинам, и он может перерабатываться почти всеми известными методами. Высокое содержание хлора в этом полимере (почти 57%) обуславливает как его основные достоинства, так и недостатки. ПВХ имеет очень высокую вязкость расплава и недостаточно устойчив при температуре переработки в изделия. Выделяющийся при нагревании ПВХ хлористый водород катализирует дальнейший процесс разложения полимера. Температура размягчения ПВХ выше его температуры разложения, и он не может перерабатываться в чистом виде. Это вынуждает вводить в ПВХ стабилизаторы и пластифицирующие добавки, что существенно понижает экологическую безопасность ПВХ-материалов.

Несомненно, наиболее перспективный путь модификации – сополимеризация винилхлорида (ВХ) с различными винильными мономерами, позволяющая изменить характеристики образующихся

продуктов. Области применения сополимеров на основе ВХ и их технические характеристики во многом определяются химической природой сомономера. Гетероциклические азотсодержащие сомономеры применяют для увеличения адгезионных свойств, а также свето- и термостабилизации сополимеров ВХ [1]. Высокая полимеризационная активность азотистых мономеров в реакции сополимеризации позволяет легко варьировать состав, а значит, и свойства сополимеров. Можно ожидать, что хлористый водород, образующийся в результате дегидрохлорирования, будет связан с атомом азота гетероцикла, и при определенном соотношении звеньев сомономеров возможно сочетание таких, зачастую трудно совместимых, качеств, как высокие эксплуатационные показатели и доступность переработки в изделия.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей радикальной сополимеризации ВХ с винильными производными азотсодержащих гетероциклов и изучение свойств синтезированных сополимеров.

В качестве винильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений использовали 2-метил-5-винилпиридин (МВП) и 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол (ВТГИ). При-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-08-00317 и 06-08-00320).

E-mail: shagi@irioch.irk.ru (Шаглаева Нина Савельевна).

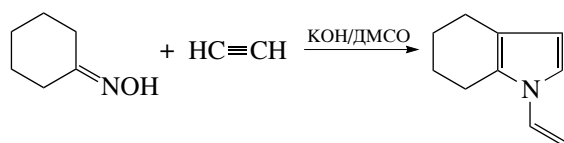
Таблица 1. Константы мономеров

Мономер	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{Па}$	n_D^{20}
ВХ	$-13.7/101.3 \times 10^3$	–
ВТГИ	85–86/400	1.5562
МВП	46–48/266	1.5454

сутствие “пиридинового” атома азота в гетероцикле, способного улавливать образующийся при дегидрохлорировании хлористый водород, делает азотсодержащие соединения весьма перспективными мономерами, поскольку появляется возможность исключить автокаталитический характер элиминирования. Не вызывает сомнений и тот факт, что азотсодержащие соединения будут способствовать выделению хлористого водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВТГИ с выходом 93% синтезировали по реакции Трофимова [2, 3]



МВП – коммерческий мономер, который очищали вакуумной перегонкой. Контроль степени чистоты мономеров осуществляли по константам, приведенным в табл. 1.

Сополимеризацию систем ВХ–ВТГИ и ВХ–МВП осуществляли в условиях свободнорадикального инициирования под действием ДАК при 60°C. Ампулы заполняли гравиметрическим способом. По окончании сополимеризации реакционную массу растворяли в ДМФА, сополимер осаждали ледяной водой. Переосаждение сополимеров проводили из раствора сополимера в ДМФА ледяной водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Сополимер переосаждали дважды.

Турбидиметрическое титрование осуществляли на фотометре КФК-2. Для титрования использовали растворы полимеров в ДМСО или ДМФА, в качестве осадителя – гексан или ацетон соответственно.

Длина волны во всех измерениях 670 нм.

Вязкость разбавленных растворов сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре Уббе-лоде при 25°C.

Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе фирмы “Thermo Finnigan”.

ИК-спектры сополимеров получали на спектрометре “Specord IR-75” в таблетках с KBr и в вазелиновом масле, а также на спектрометре “Bruker IFS-25”.

Спектры ЯМР ^{13}C образцов сополимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы “Varian” (рабочая частота 125.5 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс 90° в растворе ДМСО- d_6 . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л). Мольное соотношение компонентов сополимеров определяли обычным способом: долю одного атома углерода азотсодержащего мономера q_N приняли равным одному атому углерода, что соответствует 1 моль мономера (M_N). Количество молей других компонентов рассчитывали по формуле

$$M_X = q_X/q_N,$$

где q_X – доля атома углерода компонента X; $q_X = I_X/I_{\text{общ}}$ (I_X и $I_{\text{общ}}$ – интегральная интенсивность сигнала атома X и общая интегральная интенсивность). Относительная ошибка интегрирования составляет 3%. Относительная ошибка количественного определения содержания сомономеров (мас. %) и элементного состава сополимеров не превышает 6.7%.

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре DPX-400 фирмы “Bruker” (с рабочей частотой 400.13 МГц) в C_6H_6-d_6 , ДМСО- d_6 . Концентрация растворов полимеров 1%.

Молекулярные характеристики растворов сополимеров определяли методом упругого светорассеяния с помощью малоуглового лазерного фотометра рассеянного света КМХ-6/ДС фирмы “Milton Roy” (США). Источником света служил гелий-неоновый лазер мощностью 2 Вт, $\lambda = 630$ нм, измерения проводили при угле рассеяния 6.5°. Перед измерением растворы сополимеров обеспыливали фильтрованием через мем-

Таблица 2. Сополимеризация ВТГИ (M_1) с ВХ (M_2) (ДАК 1.5 мас. %, 60°C, 6 ч)

Состав мономерной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли				$[\eta]$, дл/г	Выход сополимера, %
		расчет по N		расчет по Cl			
M_1	M_2	m_1	m_2	m_1	m_2		
0.23	0.77	0.49	0.51	0.51	0.49	0.18	7
0.39	0.61	0.64	0.36	0.68	0.32	0.09	12
0.52	0.48	0.73	0.27	0.82	0.18	0.08	18
0.72	0.28	0.85	0.15	0.91	0.09	0.07	23
0.88	0.12	0.90	0.10	0.98	0.02	0.05	31

бренные фильтры Millipore со средним диаметром пор 0.45 мкм. Результаты измерения обрабатывали по методу [4].

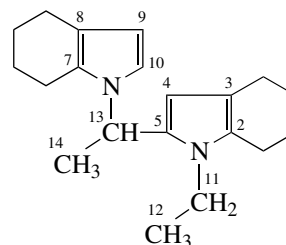
Инкремент показателя преломления растворов сополимеров $(dn/dc)_\mu$ измеряли с помощью дифференциального рефрактометра КМХ-16 фирмы "Milton Roy" (США). В качестве раствора сравнения при измерениях $(dn/dc)_\mu$ использовали растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором сополимеров.

Кривые термографического анализа образцов снимали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия); скорость нагревания на воздухе 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальной сополимеризацией ВХ с ВТГИ при различных соотношениях мономеров в смеси получены сополимеры, которые представляют собой порошки от желтого до темно-коричневого цвета, растворимые в ДМСО, ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидоне-2 (МП).

Увеличение содержания ВТГИ в исходной смеси приводит к повышению выхода сополимера и к уменьшению характеристической вязкости (табл. 2). В ИК-спектрах анализируемых образцов наблюдаются полосы поглощения пиррольного кольца (690, 912, 1200, 1300, 1380, 1490 и 1540 см^{-1}) и связи C-Cl (~660 см^{-1}). В спектрах ПМР и ЯМР ^{13}C анализируемых образцов присутствуют резонансные сигналы, принадлежащие димеру:



Спектр ЯМР ^1H , м.д.: 1.77 и 2.66 (циклогексанный фрагмент); 5.84 и 6.19 (пиррольное кольцо); 5.17 и 1.54 ($>\text{CH}-\text{CH}_3$).

Спектр ЯМР ^{13}C , м.д.: 128.99 ($\text{C}_{2,7}$), 116.69 ($\text{C}_{3,8}$), 106.99 (C_4), 129.04 (C_5), 108.67 (C_9), 117.50 (C_{10}), 49.87 (C_{11}), 24.23 (C_{12}), 47.94 (C_{13}), 22.64 (C_{14}).

Полученные значения хим. сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C удовлетворительно согласуются с аналогичными величинами, приведенными в работах [3, 5–7], где впервые получены и описаны димеры или олигомеры ВТГИ.

Эти данные можно объяснить, предположив, что радикальная сополимеризация ВХ и ВТГИ сопровождается реакцией дегидрохлорирования. Выделяющийся при элиминировании хлористый водород реагирует с тетрагидроиндолем с образованием иммониевого катиона. Электрофильная атака иммониевого катиона на пиррольное кольцо макромолекулы сополимера ВХ–ВТГИ приводит к димерам ВТГИ [3, 5, 8].

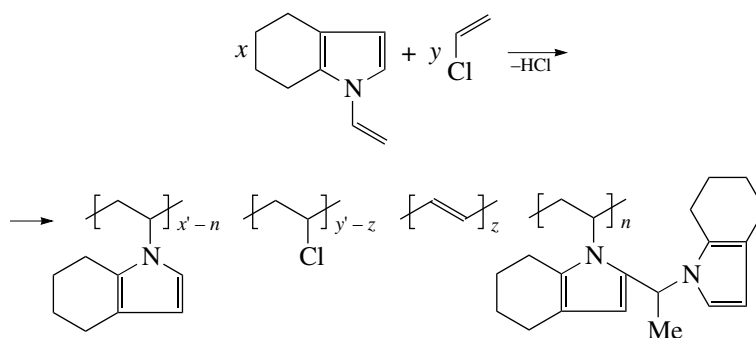
Помимо димера ВТГИ выделен сополимер ВХ–ВТГИ, в котором к звену ВТГИ в основной цепи макромолекулы присоединяется молекула пиррольного мономера. Образование

Таблица 3. Сополимеризация МВП (M_1) с ВХ (M_2) (ДАК 0.5 мас. %, 60°C, 0.5 ч)

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли				[η], дл/г	Выход, %
		расчет по N		расчет по Cl			
M_1	M_2	m_1	m_2	m_1	m_2		
0.09	0.91	0.65	0.35	0.65	0.35	0.09	5.7
0.12	0.88	0.70	0.30	0.70	0.30	0.10	6.0
0.20	0.80	0.80	0.20	0.80	0.20	0.11	5.1
0.40	0.60	0.90	0.10	0.91	0.09	0.12	5.9
0.52	0.48	0.94	0.06	0.95	0.05	0.08	7.9
0.60	0.40	0.96	0.04	0.97	0.03	0.19	8.0
0.88	0.12	0.98	0.02	0.99	0.01	0.24	9.1

сополимеров доказано кривыми турбидиметрического титрования, которые имеют плавную форму, соответствующую однокомпонентной системе.

На основании полученных результатов вполне логично предположить, что совместная реакция ВХ с ВТГИ в присутствии ДАК протекает по следующей схеме:



Проведена радикальная сополимеризация ВХ с МВП в массе и в растворе ДМФА. В отличие от нерастворимого сополимера N-винилимидазола с ВХ, полученного в массе [9], продукты совместной полимеризации МВП с ВХ независимо от метода осуществления процесса растворимы в органических растворителях (C_6H_6 , ДМФА, ДМСО, МП).

В ИК-спектрах сополимеров отсутствуют полосы поглощения, характерные для двойной связи МВП при 1630 см^{-1} , но остаются неизменными полосы поглощения пиридина (1600 , 1580 , 1490 , 1020 см^{-1}) и связи C–Cl ($\sim 680\text{ см}^{-1}$). В спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров ВХ–МВП наблюдаются уширенные сигналы, соответствующие атомам углерода пиридинового кольца (156.7 , 149.0 , 136.2 , 135.1 , 123.2 м.д.), $>\text{CH}_2$ -групп МВП

(38.1 м.д.), CH_3 -группы МВП (24.1 м.д.) и фрагменту $>\text{CHCl}$ винилхлорида (55.0 – 58.2 м.д.). Сигналы CH_2 -группы ВХ и $>\text{CH}$ -группы МВП перекрываются в области 40.0 – 48.2 м.д.

Сополимеры ВХ с МВП (табл. 3) образуются при любом соотношении мономеров в исследуемой области составов исходной смеси и всегда обогащены звеньями МВП. Увеличение содержания гетероцикла в исходной смеси приводит к возрастанию выхода и вязкости сополимера.

На основании зависимости составов исходной смеси и сополимеров при низких степенях конверсии рассчитаны значения относительной реакционной способности ВХ и МВП: $r_{\text{ВХ}} = 0.04$ и $r_{\text{МВП}} = 14.13$. Полученные величины указывают на то, что константа скорости взаимодействия ра-

Таблица 4. Сополимеризация МВП (M_1) с ВХ (M_2) (ДАК 0.5 мас. %, 60°C, 6 ч)

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, рассчитанный по спектрам ЯМР ^{13}C , мол. доли				$M \times 10^{-3}$	Выход, %
M_1	M_2	m_1	m_2	СН=СН	заряженное звено гетероцикла		
0.80	0.20	0.9767	0.2333	Не определено		316	84
0.60	0.40	0.9612	0.0388	Не определено		189	71
0.50	0.50	0.8225	0.1411	0.0182	0.0182	129	62
0.40	0.60	0.7944	0.1907	0.0149	0.0149	134	53

дикала ВХ с МВП намного выше, чем константа скорости его взаимодействия со своим мономером и больше аналогичной величины для винилазолов [10].

В спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров МВП–ВХ, полученных при высоких степенях конверсии, и содержании ВХ в исходной смеси больше 50 мол. %, присутствует группа сигналов фрагмента $\sim\text{СН}=\text{СН}\sim$ (128.03–127.58 м.д.), что является прямым доказательством протекания реакции дегидрохлорирования (табл. 4).

Количественный анализ спектра ЯМР ^{13}C сополимера ВХ–МВП (содержание азотсодержащего мономера в исходной смеси 50 мол. %), полученного в массе, показал, что звенья МВП, ВХ, винильной группы и заряженного звена МВП находятся в следующих мольных соотношениях 90 : 15 : 2 : 2 соответственно. Это означает, что количество фрагментов $\sim\text{СН}=\text{СН}\sim$ в макромолекуле МВП–ВХ, как и в случае систем ВХ–винилазолы [11, 12], равно содержанию заряженных звеньев гетероцикла.

Для образцов, полученных при высоких степенях превращения, методом лазерного светорассеяния были определены ММ, которые находятся в пределах $(12.9\text{--}31.6) \times 10^4$ (табл. 4).

Ранее нами было установлено, что радикальная сополимеризация ВХ с 1-винилимидазолом (ВИМ), 1-винилбензимидазолом (ВБИ) или 1-винил-1,2,4-триазолом сопровождается реакцией дегидрохлорирования только при высоких степенях конверсии (выход сополимеров 53–92%) [11, 12], и при этом степень дегидрохлорирования зависит от содержания азотсодержащего гетероцикла в исходной смеси и его основности.

Несмотря на близкое значение основности ВБИ и МВП ($\text{pK}_{\text{ВН}}^+$ 5.78 и 5.23 соответственно) [11, 12], дегидрохлорирование имеет место при сополимеризации ВХ и ВБИ в среде ДМФА, но не протекает при сополимеризации системы ВХ с МВП в аналогичных условиях. Данный факт можно объяснить тем, что реакционная способность МВП в отличие от ВБИ [10] в несколько раз выше, чем ВХ. Поэтому можно предположить, что сополимер состоит из очень коротких, возможно, даже единичных звеньев ВХ, разделенных звеньями МВП. Такое распределение звеньев ВХ в макромолекуле не способствует развитию процессов дегидрохлорирования.

На основании полученных результатов можно заключить, что МВП в радикальной сополимеризации с ВХ ведет себя одинаково с ВИМ, ВБИ и 1-винил-1,2,4-триазолом [13, 14]. Несколько иной маршрут сополимеризации наблюдается в случае системы ВХ–ВТГИ: сополимеризация этих мономеров сопровождается быстрой катионной олигомеризацией ВТГИ.

Термостойкость синтезированных сополимеров ВХ с МВП и ВТГИ выше, чем у суспензионного ПВХ (рис. 1). Повышение температуры начального разложения исследуемых сополимеров можно объяснить отсутствием длинных блоков ВХ. На стадии основной потери массы у исследуемых сополимеров скорость разложения значительно меньше, чем в случае ПВХ. В случае сополимера ВХ–ВТГИ образование полиеновых звеньев в результате дегидрохлорирования уже в процессе синтеза обуславливает весьма низкую скорость его разложения в интервале 200–450°C и высокую температуру полного разложения (600°C).

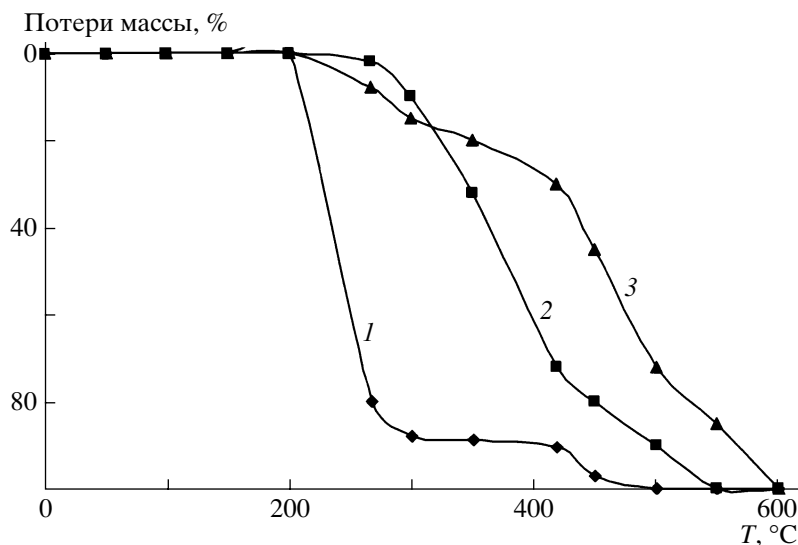


Рис. 1. Кривые потери массы сополимеров: 1 – ПВХ, 2 – ВХ + МВП, 3 – ВХ + ВТГИ (равномольное соотношение звеньев сомономеров).

В отличие от ПВХ сополимеры на основе ВХ, содержащие в макромолекулярной цепи ионогенные группы, растворяются в более широком круге растворителей и способны образовывать концентрированные растворы (до 50%). Расширение ассортимента растворителей для винилхлоридных сополимеров и возможность получения на основе ВХ концентрированных растворов являются очень важными для производителей и потребителей этих полимерных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бичун Н.А., Ганюхина Т.Г., Кронман А.Г. // Пласт. массы. 2001. № 9. С. 31.
2. Трофимов Б.А., Минакова Т.Т., Тандура Т.А., Михалева А.И., Коростова С.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. С. 103.
3. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
4. Ибрагимова А.Х., Ивлева Е.М., Павлова Н.В., Бородулина Т.А., Ефремов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 139.
5. Trofimov B.A., Morozova L.V., Sigalov M.V., Mikhaleva A.I., Markova M.V. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. S. 10. P. 2251.
6. Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В., Собенина Л.Н., Трофимов Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 423.
7. Воронков М.Г., Козырев В.Г., Сигалов М.В., Трофимов Б.А., Михалева А.И. // Химия гетероцикл. соед. 1984. № 3. С. 420.
8. Шаглаева Н.С., Михалева А.И., Сарпулова Г.И., Лебедева О.В., Халиуллин А.К., Заварзина Г.А., Волков А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2267.
9. Круглова В.А., Изыкенова Г.А., Калабина А.В., Трофимов Б.А., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 691.
10. Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., Каницкая Л.В., Пирогова Г.А., Султангареев Р.Г., Еськова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 5. С. 827.
11. Байкалова Л.В., Домнина Е.С., Кашик Т.В., Гаврилова Г.А., Кухарева В.Н., Афонин А.А., Мамасева Т.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 842.
12. Киппер А.И., Дмитриенко Л.В., Птицын О.Б., Согомонянц Ж.С. // Молек. биология. 1970. Т. 4. № 2. С. 175.
13. Шаглаева Н.С., Федоров С.В., Лебедева О.В., Пирогова Г.А., Султангареев Р.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1434.
14. Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., Пирогова Г.А., Федоров С.В., Байкалова Л.В., Султангареев Р.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 10. С. 1769.

Copolymerization of Vinyl Chloride with 1-Vinyl-4,5,6,7-Tetrahydroindole and 2-Methyl-5-Vinylpyridine

N. S. Shaglaeva^a, O. V. Lebedeva^b, Yu. N. Pozhidaev^b,
R. G. Sultangareev^a, M. V. Markova^a, and V. N. Salaurov^a

^a *Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

^b *Irkutsk State Technical University,
ul. Lermontova 83, Irkutsk, 664074 Russia*

e-mail: shagl@irioch.irk.ru

Abstract—The radical copolymerization of vinyl chloride with 2-methyl-5-vinylpyridine and 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole is accompanied by dehydrochlorination. In the vinyl chloride–2-methyl-5-vinylpyridine system, the evolved hydrogen chloride interacts with a pyridine hydrogen atom to give charged units of a heterocycle. In the vinyl chloride–1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole system, the hydrogen chloride being formed initiates the cationic dimerization of a nitrogen-containing monomer. The synthesized copolymers based on vinyl chloride surpass the commercial poly(vinyl chloride) in terms of thermal stability and solubility in organic solvents.

УДК 541.64:547(466+239)

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ ИЗОТИОЦИАНАТОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2008 г. А. В. Якушева, С. С. Галибеев, Р. Р. Спиридонова,
Я. Д. Самуилов, А. М. Кочнев

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

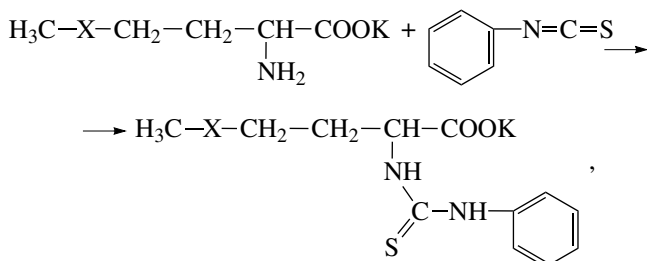
Поступила в редакцию 02.10.2007 г.

Принята в печать 19.03.2008 г.

Взаимодействие изотиоцианатов с аминокислотами может протекать с образованием как низкомолекулярных продуктов, так и с образованием полимерных соединений. Их структура зависит от природы изотиоцианата и аминокислоты и сильно подвержена влиянию основности среды.

ВВЕДЕНИЕ

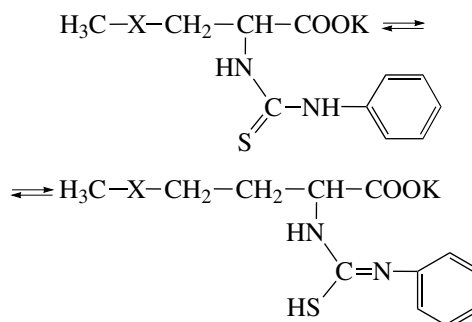
Производные тиомочевины, являющиеся продуктами взаимодействия изотиоцианатов с различными соединениями, содержащими аминогруппы, представляют интерес в качестве противомикробных средств, пищевых добавок, гербицидов, фунгицидов, регуляторов роста и т.п. [1]. В работе [2] рассмотрен способ получения тиомочевин из фенилизотиоцианата (ФИТЦ) и ряда аминокислот. Вследствие того, что вода является практически единственным растворителем, в котором растворяются аминокислоты, синтез осуществлен в водной среде. Аминокислоты в нейтральной среде существуют в виде цвиттер-ионов. Для генерации свободных аминогрупп в аминокислотах описанные выше превращения были проведены в водном растворе едкого кали при pH 9. По мнению авторов работы [2], в результате взаимодействия аминокислот с ФИТЦ происходит образование производных фенилтиомочевины:



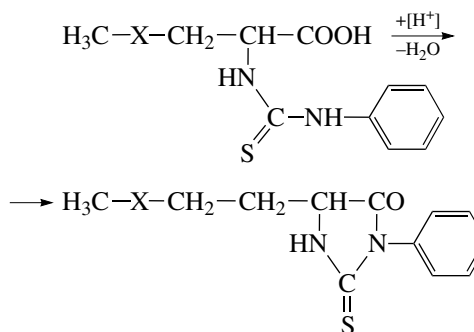
где X = -S-, -SO-, -SO₂-, -S(O)NH-.

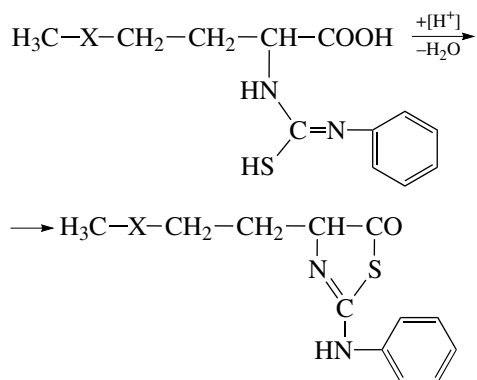
E-mail: sashayakusheva@yandex.ru (Якушева Александра Викторовна).

Согласно данным спектроскопии ЯМР ¹³C, в водно-щелочной среде образующиеся тиомочевины находятся в равновесии с тиолазаметиновой формой, содержание которой зависит от pH среды:



В кислой среде при pH ~ 1 оба таутомера переходят в 2-анилино-4-тиазолины и в тетрагидро-5-[2-(метил-X)-этил]-3-фенил-2-тионо-4H-имидазол-4-оны – производные фенилтиогидантоинов:





Авторы работы [2] не отмечали, что описанные превращения сопровождаются побочными процессами. Как представлялось нам, в рассматриваемых системах возможны не только реакции внутримолекулярной циклизации, но и межмолекулярного взаимодействия, которые способны привести к полимерным системам.

Цель настоящей работы – более подробное исследование реакций изотиоцианатов с аминокислотами. Нами были изучены реакции глицина, β -аланина, 4-аминобутиловой кислоты (АБК) с ФИТЦ, метилизотиоцианатом (МИТЦ), аллилизотиоцианатом (АИТЦ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали изотиоцианаты и аминокислоты производства “Sigma Aldrich” с содержанием основного вещества 99%.

Реакции глицина с ФИТЦ, АИТЦ и МИТЦ осуществляли следующим образом: в трехгорловую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещали 3.75 г аминокислоты в 25 мл воды. Процесс вели в щелочной среде в интервале pH 8.0–11.0. В качестве щелочи использовали NaOH. Из капельной воронки по каплям в течение 30 мин приливали изотиоцианат в количестве 6.0 мл (ФИТЦ), 3.7 мл (МИТЦ) и 4.86 мл (АИТЦ). Температуру реакционной среды поддерживали в пределах 20–25°C путем охлаждения колбы водой. После введения изотиоцианата перемешивание продолжали при этой же температуре в течение 20 мин, после чего содержимое колбы нагревали до 100–110°C. Через 3–4 ч полученный осадок отфильтровывали

Таблица 1. ММ продуктов реакции глицина с изотиоцианатами, определенные методом концевых карбоксильных групп

Значения $M \times 10^{-3}$			
pH	ФИТЦ	АИТЦ	МИТЦ
8	8.5	–	–
9	22.0	–	–
10	40.0	20.0	2.0
11	13.3	–	–

на воронке Бюхнера, сушили на воздухе, затем переосаждали продукт с целью очистки. Полученную тиомочевину сушили при 50–60°C в вакуум-шкафу до постоянной массы.

Реакции β -аланина, АБК с ФИТЦ проводили в трехгорловой колбе объемом 100 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, в которую помещали 2.20 г β -аланина и 2.50 г АБК в 30 мл воды.

ИК-спектры продуктов записывали на спектрофотометре “Perkin-Elmer” (модель РС-16) в таблетках с КВг. Спектры ЯМР ^1H получали на приборе “Bruker-400” с рабочей частотой 400 МГц. В качестве растворителя и эталонного вещества использовали ДМСО- d_6 . УФ-спектры и спектры видимой области исследуемых образцов снимали в ацетонитриле на приборе СФ-2000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

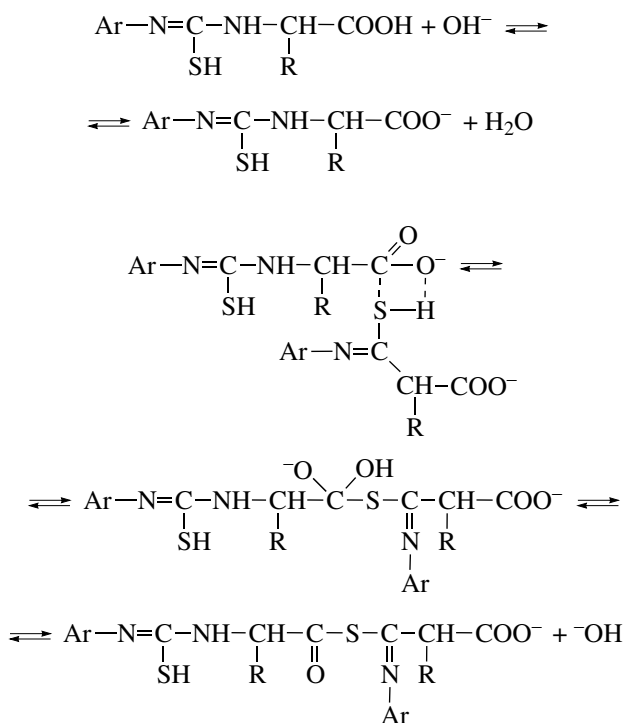
При использовании глицина в реакциях с ФИТЦ и АИТЦ получали вязкую массу от темно-оранжевого до темно-красного цвета, а в случае использования МИТЦ – порошкообразный продукт темно-коричневого цвета. Тот факт, что данные соединения могли образовывать нити при температуре их размягчения, предполагает высокую ММ полученных соединений. Определение их ММ методом анализа концевых карбоксильных групп подтвердило это предположение. На

Таблица 2. Влияние рН среды на выход продуктов взаимодействия изотиоцианатов с глицином

рН	Выход продукта, %		
	ФИТЦ	МИТЦ	АИТЦ
8	12	2	2
9	16	42	10
10	30	80	60
11	80	–	–

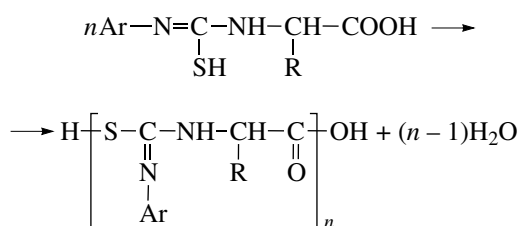
примере реакций глицина с ФИТЦ обнаружен экстремальный характер влияния рН среды на ММ образующихся продуктов (табл. 1). Выход продуктов поликонденсации растет с увеличением рН среды (табл. 2).

Основной причиной образования полимерных продуктов, на наш взгляд, является катализируемая основаниями поликонденсация за счет межмолекулярного взаимодействия меркаптогруппы в карбоксиазомептинтиолах одной молекулы с карбоксильной группой второй молекулы:



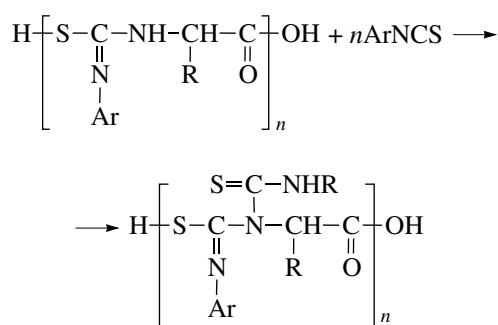
Этот процесс приводит к получению тиоэфиров карбоновых кислот. В результате последовательного повторения актов взаимодействия соответствующих

групп данный тип превращения должен привести к формированию полимера структуры:



В случае поликонденсации продукта взаимодействия ФИТЦ с глицином синтезированный олигомер должен содержать 16.7% серы.

Образующийся первичный олигомер принципиально способен присоединять вторую молекулу изотиоцианата:



При протекании этого процесса содержание серы в полученном олигомере возрастает. Например, продукт поликонденсации ФИТЦ с глицином при реализации данного направления должен содержать 19.57% серы.

Другая возможность образования полимерных продуктов обусловлена гомополиконденсацией аминокислот с участием карбоксильных групп либо продуктов взаимодействия аминокислот с изотиоцианатами, либо самого глицина:

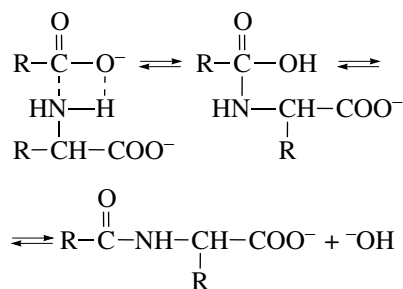


Таблица 3. Содержание серы в продуктах взаимодействия аминокислот с изотиоцианатами при различных pH среды

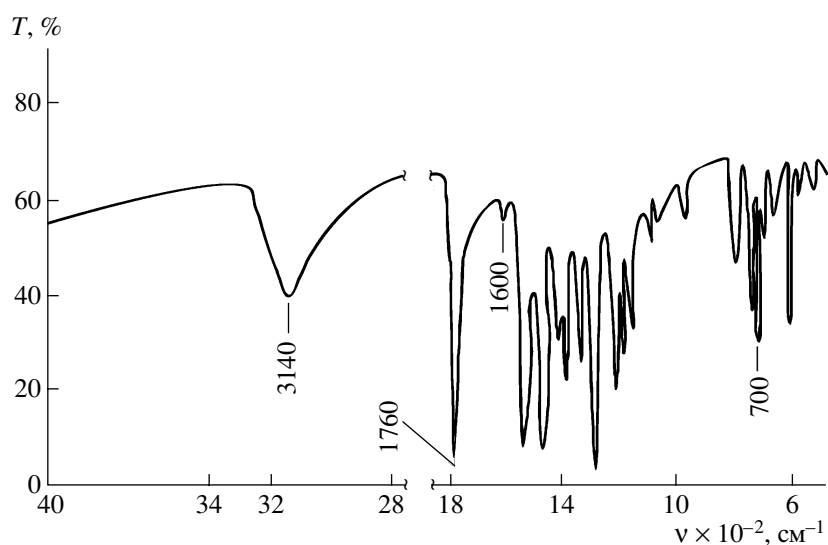
Соединение	Содержание серы, %				
	рассчитано	найдено			
		pH 8	pH 9	pH 10	pH 11
Глицин + ФИТЦ	16.70	18.17	16.71	16.98	7.72
β -аланин + ФИТЦ	15.53	–	11.94	14.30	14.12
АБК + ФИТЦ	12.60	–	12.02	11.01	–
Глицин + АИТЦ	20.51	–	–	13.92	8.04
Глицин + МИТЦ	24.62	–	2.77	9.06	–

Последняя реакция должна приводить к формированию в структуре полимера блоков полиглицина и снижению в продуктах содержания серы.

Естественно, все указанные выше реакции могут протекать одновременно. Однако, опираясь на данные о содержании серы в получаемых продуктах, можно судить о преобладании того или иного направления превращений. В табл. 3 приведены сведения о содержании серы в продуктах по-

ликонденсации ФИТЦ с различными аминокислотами, из которых видно, что в интервале pH 9–10 для взаимодействия ФИТЦ с глицином преобладает первое направление реакции, при pH 8 – второе, при pH 10 – третье.

Увеличение аминокислотных фрагментов в образующихся полимерах с возрастанием pH среды имеет место и в случае реакции АБК с ФИТЦ, однако для реакции β -аланина проявляется обратная тенденция.

**Рис. 1.** ИК-спектр продукта реакции глицина с ФИТЦ при pH 10.

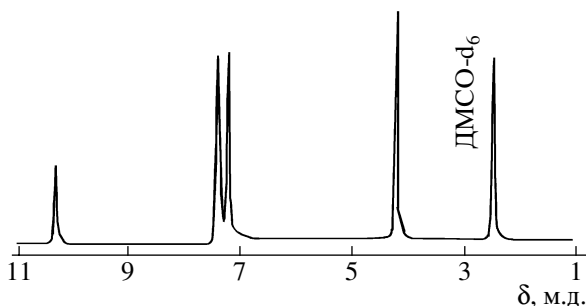


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H продукта реакции глицина с ФИТЦ при pH 10.

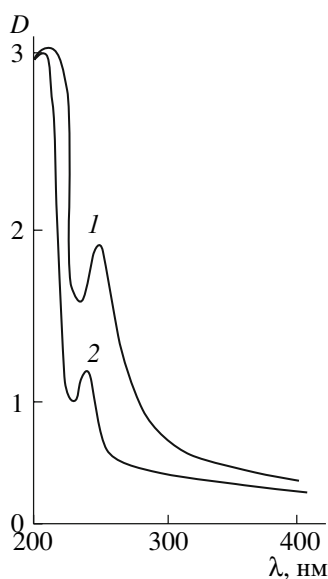


Рис. 3. УФ-спектр продукта взаимодействия глицина с ФИТЦ при pH 10 (1) и 11 (2).

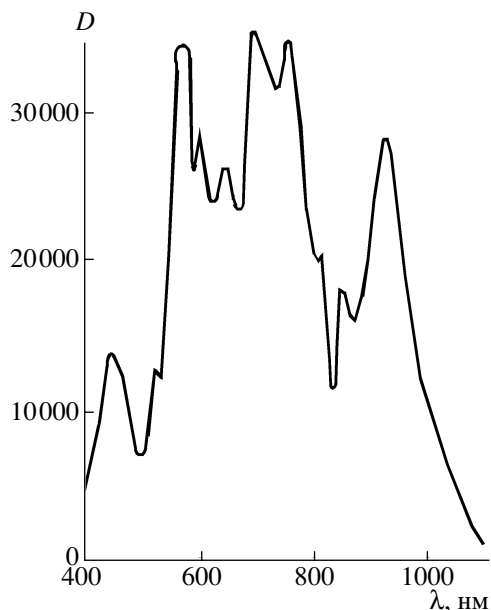


Рис. 4. Спектр в видимой области продукта взаимодействия глицина с ФИТЦ при pH 10.

Переход от ароматического изотиоцианата к алифатическим приводит к тому, что получаемые олигомеры существенно обогащаются полиглициновыми блоками (табл. 3). Причиной наблюдаемого явления, видимо, является меньшая устойчивость тиолазометинового таутомера по сравнению с тиомочевинным, когда при тиомочевинном фрагменте находится алифатический заместитель.

Высказанные выше предположения о характере протекания соответствующих превращений подтверждаются спектральными данными.

На ИК-спектре продукта взаимодействия глицина с ФИТЦ (рис. 1) обнаруживаются полосы при 1755 см^{-1} (валентные колебания групп $\text{C}=\text{O}$), $1650\text{--}1624\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания группы $\text{C}-\text{N}$), $1625\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ (ароматическое кольцо), 1640 см^{-1} (валентные колебания группы $\text{C}=\text{N}$ в соединениях с открытой цепью), $1416\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания группы CH_2), 700 см^{-1} (связь $\text{C}-\text{S}$).

В спектре ЯМР ^1H (рис. 2) наблюдаются сигналы в области $7.7\text{--}7.2$ м.д., характерные для протонов ароматического ядра. Пик с хим. сдвигом в области $4.2\text{--}4.5$ м.д. соответствует протонам группы CH_2 . Имеется также сигнал в области $9.4\text{--}9.0$ м.д., указывающий на наличие группы $\text{N}-\text{H}$. Сравнение интегральных интенсивностей сигналов показывает, что в полученном полимере на 1 моль глицина приходится 1.6 моля ФИТЦ. Методом УФ-спектроскопии было обнаружено, что в спектре этого продукта присутствует плечо при 265 нм , связанное с $n\text{-}\pi^*$ -переходом связи $>\text{C}=\text{N}-$ (рис. 3), но отсутствует полоса при 500 нм , обусловленная $n\text{-}\pi^*$ -переходом связи $>\text{C}=\text{S}$ (рис. 4).

Таким образом, проведенное исследование выявило существенно более сложный характер взаимодействия изотиоцианатов с аминокислотами, чем считалось ранее. Оказалось, что указанные реакции в зависимости от условий их проведения

могут протекать с образованием как низкомолекулярных, так и полимерных продуктов. Их структура зависит от природы изотиоцианата и аминокислоты и сильно подвержена влиянию основности среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buschhaus H.U., Findeisen K., Burkhardt T. Pat. Appl. 3106774.3. Germany. 1982.*
2. *Струнин Б.П. Дис. ... д-ра техн. наук. Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 2005.*

Effect of pH of a Medium on the Direction of Reactions of Isothiocyanates with Amino Acids

**A. V. Yakusheva, S. S. Galibeev, R. R. Spiridonova,
Ya. D. Samuilov, and A. M. Kochnev**

*Kazan State Technological University,
ul. Karla Marksa 68, Kazan, 420015 Russia
e-mail: sashayakusheva@yandex.ru*

Abstract—The interaction of isothiocyanates with amino acids may proceed to yield both low-molecular-mass products and polymer compounds. The structure of these compounds depends on the nature of isothiocyanate, and amino acid is strongly affected by the basicity of the medium.

УДК 541.64:547(313.2+256.2+257.3)

ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС(ИМИНО)ПИРИДИНОВОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С АКТИВАТОРОМ МЕТИЛАЛЮМОКСАНОМ¹

© 2008 г. А. А. Барабанов, Н. В. Семиколенова, Г. Д. Букатов,
М. А. Мацько, В. А. Захаров

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5*

Поступила в редакцию 10.02.2008 г.

Принята в печать 23.06.2008 г.

С помощью метода ингибирования радиоактивным монооксидом углерода (¹⁴CO) определены число активных центров C_p и константа скорости роста k_p при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе на основе комплекса кобальта с бис(имино)пиридиновыми лигандами ($LCoCl_2$, где L – 2,6-(2,6-(Me)₂C₆H₃N=CMe)₂C₅H₃N) с использованием метилалюмоксана в качестве активатора. Найдено, что снижение активности в процессе полимеризации на этом катализаторе вызвано уменьшением числа активных центров (от 0.23 до 0.14 моль/моль Co за 15 мин полимеризации), величина константы скорости роста остается постоянной и составляет 3.5×10^3 л/моль с при 35°C, что существенно ниже, чем для катализатора на основе комплекса железа с аналогичными по составу бис(имино)пиридиновыми лигандами. Из данных о молекулярно-массовых характеристиках получаемого полимера следует, что гомогенный катализатор $LCoCl_2$ /метилалюмоксан является моноцентровым, а полученное значение константы скорости роста отражает истинную реакционную способность его активных центров.

ВВЕДЕНИЕ

В конце 90-х годов XX века исследовательскими группами Гибсона [1] и Брукхарта [2] было найдено, что бис(имино)пиридиновые комплексы Fe(II) и Co(II) в сочетании с активатором метилалюмоксаном (MAO) являются высокоактивными катализаторами полимеризации этилена. Позднее было показано, что эти комплексы обладают высокой активностью и при использовании в качестве активаторов триалкилов алюминия [3].

Катализаторы на основе комплексов Co(II) существенно менее активны по сравнению с комплексами Fe(II), и их исследованию посвящено

значительно меньше работ, чем изучению комплексов железа.

При полимеризации этилена на бис(имино)пиридиновых комплексах железа образуется ПЭ с уширенным ММР [4–7]. Полидисперсность в данном случае зависит от условий полимеризации, строения комплекса и природы активатора, но практически всегда M_w/M_n существенно выше двух, что свидетельствует о полицентровом характере этих гомогенных систем. В то же время при полимеризации этилена на катализаторах $LCoCl_2$ /MAO и $LCoCl_2$ /AlMe₃ образуется полимер с узким ММР (равным двум). Таким образом, гомогенные катализаторы на основе $LCoCl_2$ в отличие от катализаторов на основе $LFeCl_2$ являются одноцентровыми катализаторами. Состав и строение интермедиатов, образующихся в катализаторах на основе бис(имино)пиридинового комплекса кобальта, изучали методами ЯМР ¹H и ЯМР ²H [3], а также методом электронной спектроскопии [8]. Однако строение предшественни-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00311).

E-mail: barabanov@catalysis.ru (Барабанов Артем Александрович).

ков активных центров и самих центров остается невыясненным. В отдельных работах предполагается, что в качестве активных центров указанных катализаторов могут выступать соединения Co(I) [9, 10].

Гомогенные катализаторы на основе бис(имино)пиридиновых комплексов Fe(II) и Co(II) термически нестабильны и проявляют высокую активность только при температуре не более 40°C . Кинетические кривые при температуре полимеризации $30\text{--}40^\circ\text{C}$ имеют обычно нестационарный характер.

Ранее [11, 12], используя метод ингибирования, с помощью ^{14}CO мы получили данные о числе активных центров C_p и константах скорости роста k_p при полимеризации этилена на гомогенных катализаторах $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$ и $\text{LFeCl}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$. В настоящей работе мы применяли этот же метод для определения величин C_p и k_p при полимеризации этилена на гомогенном одноцентровом катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{L} = 2,6\text{-}(2,6\text{-}(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$). В этом случае данные о величине k_p представляют особый интерес, так как они характеризуют истинную, а не усредненную величину k_p , как в случае полицентровых катализаторов на основе LFeCl_2 и катализаторов циглеровского типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

2,6-бис-[1-(2,6-диметилфенилимино)этил]пиридин кобальта (II) дихлорид (LCoCl_2) готовили в соответствии с методикой [4].

В работе использовали коммерческий образец MAO (Crompton) в виде раствора в толуоле. Общая концентрация алюминия в образце – 1.8 моль/л (содержание AlMe_3 – 0.5 моль/л).

Полимеризация этилена

Полимеризацию этилена проводили в стальном реакторе объемом 0.5 л. Исходный комплекс LCoCl_2 (0.001 г, 2 мкмоль) в запаянной стеклянной ампуле помещали в реактор. Реактор прогревали при 80°C под вакуумом (2.5×10^{-2} мм рт. ст.) в течение 1.5 ч, после чего охлаждали до 25°C и заливали 150 мл раствора MAO в толуоле

($\text{Al(MAO)} : \text{Co} = 500$). Затем реакционную смесь нагревали до 35°C , насыщали этиленом до 2.9 атм и начинали реакцию, разбивая стеклянную ампулу с катализатором. В течение реакции температуру и давление этилена поддерживали постоянными с помощью контролируемой компьютером автоматической системы. Скорость полимеризации фиксировали с интервалом в несколько секунд по поглощению этилена.

Определение C_p и k_p

Метод ингибирования полимеризации с помощью ^{14}CO мы применяли ранее для определения значений C_p и k_p для титан-магниевого катализатора [13–15] и катализаторов на основе бис(имино)пиридинового комплекса железа [11, 12, 16]. Методики синтеза ^{14}CO , ингибирования полимеризации и расчета значений C_p и k_p описаны более детально в работах [13–15]. Для удаления побочных радиоактивных продуктов [13] полученный полимер дважды переосаждали в ундекане по методике [11, 12]. Радиоактивность ПЭ измеряли сцинтилляционным счетчиком SL-4000. Число активных центров рассчитывали, исходя из радиоактивности ПЭ, константу скорости роста – по уравнению

$$R = k_p C_p [C_2H_4], \quad (1)$$

где R – скорость полимеризации в момент ввода ^{14}CO , $[C_2H_4]$ – концентрация этилена в гептане [17].

Измерение ММР

ММ и ММР измеряли методом ГПХ на приборе “Waters-150 C”, оснащенный четырьмя колонками, заполненными TSK-гелем (получены от “Tosoh Corporation”), в сочетании с дифференциальным вискозиметром “Viscotek Model 100”. Условия измерения: 140°C , растворитель 1,2,4-трихлорбензол, скорость потока 1 см³/мин. Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Viscotek GPC Software, версии 3.0. Калибровку прибора проводили с использованием стандартных образцов ПЭ и ПС, имеющих узкое ММР.

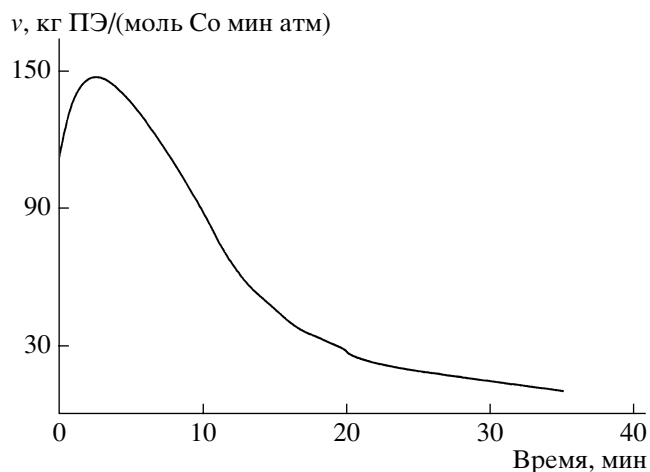


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена v от времени для гомогенного катализатора $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$. Полимеризация в среде толуола при 35°C , давлении этилена 2.9 атм, мольном отношении $\text{Al}(\text{MAO}) : \text{Co} = 500$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена характерная кинетическая кривая полимеризации этилена на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$. Видно, что реакция на этом катализаторе имеет нестационарный характер. Начальная активность (150 кг ПЭ/(моль Со мин атм)) снижается за короткое время полимеризации (20 мин) более чем в 5 раз. Максимальная активность бис(имино)пиридинового комплекса кобальта в ~ 7 раз ниже, чем активность катализатора $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$ с аналогичным по составу лигандом L (1×10^3 кг ПЭ/(моль Fe мин атм) [12]). Вместе с тем скорость полимеризации этилена на катализаторе $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$ снижается с временем полимеризации еще более резко, и после 20 мин реакции катализатор практически полностью дезактивируется. Ранее нами было показано [12], что такой нестационарный характер кинетической кривой определяется как снижением числа активных центров в процессе полимеризации, так и уменьшением средней величины k_p для этого полицентрового катализатора ($M_w/M_n = 6.9\text{--}7.2$). Мы определили число активных центров и константу скорости роста при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ при различном времени полимеризации. Кинетические кривые проведен-

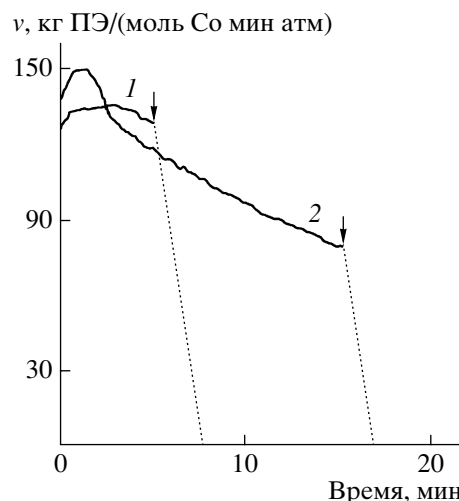


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации этилена от времени для гомогенного катализатора $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ в экспериментах с ингибированием полимеризации ^{14}CO . $T = 35^\circ\text{C}$. Стрелками показаны моменты ввода ^{14}CO . Условия полимеризации и номера опытов приведены в таблице.

ных экспериментов представлены на рис. 2. Ввод ингибитора (^{14}CO) в реакционную среду приводит к быстрому и полному ингибированию полимеризации. Условия ингибирования (количество ингибитора и время его выдержки в реакционной среде), а также условия очистки полимера от побочных низкомолекулярных радиоактивных продуктов были отработаны нами ранее на катализаторах на основе комплекса железа [11, 12] и циглеровских катализаторах [13]. Для исследованного катализатора $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ найдено, что число радиоактивных меток в дважды переосажденном ПЭ слабо меняется по сравнению с исходным (на $\sim 40\%$). Следовательно, количество побочных низкомолекулярных продуктов в исходном полимере мало, и их влияние на определяемые значения числа активных центров невелико.

Полученные нами данные о числе активных центров и константе скорости роста при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ приведены в таблице. Видно, что число активных центров в начальный момент полимеризации достаточно велико (23% комплекса кобальта превращается в активные центры (опыт 1)). С увеличением времени полимеризации происходит дезактивация активных центров этого катализатора: при увеличении времени по-

Значения C_p и k_p при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$

Опыт, №	Время, мин	R , $\frac{\text{кг } \text{C}_2\text{H}_4}{\text{моль } \text{Co} \text{ мин } \text{атм}}$	C_p , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{МОЛЬ } \text{Co}}$	k_p , $\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ } \text{с}}$
1	5	130	0.23	3520
2	15	80	0.14	3570
3 [12]	1.5	600	0.076	49500
4 [12]	9	100	0.039	15000

Примечание. Условия полимеризации: 35°C, 2.9 атм C_2H_4 , 150 мл толуола, $[\text{MAO (Crompton)}] = 6.7$ ммоль/л, $[\text{LCoCl}_2] = 13.3$ мкмоль/л, $\text{MAO} : \text{Co} = 500$, для ингибирования введено 3.38×10^{-5} моль ^{14}CO , $^{14}\text{CO} : \text{Co} = 17$, катализатор LCoCl_2 (0.001 г, 2 мкмоль); кинетические кривые представлены на рис. 2. R – скорость полимеризации в момент ввода ^{14}CO .

лимеризации с 5 до 15 мин число активных центров снижается в 1.6 раза (до 0.14 моль/моль Co , таблица, опыт 2). Это обуславливает нестационарное поведение гомогенного комплекса LCoCl_2 в полимеризации этилена (рис. 2). Константа скорости роста для исследованного гомогенного катализатора не зависит от времени полимеризации (в отличие от катализаторов на основе комплекса железа [11, 12]) и составляет величину 3600 л/(моль с) при 35°C.

В таблице мы суммировали данные настоящей работы о величинах C_p и k_p для катализатора $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ и полученные ранее [12] для катализатора $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$. Видно, что число активных центров для системы $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ выше, чем для $\text{LFeCl}_2/\text{MAO}$, и более низкая активность системы $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ определяется меньшей величиной k_p . Таким образом, в системах на основе бис(имино)пиридиновых комплексов железа формируются активные центры с существенно более высокой реакционной способностью в реакции роста. Отметим также, что активность и число активных центров катализаторов на основе комплекса LFeCl_2 зависят от природы активатора, и в случае каталитической системы $\text{LFeCl}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ число активных центров в начальный период полимеризации (2 мин) существенно выше (0.41 моль/моль Fe) [11, 12].

Молекулярно-массовые характеристики ПЭ, получаемого на катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$, представлены на рис. 3. Как уже отмечалось ранее, полимер имеет узкое ММР (1.7–1.8) и невысокую ММ ($\sim 1 \times 10^3$). При этом следует подчеркнуть,

что с изменением времени полимеризации в интервале 5–15 мин молекулярно-массовые характеристики ПЭ остаются постоянными. В этом же временном интервале значение k_p также не меняется. Следовательно, данные о величинах k_p подтверждают, что в отличие от комплекса железа, где образуется набор активных центров и определяемая константа скорости роста является средней величиной, меняющейся с изменением времени полимеризации [11, 12], катализатор $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$ содержит только один тип активных центров, определяемое значение k_p отражает истинную (не среднюю) реакционную способность исследуемого моноцентрового катализатора.

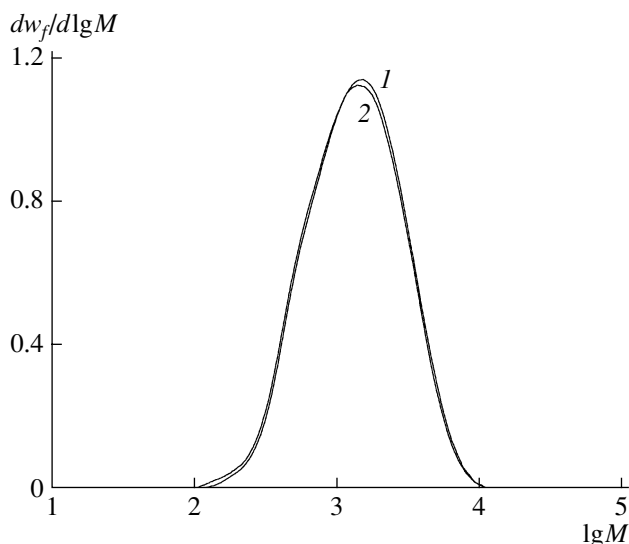


Рис. 3. Данные о молекулярно-массовом распределении ПЭ, полученного на гомогенном катализаторе $\text{LCoCl}_2/\text{MAO}$. $M_n = 1.0\text{--}1.1 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.7\text{--}1.8$. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице.

Выявление состава и строения активных центров этого катализатора является задачей дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Britovsek G.J., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., McTavish S.J., Solan G.A., White A.J., Williams D.J. // *Chem. Commun.* 1998. № 7. P. 849.
2. Small B.L., Brookhart M., Bennet A.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 16. P. 4049.
3. Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Talsi E.P., Babushkin D.E., Sobolev A.P., Echevskaya L.G., Khusniyarov M.M. // *J. Mol. Cat., Chem.* 2002. V. 182–183. № 1. P. 283.
4. Britovsek G.J., Bruse M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Stromberg S., White A.J., Williams D.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 38. P. 8728.
5. Kim I., Han B.H., Ha Y.S., Ha C.S., Park D.W. // *Catal. Today.* 2004. V. 93. № 5. P. 281.
6. Kim I., Han B.H., Kim J.S., Ha C.S. // *Macromol. Res.* 2005. V. 13. № 1. P. 2.
7. Liu J.Y., Zheng Y., Li Y.G., Pan L., Li Y.S., Hu N.H. // *J. Organomet. Chem.* 2005. V. 690. № 5. P. 1233.
8. Luo H.K., Yang Z.H., Mao B.Q., Tang R.G., Yu D.S., Xie W. // *Acta Polymerica Sinica.* 2001. № 6. P. 720.
9. Gibson V.C., Humphries M.J., Tellmann K.P., Wass D.F., White A.J.P., Williams D.J. // *Chem. Commun.* 2001. № 21. P. 2252.
10. Kooistra T.M., Knijnenburg Q., Smits J.M.M., Horton A.D., Budzelaar P.H.M., Gal A.W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 24. P. 4719.
11. Барабанов А.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А., Семиколонова Н.В., Ечевская Л.Г., Мацько М.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 2005. Т. 47. № 12. С. 2203.
12. Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Echevskaja L.G., Matsko M.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2005. V. 206. № 22. P. 2292.
13. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // *Makromol. Chem.* 1986. B. 187. № 5. S. 1041.
14. Bukatov G.D., Goncharov V.S., Zakharov V.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 1995. V. 196. № 5. P. 1751.
15. Bukatov G.D., Zakharov V.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 10. P. 2003.
16. Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Mikenas T.B., Echevskaja L.G., Matsko M.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. № 15. P. 1368.
17. Меукова И.Н., Бакова Г.М., Цветкова В.И., Чурков Н.М. // *Высокомолек. соед.* 1961. Т. 3. № 10. С. 1517.

The Number of Active Centers and Propagation Rate Constant upon Ethylene Polymerization with a Homogeneous Catalyst Based on Cobalt 2,6-Bis[imino]pyridyl Complex with Methylaluminumoxane Activator

A. A. Barabanov, N. V. Semikolenova, G. D. Bukatov, M. A. Mats'ko, and V. A. Zakharov

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia
e-mail: barabanov@catalysis.ru*

Abstract—The number of active centers C_p and propagation rate constant k_p upon ethylene polymerization with a homogeneous catalyst based on a cobalt complex with bis[imino]pyridyl ligands (LCoCl_2 , where L is 2,6-(2,6-(Me) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$) using methylaluminumoxane as an activator was determined by quenching by radioactive carbon monoxide (^{14}CO). It was found that the drop in activity during polymerization on the above catalyst is due to the decreasing number of active centers (from 0.23 to 0.14 mol/mol Co within 15 min of polymerization); the propagation rate constant remained unchanged, 3.5×10^3 l/(mol s) at 35°C, which is substantially lower than for a catalyst based on an iron complex with analogous bis[imino]pyridyl ligands. It follows from the data on molecular mass characteristics of the produced polymer that the homogeneous catalyst LCoCl_2 /methylaluminumoxane is of monocenter type, and the obtained value of the propagation rate constant reflects the true reactivity of its active centers.

УДК 541.64:547.315.2

КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ТИТАНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА¹

© 2008 г. В. З. Мингалеев*, В. П. Захаров**, И. А. Ионова*, А. А. Мусин**,
С. Ф. Урманчиев***, Ал. Ал. Берлин****, Ю. Б. Монаков*, **

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

***Институт механики Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

****Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 29.11.2007 г.

Принята в печать 13.03.2008 г.

Интенсификация турбулентного перемешивания реакционной смеси в процессе полимеризации бутадиена на титановом катализаторе способствует последовательному увеличению скорости реакции с повышением содержания полимера. Независимо от вязкости реакционной смеси наблюдается значительное понижение концентрации активного центра, производящего низкомолекулярную фракцию ПБ, и сужение ММР. Распределение по реакционной способности активных центров определяется гидродинамическим воздействием и не зависит от возрастающей вязкости реакционной смеси. Это свидетельствует о незначительной роли вязкости, а следовательно, и диффузионных ограничений, на распределение центров полимеризации по вероятности роста полимерной цепи.

Полидиены, синтезируемые на катализаторах Циглера–Натта, как правило, имеют широкое ММР. В общем случае уширение ММР рассматривают как следствие нескольких факторов, ключевыми из которых являются диффузионные ограничения, распределение глобул по размерам и активных центров (АЦ) полимеризации по реакционной способности [1, 2].

В работах [3–6] проанализирован вклад в полидисперсность полимера распределения АЦ по вероятности обрыва полимерной цепи, т.е. кинетической неоднородности АЦ. Каждый центр

производит фракцию полимера определенной ММ с наиболее вероятным распределением Флори. Для анализа типового набора центров роста макромолекул предложена методика, основанная на численном решении некорректно поставленной задачи в виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода методом регуляризации А.Н. Тихонова. Показано, что циглеровские каталитические системы характеризуются наличием нескольких типов АЦ при сравнительно небольших конверсиях, т.е. катализатор изначально кинетически неоднороден.

В свою очередь авторами работы [7] установлено, что по мере протекания полимеризации изопрена на титановом катализаторе наблюдается понижение скорости процесса, что связано с возрастанием вязкости реакционной смеси. Очевидно, что интенсификация перемешивания в этом случае будет играть существенную роль.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32240), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов”.

E-mail: mingaleevvz@rambler.ru (Мингалеев Вадим Закирович).

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей полимеризации бутадиена на кинетически неоднородном катализаторе $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ при локальном увеличении уровня турбулентного перемешивания на протяжении полимеризационного процесса.

Для решения поставленной цели проведен сравнительный анализ закономерностей протекания полимеризации в стандартных условиях (смешение реагентов проводится непосредственно в реакционной емкости при медленном перемешивании на протяжении всей реакции) с процессом, протекающим в условиях интенсификации турбулентного перемешивания реакционной смеси при различной конверсии мономера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении эксперимента создавали условия, исключая присутствие влаги и примесей, дезактивирующих каталитический комплекс. Каталитический комплекс готовили “отдельно” с выдержкой при 0°C в течение 30 мин. Концентрация катализатора $c_{\text{Ti}} = 3$ ммоль/л, начальная концентрация мономера $c_{\text{M}}^0 = 1.5$ моль/л. Состав каталитического комплекса соответствовал мольному соотношению $\text{Al} : \text{Ti} = 1.4$, при котором наблюдаются максимумы активности (выхода ПБ) и 1,4-*цис*-стереоспецифичности катализатора.

Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь осуществляли в шестисекционном трубчатом турбулентном реакторе диффузор-конфузорной конструкции [8–10]. Турбулентное перемешивание проводили на стадии формирования реакционной смеси, когда в турбулентном реакторе смешивали каталитический комплекс и раствор мономера. В этом и во всех остальных рассмотренных в настоящей работе случаях турбулентного перемешивания среднее время пребывания реагентов в зоне смешения составляло 2–3 с. В результате гидродинамическое воздействие при смешении растворов катализатора и мономера происходит практически при нулевом времени полимеризации ($\tau_{\text{п}} = 0$ мин) и отсутствии полимера. Для интенсификации перемешивания при различном содержании полибутадиена и, как следствие, вязкости, реакционную смесь подвергали гидродинамическому воздействию посред-

ством однократной циркуляции через трубчатый турбулентный аппарат в момент времени 5, 7, 10, 15 и 20 мин от начала полимеризации, протекавшей до этого в стандартных условиях, после чего процесс проводили при медленном перемешивании. Все эксперименты проводили при 25°C .

Скорость полимеризации оценивали численным дифференцированием функции выхода полимера от времени. Турбулентное перемешивание в определенный момент времени процесса определяет скачкообразное увеличение его скорости. Для анализа влияния турбулентного перемешивания в процессе полимеризации на ее скорость рассчитывали прирост скорости процесса Δw , т.е. разницу между максимальным значением скорости при турбулентном перемешивании и соответствующей величиной скорости при стандартном способе проведения полимеризации.

Кинематическую вязкость реакционной смеси определяли на вискозиметре ВПЖ-2. Значения M_n , M_w и ММР полибутадиена находили методом ГПХ на хроматографе фирмы “Waters” при $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$, растворитель толуол, скорость элюирования 1 мл/мин. Хроматограф калиброван по узким ($M_w/M_n = 1.1$) ПС-стандартам. Погрешность метода 15–20%; вводили поправку на приборное уширение.

Микроструктуру образцов ПБ оценивали с помощью метода ИК-спектроскопии на приборе “Shimadzu” в области $600\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. В качестве аналитических использовали полосы поглощения 735 , 910 , 965 см^{-1} , соответствующие наличию в полимере 1,4-*цис*-, 1,2- и 1,4-*транс*-звеньев соответственно. Оптическую плотность аналитических полос определяли методом базовых линий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе кривых ММР было рассчитано распределение АЦ по кинетической активности согласно математическим моделям, рассмотренным в работах [3, 4, 6]. При стандартном способе ведения процесса каталитическая система уже при малых конверсиях характеризуется наличием четырех типов АЦ, производящих фракции полимера определенной молекулярной массы (рис. 1): $\ln M = 9.2\text{--}10.4$ (тип I), $11.2\text{--}11.4$ (тип II), $12.9\text{--}13.2$ (тип III) и $14.1\text{--}14.7$ (тип IV). Видно, что при увеличении времени полимеризации, а следовательно

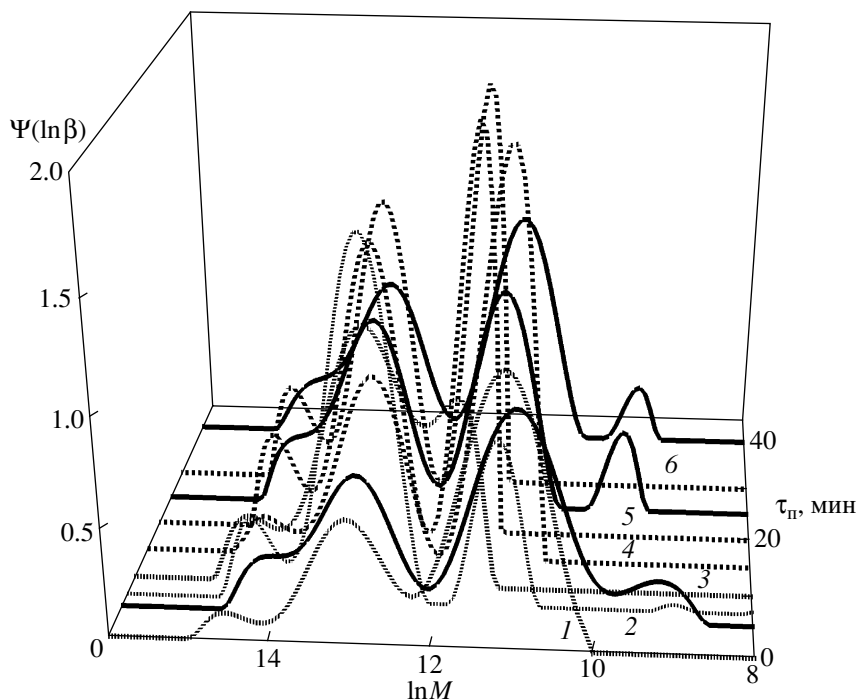


Рис. 1. Распределение АЦ полимеризации бутадиена по реакционной способности при стандартном способе ведения процесса (сплошная линия) и при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь (пунктир) при 0 (1), 5 (2), 7 (3), 10 (4), 15 (5) и 20 мин (6).

но, и вязкости полимеризационной смеси при стандартном способе перемешивания число типов АЦ и наиболее вероятное значение молекулярной массы ПБ, формирующегося на определенных типах центров, не изменяются.

Гидродинамическое воздействие в начальный момент полимеризации, когда в системе практически отсутствует полимер, способствует исчезновению первого типа АЦ, на которых образуется самая низкомолекулярная фракция ПБ. Аналогичное изменение наблюдается при интенсификации турбулентного перемешивания реакционной смеси при фиксированной конверсии.

Проведен расчет кинетических параметров для каждого типа АЦ, согласно полицентровой кинетической схеме полимеризации, рассмотренной в работе [5]; результаты сведены в табл. 1. При стандартном способе ведения процесса концентрация АЦ различных типов, а следовательно, и их общая концентрация практически не изменяются в изученном диапазоне времени полимеризации (табл. 1). Гидродинамическое воздействие приводит к перераспределению концентраций АЦ между разными типами.

Так, вследствие турбулентного перемешивания на стадии формирования реакционной смеси концентрация АЦ типа II увеличивается в 22 раза, что соответствует росту суммарной концентрации всех центров. При воздействии на смесь, содержащую различное количество полимера, общая концентрация АЦ не изменяется, хотя также отмечено некоторое повышение концентрации АЦ типа II (табл. 1). Гидродинамическое воздействие в процессе полимеризации, а также на начальной стадии смешения компонентов реакционной смеси не оказывает существенного влияния на концентрацию центров роста типов III и IV, на которых образуются высокомолекулярные фракции ПБ. Концентрация этих типов АЦ сравнительно невелика и составляет порядка $\sim 10^{-6}$ и $\sim 10^{-7}$ моль/л соответственно.

Кинетические константы для каждого типа АЦ остаются постоянными при изменении гидродинамических условий полимеризации (табл. 1). Перераспределение концентрации АЦ между различными типами должно приводить к изменению наблюдаемых констант элементарных стадий процесса, являющихся среднеарифметическими величинами от типового набора центров

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации бутадиена в присутствии $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ (расчет по методике [5])

$\tau_{\text{п}}$, мин	$c_{a,1} \times 10^6$	$c_{a,2} \times 10^6$	$c_{a,3} \times 10^6$	$c_{a,4} \times 10^6$	$\Sigma c_a \times 10^6$	$k_{p,1}$	$k_{p,2}$	$k_{p,3}$	$k_{p,4}$	$k_{a,1}$	$k_{a,2}$	$k_{a,3}$	$k_{a,4}$	$k_{m,1}$	$k_{m,2}$	$k_{m,3}$	$k_{m,4}$
Стандартный способ проведения полимеризации																	
0	92	10	5.8	0.76	108.5	25	60	530	2040	55	50	31	0.7	1.10	1.2	0.3	0.02
5	90	12	5.5	0.78	108.2												
7	87	9.5	5.2	0.74	102.4												
10	93	13	6	0.79	112.7												
15	91	11	5.4	0.72	108.1												
20	89	9.7	5.6	0.73	105.0												
Интенсификация турбулентного перемешивания реакционной смеси при различном содержании полимера																	
0	–	220	6	0.62	226.8	–	62	532	2045	–	50	32	0.7	–	1.2	0.3	0.02
5	–	98	6	0.6	104.6												
7	–	101	6	0.70	107.8												
10	–	100	6.7	0.6	107.3												
15	–	99	7	0.7	106.7												
20	–	101	6	0.6	108.0												

Примечание. $c_{a,i}$ – концентрация АЦ i -го типа (моль/л); Σc_a – общая концентрация (моль/л) АЦ; $k_{p,i}$ – константы скорости реакции роста полимерной цепи на i -м АЦ (л/мольмин); $(k_{a,i}, k_{m,i}) \times 10^2$ – константы скорости реакций передачи цепи на алюминийорганическое соединение и мономер соответственно (л/моль мин). Кинетические константы усреднены по времени $\tau_{\text{п}}$.

полимеризации, функционирующих в системе. Как видно из рис. 2, при стандартном способе ведения процесса константа скорости реакции роста полимерной цепи остается практически постоянной на всем изученном временном интервале полимеризации. Сопоставимое значение имеет константа скорости реакции роста цепи при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь на стадии ее формирования.

Однако турбулентное перемешивание реакционной смеси, содержащей разное количество полимера, приводит к увеличению наблюдаемой константы скорости реакции роста полимерной цепи (рис. 2), при этом константы скорости реакций ограничения роста полимерной цепи практически не изменяются по сравнению со стандартным способом проведения процесса.

Очевидно, что происходящие изменения в распределении АЦ по кинетической неоднородности должны повлиять на молекулярно-массовые свойства ПБ. Однократная циркуляция смеси при фиксированной конверсии мономера через трубчатый турбулентный аппарат приводит к образованию ПБ с более низкой среднемассовой ММ по сравнению со стандартным способом ведения процесса (рис. 3). В то же время повышение кон-

центрации полимера в реакционной смеси в интервале 0.2–0.9 мас. % практически не влияет на M_w полибутадиена. Максимальное понижение ММ наблюдается при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь в отсутствие по-

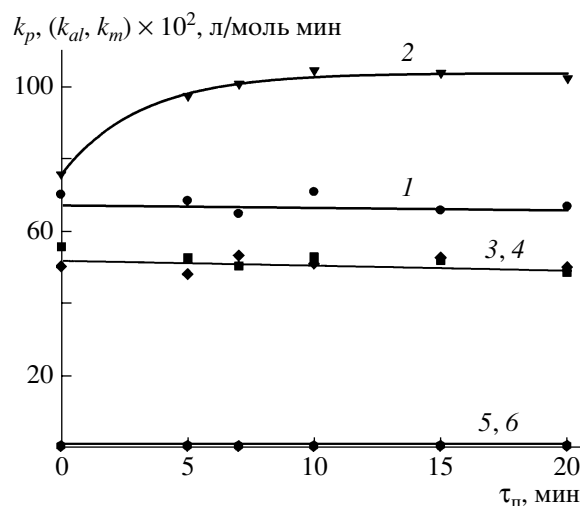


Рис. 2. Наблюдаемые константы элементарных стадий полимеризации бутадиена при стандартном способе ведения процесса (1, 3, 5) и при гидродинамическом воздействии (2, 4, 6). Константы скорости реакций роста (1, 2), передачи на алюминийорганическое соединение (3, 4) и передачи на мономер (5, 6). $T = 25^\circ\text{C}$.

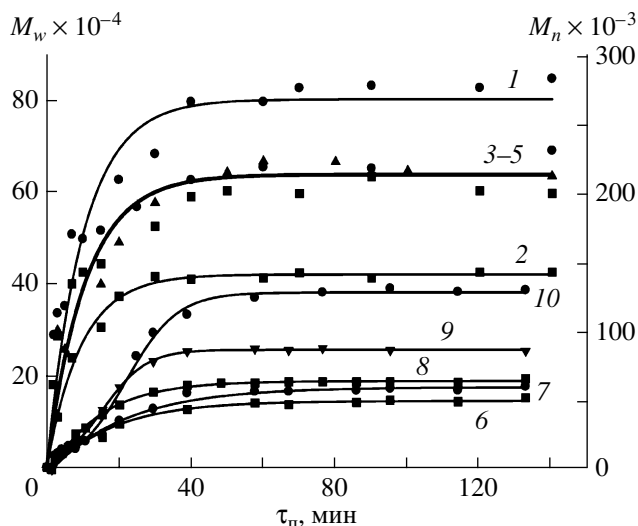


Рис. 3. Зависимости M_w (1–5) и M_n (6–10) полибутадиена от времени полимеризации. 1, 6 – стандартный способ ведения процесса; 2–5, 7–10 – гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в турбулентном реакторе при продолжительности полимеризации 0, 5, 10, 20 мин соответственно.

лимера, т.е. на стадии смешения раствора мономера с каталитическим комплексом (рис. 3).

Увеличение содержания полимера в реакционной смеси на момент гидродинамического воздействия последовательно приводит к росту M_n (рис. 3), в результате чего уменьшается полидисперсность ПБ (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что при стандартном способе ведения процесса образуется ПБ с относительно высоким коэффициентом полидисперсности ($M_w/M_n = 15–25$) несмотря на то, что по мере протекания полимеризации последний несколько понижается. Гидродинамическое воздействие в начальный момент полимеризационного процесса

при отсутствии полимера уменьшает полидисперсность, обеспечивая тем самым формирование более однородного по молекулярному составу ПБ. Аналогичное воздействие на ширину ММР наблюдается при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь, содержащую различное количество полимера (табл. 2).

Таким образом, гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в процессе полимеризации бутадиена приводит к подавлению активности центров типа I, формирующих низкомолекулярную фракцию полимера. При этом происходит изменение распределения типов АЦ по реакционной способности с увеличением активности центров типа II.

Интенсификация перемешивания потоков на стадии смешения каталитического комплекса с раствором мономера способствует увеличению общей концентрации АЦ и сужению ММР за счет понижения M_w . Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь, содержащую разное количество полимера, практически не влияет на общую концентрацию АЦ. В данном случае сужение ММР обусловлено уменьшением M_w и последовательным ростом M_n с увеличением вязкости реакционной смеси.

При гидродинамическом воздействии на реакционную смесь, содержащую различное количество полимера, значительные изменения претерпевает скорость полимеризации. Как видно на рис. 4, зависимость прироста скорости от времени полимеризации, при котором производили кратковременное воздействие на реакционную смесь, имеет вид кривой с минимумом в области $\tau_p \approx 6$ мин.

Ранее было показано, что интенсивное гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в отсутствие полимера способствует диспергиро-

Таблица 2. Влияние гидродинамического воздействия на полидисперсность ПБ

τ_p , мин	Стандартный способ полимеризации	Значения M_w/M_n при времени гидродинамического воздействия, мин					
		0	5	7	10	15	20
1	25	15	24	23	25	26	24
3	25	12	24	22	21	24	23
15	22	11	7	7	23	22	21
30	21	11	6	6	7	7	6
80	19	8	5	5	6	6	6
100	15	7	5	5	6	6	5

ванию частиц микрогетерогенного каталитического комплекса под действием гидродинамической энергии высокоскоростного потока [11]. Ускорение процесса в этом случае обусловлено повышением концентрации АЦ, что согласуется с данными табл. 1. Дальнейшее воздействие в трубчатом турбулентном реакторе на полимеризационную систему проводили в условиях интенсивного возрастания ее вязкости, что вносит существенный вклад в увеличение скорости полимеризации. Видно, что прирост скорости понижается при вязкости полимеризационной системы $\sim 1.8 \text{ мм}^2/\text{с}$, затем Δw повышается симбатно увеличению вязкости.

Возрастание скорости полимеризации при турбулентном перемешивании полимеризационной системы в определенный момент времени обусловлено тем, что, как показали расчеты кинетических параметров, увеличивается константа скорости реакции роста (рис. 2).

Гидродинамическое воздействие в процессе полимеризации сильно не изменяет микроструктуру ПБ по сравнению со стандартным способом полимеризации. Синтезируемый ПБ содержит 78–80% 1,4-цис-, 18–20% 1,4-транс- и $\sim 2\%$ 1,2-звеньев.

К настоящему времени накоплено достаточно много фактов, с той или иной степенью достоверности указывающих на полицентровую природу циглеровских каталитических систем при полимеризации диенов. Зачастую полицентровость, в частности кинетическая неоднородность АЦ, приобретает характер постулатов для толкования экспериментальных данных.

В настоящей работе экспериментальным методом, заключающимся в интенсификации турбулентного перемешивания при полимеризации, отражены систематические тенденции в изменении распределения АЦ по кинетической активности, коррелирующие с молекулярно-массовыми свойствами ПБ и кинетикой полимеризации. Наряду с отсутствием зависимости типового набора АЦ и их кинетических параметров в изученном интервале времени полимеризации от вязкости реакционной смеси полученные данные указывают на то, что широкое ММР полибутадиена определяется наличием в полимеризационной системе нескольких типов АЦ с различной вероятностью обрыва полимерной цепи.

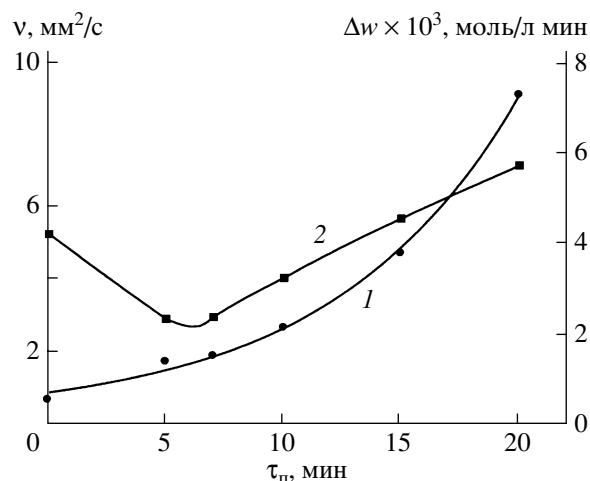


Рис. 4. Зависимость кинематической вязкости реакционной смеси (1) и прироста скорости полимеризации (2) при гидродинамическом воздействии в определенный момент времени полимеризации. $T = 25^\circ\text{C}$.

Характер распределения каталитических систем типа Циглера–Натта по реакционной способности чувствителен к фазовому состоянию катализатора, природе переходного металла и алюминийорганической компоненты, мономеру и т.д. Как следствие, возможность распространения полученных в работе закономерностей на другие системы должна быть подтверждена экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
2. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
3. Монаков Ю.Б., Сигаева Н.Н. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1667.
4. Усманов Т.С., Гатауллин И.К., Усманов С.М., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2002. Т. 385. № 2. С. 368.
5. Максютова Э.Р., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // Обзорение прикладной и промышленной математики. 2005. Т. 12. № 2. С. 432.
6. Monakov Yu. B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active Sites of Polymerization. Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005.
7. Будар С.А., Перлин Б.А., Солодкий В.В., Эгова Л.С. // Пром-сть синт. каучука. 1983. № 7. С. 9.

8. Минскер К.С., Захаров В.П., Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Берлин Ал.Ал. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 1. С. 87.
9. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С. // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 5. С. 635.
10. Берлин Ал.Ал., Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 243.
11. Захаров В.П., Минскер К.С., Садыков И.В., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 8. С. 1302.

**Kinetic Nonuniformity of a Titanium Catalyst
in the Polymerization of Butadiene:
Effect of Intensifying Stirring of the Reaction Mixture**

**V. Z. Mingaleev^a, V. P. Zakharov^b, I. A. Ionova^a, A. A. Musin^b,
S. F. Urmancheev^c, Al. Al. Berlin^d, and Yu. B. Monakov^{a, b}**

^a *Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

^b *Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia*

^c *Institute of Mechanics, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

^d *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: mingaleevvz@rambler.ru

Abstract—Intensification of turbulent stirring of the reaction mixture in the course of butadiene polymerization on a titanium catalyst promotes a successive increase in the rate of reaction with increasing polymer content. Independent of the viscosity of the reaction mixture, the concentration of active centers forming the low-molecular-mass fraction of polybutadiene decreases and the molecular mass distribution narrows. The reactivity distribution of active centers is determined by the hydrodynamic effect, and it does not depend on the increasing viscosity of the reaction mixture. This suggests an insignificant influence of viscosity and, hence, diffusion limitations on the distribution of active centers of polymerization over the probability of chain propagation.

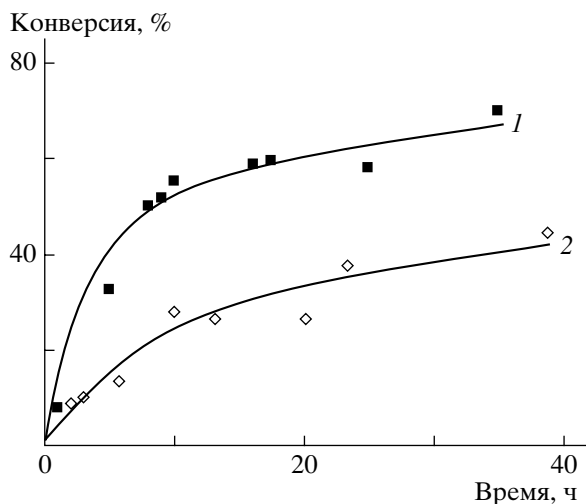
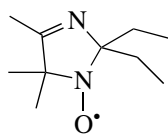


Рис. 1. Зависимость конверсии стирола от времени полимеризации. $[DAK] = 1.0$, $[I] = 1.5$ мол. %, $T = 120$ (1) и $90^\circ C$ (2).

тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-1-оксил и 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-2,5-дигидроимидазол-3-оксил-1-оксил. Установлено, что указанные соединения позволяют синтезировать полистирол в блоке с относительно низкими значениями полидисперсности (1.2–1.3) и заданной ММ.

С целью дальнейшего исследования закономерностей контролируемого синтеза макромолекул и поиска новых эффективных регуляторов роста цепи на основе нитроксильных радикалов нами была изучена полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии 2,2-диэтил-4,5,5-триметил-2,5-дигидроимидазол-1-оксила



I

Указанный радикал в отличие от ТЕМПО содержит в своем составе не шестичленный цикл, а пространственно затрудненный пятичленный цикл и нитроксильную группу. Логично предположить, что благодаря наличию заместителей в цикле и связанных с ними стерических затруднений нитроксильный радикал I будет образовывать достаточно лабильную связь с растущим макрорадикалом (реакции (1), (2)), что будет спо-

собствовать протеканию полимеризации виниловых мономеров в режиме “живых” цепей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитроксильный радикал I синтезировали по методике [8]. Мономеры и растворители очищали стандартными способами [9, 10]; их физико-химические константы соответствовали литературным данным. В качестве инициатора использовали ДАК, который очищали по известным методикам [9]. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах предварительно дегазированных трехкратным перемораживанием в вакууме. Ампулы выдерживали в термостате с определенной температурой ($\pm 1^\circ C$) до нужной конверсии, после чего выделяли полимер, который очищали двукратным переосаждением из раствора в хлороформе в изопропиловый спирт и сушили в вакууме до постоянной массы. Выход полимера определяли гравиметрическим методом. Полимеризацию стирола в присутствии нитроксила I проводили при 70, 90 и $120^\circ C$ и соотношении концентрации $[DAK] : [I] = 1 : 1.5$.

Анализ молекулярно-массовых характеристик полимеров [11] выполняли на жидкостном хроматографе “KNAUER”, снабженном гель-проникающей колонкой, с использованием стандартных ПС-образцов с $M = (2.9 \times 10^3) - (1.2 \times 10^6)$.

Квантово-химические расчеты выполняли в программном пакете Gaussian 98 (Revision A.3) [12] в рамках теории функционала плотности с использованием трехпараметрового функционала Becke совместно с корреляционным функционалом Perdew 86 (B3P86) [13–15]. При оптимизации геометрии всех структур применяли базисный набор 6-31G(d). Радикальные системы изучали в рамках формализма неограниченной волновой функции. Все стационарные состояния охарактеризованы расчетом колебательных частот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами исследовано влияние нитроксильного радикала I на полимеризацию стирола в интервале $70 - 120^\circ C$ (рис. 1).

Как и следовало ожидать, скорость полимеризации стирола в присутствии нитроксила I при $120^\circ C$ существенно выше, чем при 90 и $70^\circ C$, при-

чем при 120°C процесс протекает без гель-эффекта до глубокой конверсии, тогда как при 90°C конверсия за 38 ч не превышает 40% (рис. 1). Полимеризация стирола при 70°C протекает с еще более низкой скоростью, и за 75 ч конверсия стирола достигает лишь 27%. Вероятно, такие различия связаны с активным влиянием температуры на обратимость реакции (1). Так, в случае более высокой температуры равновесие смещено в сторону образования “живых” цепей. Кроме того, в пользу полимеризации стирола по механизму обратимого ингибирования свидетельствует и тот факт, что зависимость M_n образцов ПС, синтезированных при 90 и 120°C, от конверсии носит линейный характер (рис. 2).

Поскольку при 120°C период полураспада ДАК составляет ~3 мин [16], можно утверждать, что инициатор практически полностью расходуется уже через 30 мин (10 периодов полураспада) после начала процесса. Следовательно, образование ПС после указанного времени непосредственно связано с участием в синтезе макромолекул алкоксиамина ($P_n^{---}X$), возникающего в полимеризационной системе в начальный период времени (уравнение (1)).

При 90°C период полураспада ДАК как инициатора гораздо продолжительнее и составляет 25 мин [16]. Таким образом, полный распад инициатора происходит в течение ~250 мин. Сравнительно высокий для процессов контролируемой радикальной полимеризации индекс полидисперсности образцов, выделенных на низкой глубине конверсии, по-видимому, связан с длительным периодом инициирования, а также с образованием мертвого полимера за счет необратимого бимолекулярного обрыва цепи в начальный период времени. Подтверждением реализации механизма обратимого ингибирования при полимеризации стирола при 90°C служит уменьшение коэффициентов полидисперсности образцов по мере роста конверсии. Не случайно, что при конверсии ~40% значения указанных параметров для образцов полимеров, полученных при 90 и 120°C, совпадают (табл. 1).

Как видно из табл. 1, значения коэффициентов полидисперсности ПС, полученного при 120°C, не превышает 1.4 на всем протяжении процесса. Для образцов ПС, синтезированных при 90°C, значения коэффициентов полидисперсности составля-

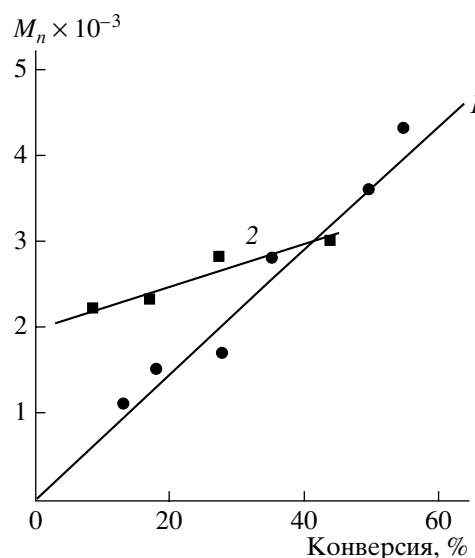


Рис. 2. Зависимость от конверсии M_n полистирола, синтезированного в присутствии 1 мол. % ДАК и 1.5 мол. % нитроксила I. $T = 120$ (1) и 90°C (2).

ют 1.6 на начальных конверсиях и 1.4 при конверсии 44%, достигнутой за 40 ч, т.е. в данном случае процесс образования ПС протекает за счет обратимой диссоциации алкоксиамина ($P_n^{---}X$).

Коэффициент полидисперсности ПС, полученного при 70°C, составляет 1.6 (27% конверсии за 75 ч).

Кривые молекулярно-массового распределения синтезированных полимеров являются уни-

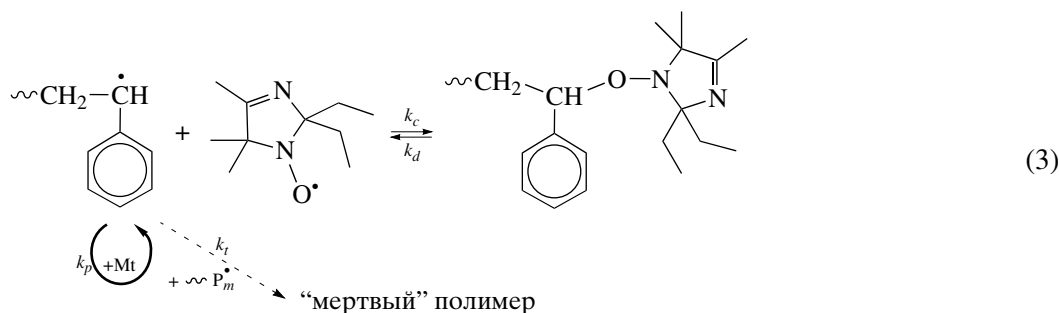
Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПС, синтезированного в присутствии ДАК (1.0 мол. %) и нитроксила I

$T, ^\circ\text{C}$	[I], мол. %	Конверсия, %	M_w/M_n
120	0	69.0	8.3
		1.5	8.0
	1.5	18.0	1.39
		28.0	1.39
		42.0	1.38
		49.0	1.35
		66.0	1.39
		71.0	1.38
90	0	28.0	2.0
		85.0	6.0
90	1.5	10.0	1.51
		17.0	1.56
		28.0	1.58
		44.0	1.38
70	1.5	27.0	1.60

модальными как при 90°C, так и при 120°C (рис. 3). При этом мода смещается в область более высоких ММ с ростом конверсии.

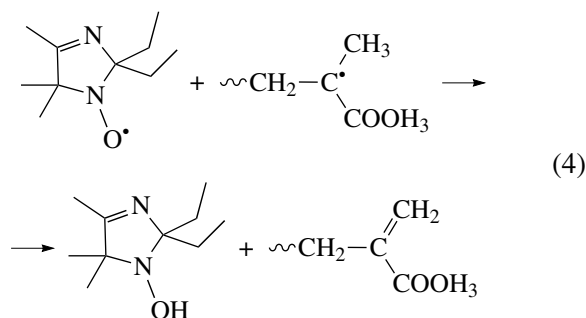
Полученные данные свидетельствуют о том, что при полимеризации стирола в присутствии

нитроксильного радикала I происходит образование алкоксиамина, который в дальнейшем принимает непосредственное участие в стадии роста цепи по механизму обратимого ингибирования:



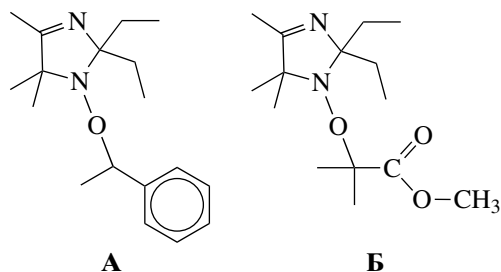
Для оценки влияния строения растущего макро-радикала на равновесие (3) в сравнимых условиях нами была проведена полимеризация метилметакрилата в присутствии нитроксила I и ДАК как инициатора. Установлено, что полимеризация ММА при 90°C (соотношение [ДАК] : [I] = 1 : 0.5) протекает с гель-эффектом. Данный факт обусловлен низкой концентрацией нитроксила, недостаточной для полного связывания нитроксидом растущего макро-радикала с образованием алкоксиамина ($\text{P}_n\text{---X}$). В случае повышения концентрации нитроксила (соотношение [ДАК] : [I] = 1 : 1.5) полимеризация прекращается на конверсии ниже 40%. Аналогичная ситуация наблюдается и при увеличении температуры синтеза до 120°C.

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных образцов ПММА приведены в табл. 2. Значения коэффициентов полидисперсности ПММА (1.5–3.3) свидетельствуют о том, что полимеризация ММА в данных условиях и при данных концентрациях ДАК и I по механизму псевдоживых цепей затруднена из-за протекания ряда побочных реакций, в частности переноса атома водорода [5, 6] с образованием гидросиламина:



Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в случае ММА в присутствии нитроксила I полимеризация идет через образование алкоксиаминов, но обрывается из-за переноса атома водорода (схема (4)), тогда при полимеризации стирола дигидроимидазольный нитроксил достаточно эффективно контролирует рост полимерной цепи, что приводит к образованию полимера с относительно низкими значениями коэффициентов полидисперсности (≤ 1.4).

С целью подтверждения возможности реализации механизма “живых” цепей при полимеризации в присутствии нитроксила I были проведены расчеты значений энергий связей в алкоксиаминах, образованных исследуемым нитроксильным радикалом и углеродцентрированными радикалами, моделирующими радикалы роста стирола (А) и метилметакрилата (Б). Полученные результаты представлены в табл. 3.



Из табл. 3 следует, что энергия связи $\text{C}-\text{ON} <$ в алкоксиамине А выше энергии этой же связи в алкоксиамине Б. Логично предположить, что диссоциация связи $\text{C}-\text{ON} <$ в алкоксиамине Б (метил-

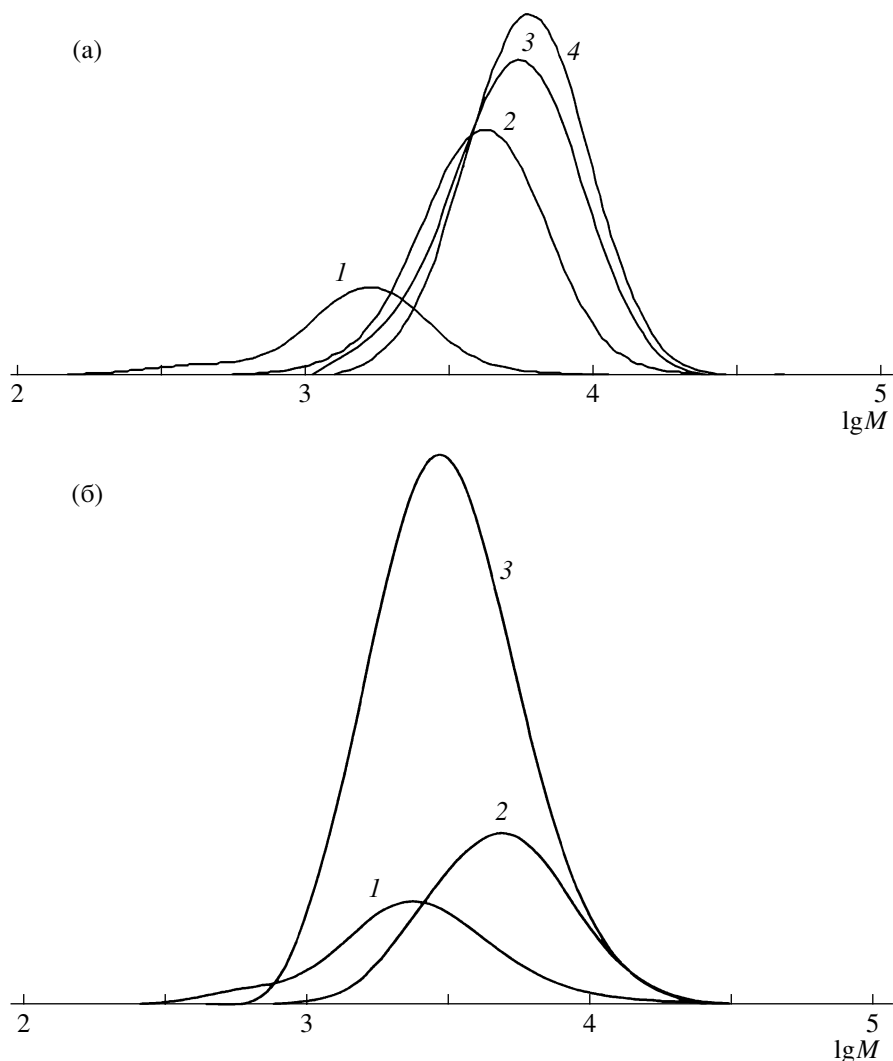


Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения образцов ПС, синтезированных при 120 (а) и 90°C (б). а: конверсия 18 (1), 50 (2), 66 (3) и 71% (4); б: конверсия 9 (1), 13 (2) и 44% (3).

метакрилатный радикал) вполне реальна и теоретически должна происходить при более низких температурах, чем в случае стирола (модельный радикал А). Следовательно, псевдоживой меха-

низм синтеза полиметилметакрилата может реализовываться при более низких температурах. Отклонения от классических закономерностей, характеризующих полимеризацию в режиме “жи-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии ДАК (1.0 мол. %) и нитроксила I

$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{I}], \text{ мол. \%}$	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
120	0.5	38.0	3.5	6.8	2.0
	1.5	34.0	3.5	5.4	1.5
90	0.5	89.0	5.1	16.4	3.3
	1.5	38.0	5.4	11.6	2.1
60	0.5	68.0	4.6	12.3	2.7
	1.5	11.0	3.3	8.9	2.7

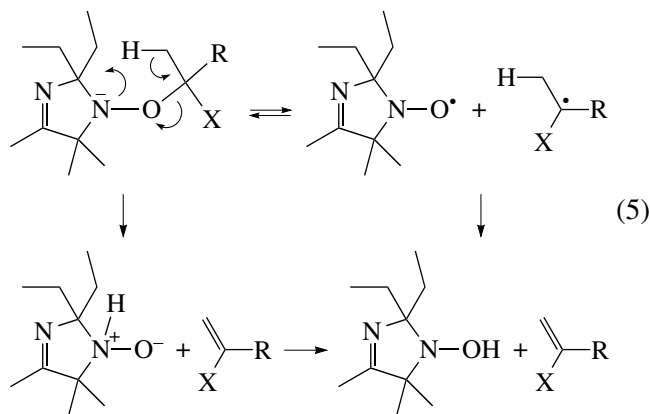
Таблица 3. Энергетические параметры связей (кДж/моль) в алкоксаминях А и Б и для реакции (4)

Алкоксиамин	Связь С–ОН<		Связь СО–N<		Реакция (4)	
	$E_{св}$	$H_{св}(298)$	$E_{св}$	$H_{св}(298)$	ΔE_r	$\Delta H_r(298)$
А	136	123	189	174	103	94
Б	125	114	182	168	87	79

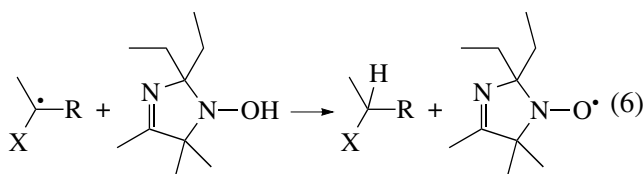
Примечание. Расчет выполнен методом ВЗР86/6-31G(d).

вых” цепей [2, 3], возможно, связаны с активно протекающей в присутствии радикалов ПММА реакцией (4), приводящей к образованию гидроксилamina и гибели растущих макрорадикалов.

Кроме того, образование гидроксилamina может протекать и через алкоксамин:



Накапливающийся гидроксилamin сам может обрывать цепи [17] по схеме



Совокупность процесса (4) и реакций (5) и (6) приводит к прекращению полимеризации.

Кроме того, существует точка зрения [18], что малая доля “живых” цепей при полимеризации ММА в присутствии некоторых нитроксидов связана с разрывом в алкоксамине связи >СО–N<, а не >С–ОН<. Однако проведенные нами расчеты и сравнение значений энергий связей СО–N< и С–ОН< (табл. 3) позволяют сделать вывод о том, что при полимеризации стирола и ММА в присутствии нитроксильного радикала I преимуще-

ственно должна идти именно диссоциация связи С–ОН<.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать заключение, что радикальная полимеризация стирола в присутствии 2,2-диэтил-4,5,5-триметил-2,5-дигидроимидазол-1-оксида при температурах выше 100°C протекает в контролируемом режиме, тогда как в случае ММА при таких же концентрациях инициатора и нитроксидов в идентичных температурных условиях контролируемый рост цепи осуществить не удастся вследствие побочных процессов обрыва цепи, связанных с реакцией переноса атома водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moad G., Solomon D.H. The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Pergamon Press, 1995.
2. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
3. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
4. Гришин Д.Ф., Семеновичева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
5. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3661.
6. Gimes D., Gaudel-Siri A., Marque S.R.A., Bertin D., Tordo P., Astolfi P., Greci L., Rizzoli C. // Helv. Chim. Acta. 2006. V. 89. № 10. P. 2312.
7. Лазарев М.А., Кирилюк И.А., Григорьев И.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 9. С. 1735.
8. Zubenko D., Tsentalovich Yu., Lebedeva N., Kirilyuk I., Roshchupkina G., Zhurko I., Reznikov V., Marque S.R.A., Bagryanskaya E. // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 16. P. 6044.

9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1976. Т. 1.
11. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
12. Gaussian 98, Revision A.3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A. Pittsburgh, PA, 1998.
13. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
14. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 8822.
15. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
16. Bawn C.E.H., Mellish S.F. // Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 1216.
17. Gridnev A.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7651.
18. Клименко М.В., Багрянская Е.Г., Марк С. Тез. докл. Третьей Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием. СПб, 2007. С. 51.

Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in the Presence of 2,2-Diethyl-4,5,5-Trimethyl-2,5-Dihydroimidazol-1-Oxyl

M. V. Pavlovskaya^a, I. A. Kirilyuk^b, A. A. Shchepalov^a, I. A. Grigoriev^b, and D. F. Grishin^a

^a Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

^b Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 9, Novosibirsk, 603090 Russia
e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Abstract—The polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of 2,2-diethyl-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydroimidazol-1-oxyl has been studied. It has been demonstrated that the nitroxyl radical makes it possible to control chain propagation in the polymerization of styrene and to synthesize polymers with relatively low polydispersity coefficients (<1.4). The polymerization of methyl methacrylate in the controlled mode cannot be performed because of the occurrence of a side reaction related to hydrogen atom transfer.

УДК 541(64+24+515):542.952

ИОДИД ИТТЕРБИЯ (II) КАК АГЕНТ ОДНОВРЕМЕННОГО КОНТРОЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СТЕРЕОХИМИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2008 г. С. И. Гусев*, Ю. Д. Семчиков*, М. Н. Бочкарев**, С. Д. Зайцев*

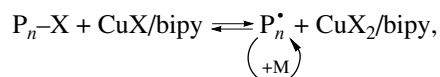
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

Поступила в редакцию 11.06.2008 г.

Принята в печать 28.07.2008 г.

Контролируемая радикальная полимеризация является одним из интенсивно развивающихся направлений синтетической химии полимеров [1]. В рамках этого направления в последние годы был осуществлен одновременный контроль полидисперсности и микротаكتичности ряда полимеров [2, 3]. Ниже приведена схема наиболее распространенного варианта контролируемой радикальной полимеризации – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Контроль ММР осуществляется в результате реакции с участием соединений металлов в низшей степени окисления:

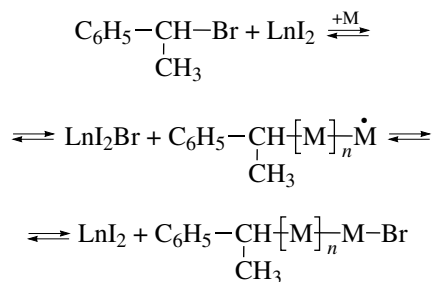


где X – галоген, bipy – бипиридил.

Стереоконтроль обеспечивается фторированными спиртами или кислотами Льюиса – соединениями скандия, иттрия и иттербия. Обе группы эффективны при полимеризации амидов метакрилового ряда; при полимеризации метакриловых эфиров, в частности MMA, эффективны лишь фторированные спирты [4, 5]. При использовании кислот Льюиса компоненты регулирующей системы взаимно ослабляют эффективность контроля [6]. Так, контроль ММР исчезал при медь-катализируемой ATRP полимеризации

MMA в присутствии “стереорегулятора” Sc(OTf)₃ [6]. Можно было ожидать, что проблема взаимного негативного влияния двух компонентов контролирующей системы может быть радикально решена при возложении обеих контролирующих функций на одно соединение.

Известно, что соединения двухвалентных лантаноидов являются эффективными одноэлектронными восстановителями [7, 8]; кроме того, комплексы лантаноидов (II) и (III) инициируют “живую” анионную полимеризацию лактонов и метакрилатов при низких температурах с эффективным контролем стереохимии макромолекул последних [9]. Это дало основание предположить, что с участием подобных соединений может быть реализована контролируемая радикальная полимеризация при одновременном контроле ММР и стереохимии макромолекул по схеме



(M – молекула мономера).

Полученные результаты приведены в таблице. Видно, что при контролируемой радикальной полимеризации MMA с участием иодида иттербия (II) реализуется эффективный контроль как ММР, так и стереохимии макромолекул. При этом введение в инициирующую систему лиганд-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00500, 08-03-97048-р_поволжье_а) и Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” (проект 2007-3-1.3-26-01-314).

E-mail: amnesiac@inbox.ru (Зайцев Сергей Дмитриевич).

Молекулярно-массовые характеристики и триадный состав ПММА, полученного полимеризацией в присутствии LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Nd}$ ($T = 90^\circ\text{C}$; $[\text{LnI}_2] = 0.1$ моль/л, $[\text{БФЭ}]^* = 0.1$ моль/л, $[\text{biry}] = 0.2$ моль/л)

Система	P, %	Время, ч	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Триадный состав, %		
					изо	гетеро	синдио
$\text{YbI}_2(\text{TГФ})_2/\text{БФЭ}/\text{biry}$	44.4	6.0	7.9	1.55	2.9	28.2	68.9
$\text{YbI}_2(\text{TГФ})_2/\text{БФЭ}$	6.1	15.0	1.0	1.27	3.0	28.7	68.3
$\text{YbI}_2/\text{БФЭ}$	34.9	3.8	3.3	1.24	2.9	28.7	68.4
$\text{YbI}_2/\text{БФЭ}/\text{biry}$	93.3	5.3	21.5	2.05	4.7	33.9	61.4
$\text{NdI}_2/\text{БФЭ}/\text{biry}/\text{толуол}$	25.8	7.3	56.4	1.49	6.1	37.2	56.7
ДАК (5×10^{-3} моль/л)	14.8	3	467	2.10	7.4	39.6	52.0

* 1-бром-1-фенилэтан.

ного окружения – 2,2'-бипиридила (biry) и комплексов с ТГФ необязательно. Следует подчеркнуть, что при радикальной полимеризации метакриловых эфиров и амидов соединения скандия, иттрия и иттербия вызывали увеличение доли изо- и гетеротриад [6]. В нашем случае повышается содержание синдиотриад, стимулированное LnI_2 , а доля изотриад уменьшается в 2 раза и более. Такой результат имеет практическое значение, поскольку, согласно работе [10], с уменьшением доли изотриад возрастает теплостойкость ПММА. Описанный процесс чувствителен к природе лантаноида, так как при использовании иодида неодима (II) имеет место менее эффективный контроль ММР, а триадный состав ПММА не изменяется.

Таким образом, иодид иттербия (II) является качественно новым агентом псевдоживой радикальной полимеризации, обеспечивающий одновременный контроль ММР и стереохимии ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis. New York: Wiley-Interscience, 2002.
- Kamigaito M., Satoh K.J. // Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 21. P. 6147.
- Kamigaito M., Satoh K. J. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 2. P. 269.
- Miura Y., Satoh T., Narumi A., Nishizawa O., Okamoto Y., Kakuchi T. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 4. P. 1041.
- Miura Y., Satoh T., Narumi A., Nishizawa O., Okamoto Y., Kakuchi T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. № 4. P. 1436.
- Lutz J.-F., Jakubowski W., Matyjaszewski K. // Macromol. Rapid Commun. 2004. V. 25. № 3. P. 486.
- Bochkarev M.N. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. № 9–10. P. 835.
- Evans W. J. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 206–207. P. 263.
- Boffa L.S., Novak B.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6993.
- Shim S.E., Shin Y., Jun J.W., Lee K., Jung H., Choe S. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 7994.

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 12, с. 2069–2081

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
Н.М. ЧИРКОВА

УДК 541.64:546.214

РЕАКЦИИ ОЗОНА С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ И БИОСИСТЕМ

© 2008 г. С. Д. Разумовский*, Д. М. Лисицын**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

В обзоре представлены сведения о кинетике реакций озон–двойная связь, проведено сравнение озонной методики с другими известными способами определения двойных связей, показано, как озонная методика помогает установить природу концевых групп макромолекул, механизм реакций переноса и обрыва цепи в процессах полимеризации, порядок соединения мономерных звеньев в макромолекуле (“голова-к-хвосту”, “голова-к-голове” и т.п.). Рассмотрены также некоторые аспекты участия озона в биохимических процессах, протекающих в живых организмах, и применение озона в медицине.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из проектов, которые разрабатывал Николай Михайлович Чирков в последние годы жизни, было создание прибора для точного и быстрого измерения содержания двойных связей в различных субстанциях, преимущественно в высокомолекулярных соединениях [1–3]. Определение количества двойных связей в химических соединениях и технических продуктах было и остается одним из самых массовых видов химического анализа [4, 5]. Действительно, все процессы полимеризации, гидрирования, крекинга и пиролиза углеводородов связаны с изменениями количества двойных связей в перерабатываемых продуктах. На заре развития химических технологий содержание двойных связей находили, в основном, химическими методами: бромид-броматным или иод-бромным по количеству присоединившегося брома [6], каталитическим гидрированием по поглощенному водороду [7], электролитическим генерированием трибромид-иона [8]. С раз-

витием техники старые методы стали вытесняться более прогрессивными модификациями, в которых используется способность связей $C=C$ давать комплексы с I_2 , активно поглощающие свет в области 275–340 нм [9], прямое титрование растворами брома со спектрофотометрической фиксацией конечной точки титрования [10] и некоторые другие [11]. Помимо химических активно используются ИК-спектроскопические [12], газохроматографические [13], магнитно-резонансные [14] и радиохимические [15] методы. Среди перечисленных свое место нашли методы, основанные на реакции озона со связями $C=C$ [11, 13, 16]. Эта реакция весьма специфична, и пока в системе есть группы $C=C$, озон с соседствующими функциональными группами не реагирует [17]. При серийных анализах затраты времени на одно определение составляют 3–4 мин. Озон имеет интенсивные полосы поглощения во многих участках УФ-, видимого и ИК-спектров [16]. Это создает удобства для определения количества поглощенного озона и соответственно позволяет судить о содержании непредельных соединений в исследуемом образце. Большие коэффициенты поглоще-

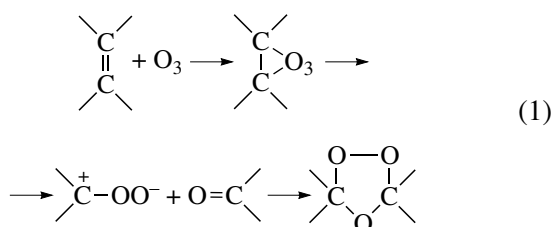
E-mail: razum@sky.chph.ras.ru (Разумовский Станислав Дмитриевич).

ния озоном в области 254 нм ($1830 \text{ см}^2/\text{моль}$) позволяют измерять весьма малые количества связей $\text{C}=\text{C}$, порядка 10^{-9} абсолютных молей [18], которые пока недоступны другим методам.

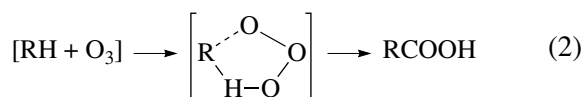
Реакции озона со связями $\text{C}=\text{C}$ интересны не только своими аналитическими приложениями, но и существующими и потенциально интересными процессами, в которых эта реакция играет заметную роль. Ниже приведены некоторые примеры таких процессов.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОЗОНА СО СВЯЗЯМИ $\text{C}=\text{C}$

В основе интереса к реакциям озона со связями $\text{C}=\text{C}$ лежит главным образом большая скорость присоединения озона к ним [16, 19]. Реакция, как правило, подчиняется бимолекулярному закону, стехиометрия реакции $\text{O}_3 : [\text{C}=\text{C}] = 1 : 1$ [16]. Конечным относительно стабильным продуктом реакции являются озониды, по женеvской номенклатуре 2,3,5 триоксоланы – нестойкие циклические пероксидные соединения, которые легко разрушаются при нагревании или действии разных реагентов с образованием пары органическая кислота–альдегид или кетон [17, 20] в зависимости от наличия или отсутствия заместителей при двойной связи:



Исследование кинетики реакции показало, что бимолекулярная константа скорости присоединения озона к связи $\text{C}=\text{C}$ в незамещенных углеводородах колеблется в районе значений 10^5 – 10^6 л/моль с [21], лимитирующей стадией реакции является образование промежуточного комплекса, последующие трансформации которого на скорость первичного процесса не влияют. Реакция высокоселективна, поскольку соседние функциональные группы атакующей молекулы реагируют с озоном с гораздо меньшими скоростями. Как пример можно привести реакцию озона с вторичной связью $\text{C}-\text{H}$:



В зависимости от строения углеводорода константа скорости ее реакции с озоном меняется от 0.01 до 0.6 л/моль с [16, 19].

Реакционная способность связей $\text{C}=\text{C}$ в макроцепях

Особенности строения высокомолекулярных соединений, в первую очередь высокая вязкость их растворов, создают большие экспериментальные трудности для количественных оценок скорости реакций озона с различными функциональными группами в их макроцепях. Вероятно, поэтому в литературе мало данных о скорости таких реакций [22–25]. Наши собственные наблюдения показали, что общие закономерности реакции озона со связями $\text{C}=\text{C}$ в макромолекулах сохраняются, однако константа скорости реакции уменьшается в ~ 3 раза по сравнению с низкомолекулярным аналогом [16, с. 244]. Другие функциональные группы макроцепей показывают такое же уменьшение скорости (таблица). Эти наблюдения противоречат имеющему широкое распространение принципу Флори об эквивалентной реакционной способности функциональных групп высокомолекулярных соединений и их низкомолекулярных аналогов [26] и могут служить еще одним аргументом в пользу пересмотра справедливости упомянутого принципа.

Влияние природы заместителя на реакционную способность связей $\text{C}=\text{C}$ по отношению к озону

Современные полимерные материалы имеют в своих цепях довольно разнообразные фрагменты, в том числе и содержащие связи $\text{C}=\text{C}$ с различными заместителями. Так, например, в полиизопрене связь $\text{C}=\text{C}$ имеет метильную группу в качестве заместителя, полихлоропрене – атом хлора. Природа заместителей существенно влияет на кинетику и механизм реакций озона с двойными связями. Закономерности такого влияния достаточно хорошо исследованы для низкомолекулярных алкенов [21]. Скорость реакции зависит от индукционной константы заместителя и описывается уравнениями Тафта и Гаммета. Нами были определены значения констант скорости реакции связей $\text{C}=\text{C}$ с озоном в растворе CCl_4 ; их значения приведены в таблице. Представленные результаты показывают, что закономерности, найденные для низкомолекулярных алкенов,

Константы скорости k реакций озона с макромолекулами различного строения и их низкомолекулярными аналогами (CCl_4 , 293 К)

Соединение	ММ	$c \times 10^5$, моль/л		k , л/моль с
		субстрата	озона	
Полихлоропрен	8×10^5	1.11	0.6	$(4.2 \pm 1.0) \times 10^3$
2-Бромпропен	121	2.1	0.72	$(2.8 \pm 0.5) \times 10^3$
Полибутадиен	2.3×10^5	0.83	0.66	$(6.0 \pm 1.0) \times 10^4$
Циклододекатриен-1,5,9	138	1.00	0.57	$(3.5 \pm 1.0) \times 10^5$
Блок-сополимер бутадиена со стиролом	8×10^4	1.3	0.66	$(6 \pm 1) \times 10^4$
Гутаперча (<i>транс</i> -полиизопрен)	3×10^4	0.54	0.55	$(2.7 \pm 0.5) \times 10^5$
Натуральный каучук (<i>цис</i> -полиизопрен)	9.56×10^5	0.261	0.528	$(4.4 \pm 1) \times 10^5$
2-Метилпентен-2	84.16	0.38	0.677	$(3.5 \pm 1) \times 10^5$
Сквален	410	0.238	0.786	$(7.5 \pm 1.5) \times 10^5$
Полистирол*	5×10^5	5.0	6.9	0.3
Изопропилбензол*	120	1.0	6.0	0.6
Полиизобутилен**	1.7×10^5	170	6.0	0.02
Циклогексан**	78	214	8.0	0.03

* Значения констант скоростей даны в расчете на одиночную третичную связь С–Н и ** в расчете на одиночную вторичную связь С–Н.

по-видимому, справедливы и для высокомолекулярных соединений. Действительно, при сопоставлении констант скорости реакций макромолекул полиизопрена и полихлоропрена (ПХП) видно, что при замене метильного заместителя при двойной связи, который имеет электронодонорную природу, на электроотрицательный атом хлора скорость реакции уменьшается более чем в 10 раз. Различие в реакционной способности двойных связей ПИ и ПХП весьма существенно сказывается на многих свойствах макромолекул и материалов из них. В частности, озоностойкость ПХП-резин в десятки раз выше, чем у полиизопреновых или полибутадиеновых [16].

Особенности кинетики реакций сопряженных и разделенных связей С–С с озоном

Двойные связи в макромолекулах, если они есть, могут быть изолированными и сопряженными. Изолированные двойные связи присутствуют в полиизопрене и других полидиенах, в ПС, хлорвиниле и прочих виниловых полимерах в виде концевой функциональной группы [27]. Сопряженные двойные связи присутствуют в полимерах специального назначения, например в полиацетиле [28], каратиноидах [29], или образуются в результате модификации макроцепей [30]. Кинетика реакции озона с сопряженными связями С=C довольно ча-

сто имеет четко выраженный ступенчатый характер [31]. Сказанное можно проиллюстрировать данными рис. 1, на котором представлена кинетика поглощения озона дивинилбензолом (ДВБ). В ДВБ двойные связи разделены ароматическим ядром, которое является достаточно хорошим провод-

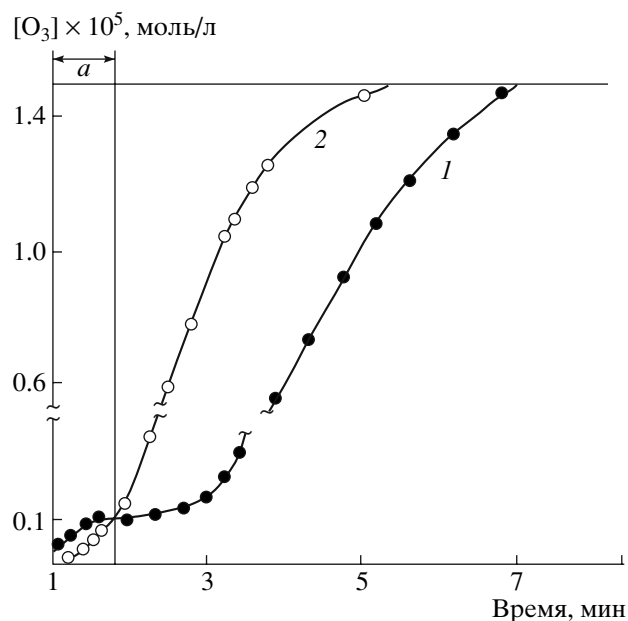
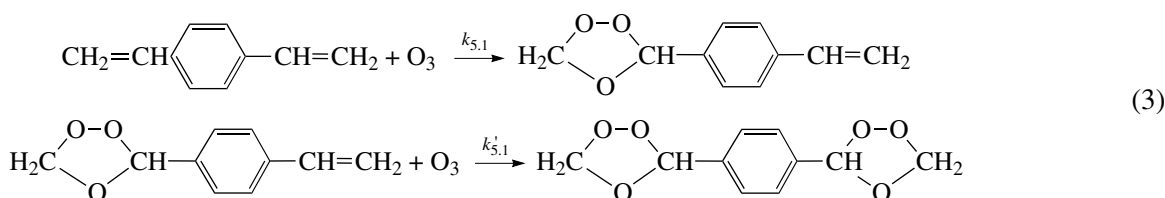


Рис. 1. Зависимость концентрации озона на выходе из реактора от времени для ДВБ (1) и стирола (2). Начальная концентрация ДВБ и стирола 10^{-4} моль/л; область "а" соответствует присоединению 0.5 эквивалентов O_3 .

ником индукционного эффекта. При первичной атаке молекулы ДВБ озоном каждая из его связей С=C легко присоединяет озон и превращается при этом из электронодонорной группы

С=C в электроноакцепторную озонидную, которая немедленно резко уменьшает реакционную способность смежной и еще не успевшей прореагировать связи С=C ($k_{5,1} = \sim 5k'_{5,1}$):



Замедление скорости реакции отражается в виде ступеньки на кривой поглощения на рис. 1. Видно, что она характерна для ДВБ, но отсутствует у моноолефина – стирола.

ТЕХНИКА АНАЛИЗА ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В ЕЕ СОВРЕМЕННОМ ВИДЕ

Химические и физико-химические методы

Высокая реакционная способность связей С=C создала предпосылки к применению многих реагентов для анализа непредельности различных соединений. Так, описаны методы, использующие реакции групп С=C с сульфенилхлоридами [32], нитратом иодония [33], ацетоксипроизводными ртути (II) [34, 35], молекулярным хлором [15], иодом [36], ICl, IBr [37]. Довольно широко распространен метод определения непредельности титрованием бромом или его бромидным комплексом (Br_2/HBr) [38, 39]. В числе физико-химических методов следует упомянуть получившие довольно широкое распространение УФ- и ИК-спектроскопические [12], газохроматографические [13], ПМР-спектроскопические [14] и радиохимические [15] методы. Ниже несколько подробнее рассмотрен метод ИК-спектроскопии [12, 40]. Надо отметить, что сама двойная связь неактивна в ИК-спектрах. Все измерения основаны на поглощении ИК-излучения, обусловленном деформационными колебаниями связей С–Н, непосредственно при атомах углерода при группе С=C. Справедливость сказанного подтверждает отсутствие полос поглощения связей С=C в полностью замещенных алкенах $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$. Природа соседних заместителей довольно заметно влияет на частоту характеристических колебаний [12], что позволяет судить о типах двойных связей в

макромолекулах. Так, длина волны в максимуме поглощения λ составляет 11 мкм для концевой группы $\text{RCH}=\text{CH}_2$; 11.2, 10.4, 11.9–12.7 и 14.4 для групп $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (*транс*), $\text{RCH}=\text{CHR}$, $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (*цис*) соответственно. Судя по смещениям в λ , метод ИК-спектроскопии в ближней ИК-области хорошо подходит для анализа различных типов ненасыщенности [41]. Он позволяет избирательно определять как общее количество групп С=C, так и избирательно вицинальные группы $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$, концевые метиленовые, *цис*- и *транс*-двойные связи. В числе недостатков метода следует упомянуть относительно низкую чувствительность (0.5%), трудность работы с непрозрачными и наполненными объектами, высокую относительную ошибку в случаях малого количества двойных связей в макромолекулах (6–15%), которые, как правило, наиболее интересны.

Методика озонирования

Большинства указанных выше недостатков не имеет методика, основанная на использовании особенностей реакций озона со связями С=C [16, 42]. В своем наиболее эффективном варианте методика состоит из растворения навески полимера в CCl_4 или другом растворителе, инертном по отношению к озону, помещении порции раствора в реактор барботажного типа и пропускании через раствор потока озонсодержащего газа (обычно кислород или воздух) с регистрацией времени появления озона на выходе из реактора. Скорость присоединения озона к связям С=C столь велика, что при их наличии в системе в миллионных долях озон в газовом потоке на выходе практически отсутствует, при их исчерпании мгновенно появляется. Регистрировать озон в газовом потоке мож-

но разными способами, благодаря тепловым эффектам при его каталитическом разложении [43], склонности активно реагировать с водными растворами KI [44] и наличию у него большого числа интенсивных полос поглощения в УФ-, видимой и ИК-областях спектра [16, 43].

*Прибор “Анализатор двойных связей”
в аналитической практике*

Упомянутая выше оптическая активность молекулы озона создала предпосылки к его использованию в качестве реагента на связь С=C в макромолекулах. Наиболее удобной полосой собственного поглощения молекулы озона оказалась полоса $\lambda = 253\text{--}256$ нм, экстинкция озона которой достаточно велика; для данной области имеются доступные источники излучения, включая ртутные лампы низкого давления, дающие узкую линию при $\lambda = 253.7$ нм. В аналитических методиках, использующих индиго и другие красители, окрашенный детектор на озон находился в растворе анализируемого объекта [44, 45]. В процессе анализа реагент-детектор также реагировал с озоном. Это искажало результат и снижало чувствительность метода. Переход на использование озона в качестве детектора собственного присоединения устраняло перечисленные недостатки.

Дополнительный выигрыш в эффективности метода был получен после перевода измерений концентрации озона из раствора в газовую фазу над раствором [2, 46]. Это создало предпосылки для анализа окрашенных и непрозрачных систем и позволило использовать в качестве инертного к озону растворителя CCl_4 , непрозрачного в области 254 нм [46], позволило исследовать поглощение озона тонкими полимерными пленками [47, 48] и поверхностью твердых тел [49]. Совмещение отмеченных позитивных черт методики в единый ансамбль, сделанное совместно лабораторией Н.М. Чиркова и конструкторским бюро ИХФ, привело к оформлению ее в прибор, названный впоследствии анализатором двойных связей [2, 16]. Схема прибора и его внешний вид в современном исполнении приведены на рис. 2. Прибор обладает большим спектром возможностей. Малое время анализа (4–6 мин), высокая чувствительность (минимальное видимое количество $\sim 10^{-9}$ моля) и способность анализировать непрозрачные и окрашенные вещества делают его

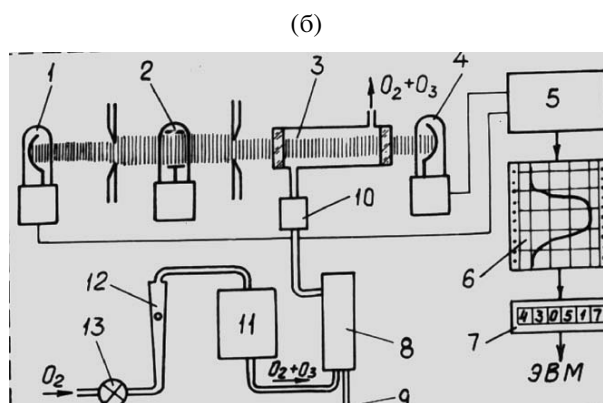
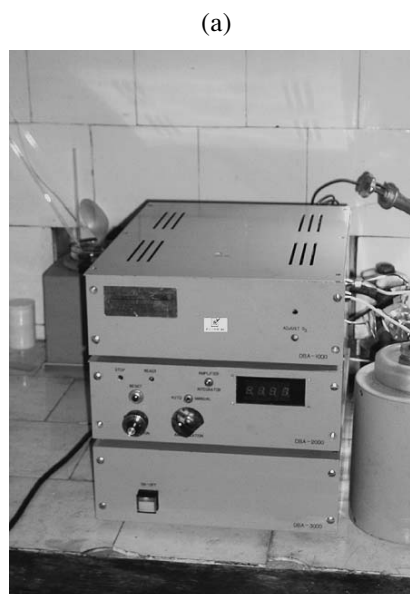


Рис. 2. Внешний вид анализатора двойных связей (а) и его принципиальная схема (б). 1, 4 – приемники света, 2 – ртутная лампа, 3 – оптическая кювета, 5–7 – система приема и записи электрического сигнала, 8 – барботажный реактор-смеситель, 9 – отбор пробы из раствора, 10 – сепаратор, 11 – генератор озона, 12 – ротаметр, 13 – регулировочный вентиль.

весьма привлекательным инструментом в научных исследованиях и в практике заводских лабораторий [50].

**РЕАКЦИИ ОЗОНА В ИССЛЕДОВАНИИ
МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ
И ТРАНСФОРМАЦИИ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

История исследования реакций озона, особенно с группами С=C, тесно связана с историей макромолекулярной химии. В начале XX века озон использовали как химический “нож” для разрезания макромолекул натурального каучука на эле-

ментарные фрагменты с целью установления его строения [51, 52]. Затем химики и инженеры искали способы защиты изделий из резины от действия атмосферного озона, ничтожное количество которого быстро выводило из строя шины автомобилей [53], электропроводку [52, с. 547; 54], медицинские и бытовые изделия [55]. В настоящее время озон все чаще используют как химический и аналитический реагент, создающий новые возможности для раскрытия и реализации полезных свойств макромолекул [56]. В частности, известную давно способность озона разрезать длинные цепи эластомеров на короткие фрагменты оказалось возможным использовать для получения порошков мелкодисперсных резиновых вулканизатов [57]. Известно довольно много успешных опытов по получению бифункциональных олигомеров путем полного или частичного озонирования диеновых полимеров и сополимеров [58, 59]. Озонирование сополимеров, содержащих циклоолефины в главной цепи, позволяет синтезировать полимеры с повышенной адгезией или гидрофильностью [60]. Расширяется сфера применения озона для исследований механизмов макрореакций [61, 62]. Стремление получать сложные синтетические полимеры и сополимеры с улучшенными свойствами [63] сохраняет интерес к использованию озона для исследования механизмов полимеризации и сополимеризации.

“Голова-к-хвосту” или беспорядок [62, 64, 65]

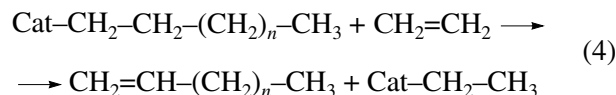
Многие мономеры в процессе полимеризации могут соединяться в определенном порядке, например, “голова-к-хвосту” или “голова-к-голове”, но могут присоединяться и хаотично. Исследование порядка присоединения важно прежде всего для оптимизации физических свойств полимеров, например, способности к кристаллизации. Сказанное особенно актуально для диеновых полимеров, поскольку долгое время наука старалась воспроизвести НК в лабораториях и разбиралась в причинах неудач. Озонирование оказалось весьма полезным в этой связи. Озонирование растворов НК с последующим восстановлением озонидов цинковой пылью и анализом продуктов показало, что в НК молекулы изопрена соединены в строгом порядке, с соблюдением присоединения “голова-к-хвосту” и в *цис*-положении звена. В то же время на ранних стади-

ях получения синтетического полиизопрена в полимерных цепях преобладало хаотическое присоединение. Было понятно, что разница в реакционной способности у замещенного и незамещенного атомов углерода при двойной связи невелика. Ее в состоянии использовать ферментные системы геви, но грубые технологии радикальной полимеризации ее нивелируют. Поиск новых, более тонких методов, оказался успешным, и в 60-е годы XX века были созданы каталитические системы, позволившие получить стереорегулярный полимер, близкий к НК по строению макроцепей.

Сильная деформация электронной системы диеновых мономеров, например введение в молекулу полярных заместителей, дает возможность синтезировать регулярные макромолекулы более простыми способами. Так, замещение атома водорода при одной из двойных связей в бутадие-не на хлор приводит к получению полимера, макромолекулы которого соединены преимущественно в положении “голова-к-хвосту”. Это было доказано с помощью озонирования [65]. Оно позволило установить, что радикальная полимеризация изопрена приводит к полимеру с хаотическим порядком соединения звеньев, а бутадие-на – к заметному содержанию 1,2-винилиденовых фрагментов [64].

Передача цепи

Получение длинных макромолекул путем радикальной или каталитической полимеризации предполагает, что акты роста цепи происходят на много порядков быстрее, чем реакции ее обрыва или передачи. Обычно в реакциях передачи цепи при каталитической полимеризации на концах макромолекул образуются концевые двойные связи за счет вытеснения растущей цепи молекулой мономера:



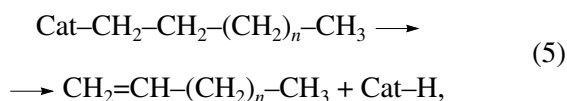
Поэтому число макромолекул в системе довольно точно соответствует числу двойных связей, найденных при анализе. Количество концевых связей С=С очень удобно определять озонированием [66, 67]. Ценные сведения о наличии или отсутствии реакций передачи цепи в реакциях полимеризации простых виниловых соединений, когда

в реакциях участвуют не концевые, а срединные фрагменты цепи, можно получить, используя способность озона фрагментировать макроцепи. В этих случаях акт передачи приводит к образованию связей С=С в сегментах цепи, удаленных от ее концов. Озонирование с последующим разложением озонидов и анализом продуктов деструкции с помощью гель-хроматографии или иными методами позволяет количественно оценить долю таких реакций [68]. Полимеризация пропилена сопровождается образованием макромолекул различной стереоконфигурации. В зависимости от условий полимеризации, в первую очередь типа каталитической системы, полученный полимер может быть преимущественно изотактическим, синдиотактическим, гемиизотактическим, стереоблочным, атактическим [63, 69]. Атактический ПП, синтезированный на катализаторах Циглера–Натта, содержит довольно много внутренних связей С=С, которые обеспечивают ему повышенные сегментальную подвижность и растворимость. С целью проверки этого утверждения еще в 1967 г. в лаборатории Н.М. Чиркова из полимерной массы после проведения каталитической полимеризации была извлечена фракция атактического ПП и обработана озоном в условиях, когда насыщенные фрагменты не реагировали с озоном, а непредельные были полностью разрушены.

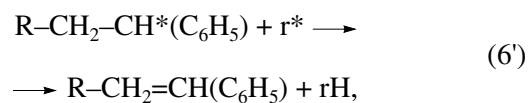
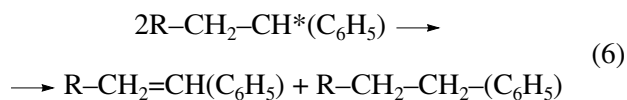
Затем были измерены ММ озонированного и исходного образцов. Оказалось, что после селективного озонирования ММ уменьшилась в 3 раза; это указывало на образование внутренних групп С=С, примерно три единицы на каждую цепь.

Механизм обрыва [70, 71]

Попутно с поиском внутренних двойных связей в макромолекулах озонирование дает ценную информацию о преобладающих механизмах обрыва, особенно если речь идет о высокомолекулярных полимерах. Реакция обрыва в каталитических процессах наиболее часто происходит по механизму гидридного переноса



в то время как в радикальных процессах – за счет реакций диспропорционирования:



где r^* – активный низкомолекулярный радикал, по большей части образующийся при распаде инициатора. В реакции (5) все цепи имеют на конце двойную связь. Протекание реакции (6) сопровождается образованием групп С=С в половине макроцепей, в то время как преобладание реакции (6') приводит к группе С=С в каждой цепи (низкомолекулярный фрагмент в расчет не берется). Опыт показывает, что большинство макромолекул, полученных радикальной полимеризацией (ПММА, ПВХ, ПС), имеют концевые связи С=С.

В случае, когда ММ невелика $(1-50) \times 10^3$, информацию о природе и количестве связей С=С можно получить с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии [72]. Когда $M > (25-30) \times 10^3$, чувствительности спектрометров как правило не хватает, и озонирование оказывается наиболее приемлемым методом исследования. В частности, анализ местоположения и количества групп С=С в образцах полиизобутилена и ПП позволяет определить M_n не хуже, чем это разрешают сделать указанные методики [68].

Конформации цепей

В некоторых случаях, исследуя реакции озона со связями С=С основной цепи макромолекулы, получают ценную информацию о конформации ее сегментов, наличии или отсутствии стерических и иных напряжений [73, 74]. В работах [75, 76] описан случай, когда надо было различить два варианта конформации цепи полифенилацетилена: спираль или длинные копланарные блоки с сильным скручиванием фрагментов между ними. Выше упоминалось, что сопряженные двойные связи имеют явные особенности в кинетике реакции по сравнению с несопряженными. В случае полифенилацетилена в качестве несопряженных могли выступать связи С=С в скрученных фрагментах. Исследование кинетики присоединения озона к связям С=С показало их полную эквивалентность в интервале 0.1–98% превращения. Это

свидетельствовало о преимущественно спиральной конформации цепи.

Оценки наличия заместителя при связи C=C в макроцепях и его природы по кинетике реакции C=C + O₃

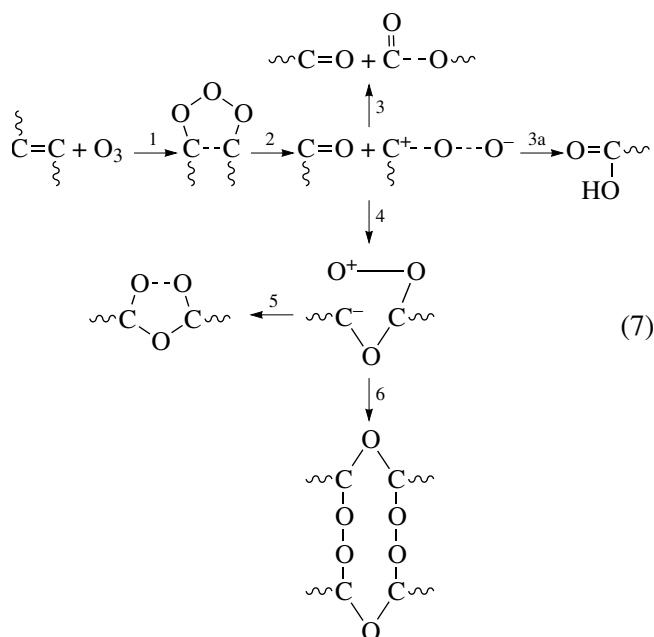
При исследовании новых полимеров или модификации известных довольно часто возникает вопрос о наличии и природе заместителей при двойных связях макроцепи. Один из таких случаев рассмотрен в работе [61]. Хлорирование полиизопренов сопровождается получением новых продуктов, обладающих рядом свойств, которыми исходный полиизопрен не обладал. В частности, глубокое хлорирование дает пленкообразующий материал для упаковки пищевых продуктов. При хлорировании полиизопрена хлор может присоединяться к связи C=C, замещать атом H в α-положении к C=C или реагировать по обоим механизмам одновременно. Присоединение хлора уменьшает общее число двойных связей, замещение H снижает реакционную способность замещенных C=C. Обработка озном образцов хлорированных ПИ позволила установить вклад обоих маршрутов реакции в суммарный процесс и помочь выбрать оптимальные условия для хлорирования.

Инициирование процессов деструкции

Озон вызывает эффективную деградацию макромолекул, особенно в растворах или в напряженном состоянии [77, 78]. Число разрывов цепи может быть равным числу поглощенных молекул озона, но обычно заметно меньше [79]. Столь эффективная деградация обусловлена спецификой механизма реакции озона со связями C=C, в котором в одной из промежуточных стадий происходит разделение макромолекулы на два фрагмента, как это было показано на схеме (1).

Дальнейшее поведение фрагментов зависит от многих приводящих факторов. Они могут за время жизни "клетки" изменить взаимную ориентацию поворотом на 180° и соединиться вновь, образовав триоксолановое кольцо, или раздвинуться за счет трансляций. В первом случае целостность цепи сохранится, во втором трансляция приведет к разрыву цепи. Любопытно, но рассмотрение особенностей реакционной схемы показывает, что при некоторых условиях вместо де-

градации макромолекул может иметь место их сшивка:



Разрыв макромолекул происходит в случаях, когда изомеризация биполярного иона протекает быстрее, чем его последующее соединение с карбонильным фрагментом, образовавшимся в паре с ионом (маршрут реакции 1–2–3). Если изомеризация идет медленно, то может иметь место либо формирование триоксоланового цикла (маршрут 1–2–4–5), тогда целостность цепи макромолекулы сохраняется, либо образование полимерного озонида (маршрут 1–2–4–6) с возникновением межмолекулярных сшивок. Экспериментально это было показано в работе [80]. Оказалось, что достаточно затормозить изомеризацию биполярного иона, понижая температуру реакции, или повысить его текущую концентрацию, увеличивая скорость подачи озона в реактор, чтобы падение вязкости сменилось ее ростом.

Озонное растрескивание эластомеров

Рассмотренная выше деградация макромолекул под действием озона находит свое визуальное воплощение в растрескивании поверхности вулканизированных резин под действием атмосферного озона [81, 82]. Растрескивание особенно заметно в областях наибольшей концентрации локальных растягивающих усилий [81]. Несмотря на крайне малые концентрации озона в атмосфере (порядка 10⁻⁷ моль/л), ущерб от озонного растрес-

кивания изделий из эластомеров весьма велик. Для защиты от него были разработаны специальные добавки (антиозонанты), в основном производные *n*-фенилендиамина, которые уменьшили остроту проблемы, но не решили ее полностью [83]. Озонное растрескивание является редким видимым проявлением деталей элементарного химического акта, протекающего в молекулярном масштабе, наподобие следа из парового конденсата в камере Вильсона, отмечающего траекторию полета вновь рожденной частицы.

Формирование концевых групп

Реакции озона с макромолекулами помимо их деструкции и сшивания оставляют в местах атаки цепи набор функциональных групп. Механизм их образования представлен на схеме (7). Согласно схеме, реакции (3) и (3а) приводят к образованию карбонильных, карбоксильных и эфирных концевых групп; реакция (5) – триоксоланового цикла (нормальный озонид); реакция (6) – полимерного озонида и сшивке соседних макромолекул. Состав этих групп различен и зависит от природы заместителей при связи С=С. Он наиболее прост в случае полибутADIЕНОВ [16], когда в составе продуктов присутствуют концевые альдегид и кислота примерно в равном количестве. Проведение реакции озонирования в присутствии активных добавок (спирты, амины) позволяет получить концевые группы иной природы (эфиры, гидропероксиды, амиды) [84]. Ввиду высокой специфичности реакции озона со связью С=С выход функциональных групп в расчете на прореагировавший озон почти количественный, и это создает предпосылки для синтеза бифункциональных олигомеров с рекордной степенью бифункциональности [84, 85], что очень важно для последующего использования таких олигомеров в реакциях поликонденсации. В работе [40] предложено функционализировать сополимер этилен-пропилен-5-этилиден-2-норборнен озонем с содержанием карбоксильных и альдегидных групп до 10^{-2} моль/г. Эластомеры, приготовленные из такого полимера, могут обладать комплексом новых свойств, например повышенной клейкостью и адгезией, которых так не хватает исходному сополимеру [86].

БИООБЪЕКТЫ КАК НОВОЕ ПОЛЕ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Попытки использовать озон в медицинской практике предпринимались неоднократно и довольно успешно [87–89]. Особенное развитие данное направление получило в последние четверть века в том числе и в России [90, 91]. В этой связи нельзя не упомянуть, что активные попытки найти пути использования озона в медицине в конце 60-х годов предпринимали Н.М. Чирков и его коллеги. В то время Институт химической физики АН СССР активно работал над созданием искусственного сердца. Разрабатывались различные конструкции сердечных клапанов, отрабатывались гидродинамические модели кровообращения, озон стали использовать для анализа состава крови, содержания непредельных соединений в ее компонентах. Попутно возникали вопросы влияния продуктов озонирования на вязкость крови, ее склонность к пенообразованию и ряд других. Позже эти работы органически влились в разные медицинские аспекты использования озона, часть из которых описана ниже.

Анализ крови и иных субстанций в биохимических исследованиях

Сильная окрашенность крови и высокое содержание легко окисляющихся примесей создают существенные помехи при определении содержания непредельных соединений в крови и ее фракциях. В то же время медикам очень нужна такая информация, и притом в больших количествах. Поэтому озонирование, особенно в приборном исполнении, довольно быстро нашло применение в медицинской практике [92]. Оно помогло провести оценку ненасыщенности липидов крови у раковых больных [93]; оказалось полезным при исследовании влияния химиотерапии на изменения в составе фосфолипидов плазмы и эритроцитов у больных раком молочной железы [94]; позволило эффективно диагностировать вероятность наступления ожогового шока на 3–5 ч раньше, чем с помощью существовавших методик [95].

В НИИ лазерной хирургии МЗ СССР использовали контроль за содержанием двойных связей в плазме крови с помощью анализатора двойных связей при лечении различных гнойно-воспалительных заболеваний [96].

В настоящее время большой интерес вызывают исследования соотношений липопротеидов низкой и высокой плотности как одного из важных факторов здоровья [97]. Полезную роль в этих исследованиях может сыграть озон, если проводить комплексную оценку его расхода на присоединение и прирост образующихся перекисных продуктов [98, 99].

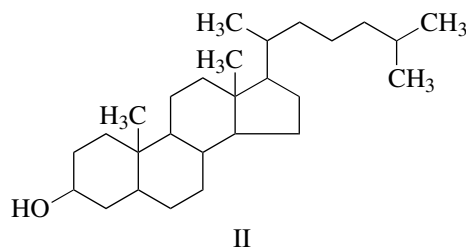
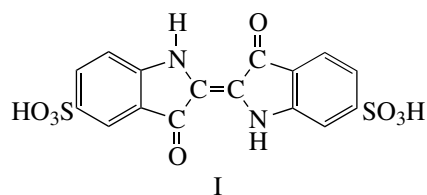
Исследование процессов, обуславливающих возникновение и протекание болезни Альцгеймера, показало, что заметную роль в них играют окислительные повреждения мембран клеток мозга [100]. Параллельно отмечено резкое возрастание суммарной ненасыщенности липидов крови. Получить эти результаты, учитывая малые размеры объектов, позволили сверхчувствительные методы анализа ненасыщенности мембран и липидов с помощью озона [101]. Данный метод показал себя с наилучшей стороны и в исследовании других процессов, протекающих с окислительными изменениями клеточных мембран [102].

Еще в 30-х годах XX века врачи обнаружили, что продукты реакции озона с кровью биологически активны [90, 91]. Если у пациента отобрать из вены шприцем 10–50 мл крови, частично ее проозонировать и вернуть обратно, то общее самочувствие больного заметно улучшается. Серия из пяти–восьми инъекций вызывает стойкие лечебные эффекты при лечении многих инфекционных и возрастных заболеваний, болезней обмена веществ [90].

Новые гипотезы о выработке озона нейтрофилами

Иногда системы озон–биологические субстанции становятся объектом сенсаций, будоражащих научные сообщества. Одной из таких горячих новостей стала серия статей в “Science” и других влиятельных журналах, опубликованных международной группой исследователей и посвященных открытию способности нейтрофилов человека вырабатывать озон для разрушения инородных тел и патогенов [103]. Способность организмов защищаться от инородных тел, вирусов, микробов различными способами хорошо известна. Предполагается, что некоторые специализированные клетки организмов, в частности, нейтрофилы, способны вырабатывать крайне

агрессивные вещества, такие как H_2O_2 , супероксидный ион и HO_3^{\bullet} для уничтожения нежелательных инвайдеров [104]. До сих пор не вполне ясно, как клетки-хозяева атакуют врагов, сохраняя при этом свою целостность, и каким набором активных частиц они пользуются. В упомянутых выше исследованиях в качестве маркеров на озон были использованы в системах *in vitro* индиго (I), а в системах *in vivo* – холестеролы самого организма (II):



Опубликованных данных недостаточно для признания правомерности самой идеи, но она интересна, поскольку позволяет рассматривать озон как важный фактор работы иммунной системы человека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пebaлк В.В., Позняк Т.И., Гербич В.И., Лисицын Д.М. // Каучук и резина. 1972. № 8. С. 51.
2. Бражников Е.М., Лисицын Д.М., Пebaлк В.В., Разумовский С.Д., Руссиян Е.К., Шаломеев А.С., Чирков Н.М. А. с. 257125 СССР. 1969.
3. Бражников Е.М., Гербич В.И., Кринский И.В., Лисицын Д.М., Москвин В.Ф., Разумовский С.Д., Руссиян Е.К., Трубников Г.Р., Черных В.И., Чирков Н.М., Шаломеев А.С. А. с. 361430 СССР. 1972.
4. Бельчер Р. Субмикрометоды анализа органических веществ. М.: Мир, 1968.
5. Moss S., Zweifel H. // Polym. Degrad. Stab. 1989. V. 25. P. 217.
6. Fritz J.S., Wood G.E. // Anal. Chem. 1968. V. 40. P. 134.
7. Beroza M., Sarmienta R. // Anal. Chem. 1966. V. 38. P. 1042.
8. Miller J.W., De Ford D.D. // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 134.

9. *Lutnaes B.F., Bruas L., Kildahl-Andersen G., Krane J., Liaaen-Jensen S.* // *Org. Biomol. Chem.* 2003. V. 1. № 22. P. 4064.
10. *Sweetsers P.B., Bricker C.T.* // *Anal. Chem.* 1952. V. 24. P. 1107.
11. *Privett O.S.* // *Progress in Chemistry of Fats and other Lipids*/Ed. by R.T. Holman. New York: Pergamon Press, 1966. V. IX. Pt. I. P. 91.
12. *Saier E.L., Pozejsky A., Coggeshal N.D.* // *Anal. Chem.* 1954. V. 26. P. 1258.
13. *Nickell E.C., Privett O.S.* // *Lipids.* 1966. V. 1. P. 166.
14. *Stehling F.S., Bartz K.W.* // *Anal. Chem.* 1966. V. 38. P. 1467.
15. *McNeil I.C.* // *Polymer.* 1963. V. 4. P. 15.
16. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Реакции озона с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 146.
17. *Разумовский С.Д.* // *Успехи химии.* 1980. Т. 49. № 12. С. 2344.
18. *Разумовский С.Д., Булгаков Р.Г., Невядовский Е.Ю.* // *Кинетика и катализ.* 2003. Т. 44. № 2. С. 1.
19. *Разумовский С.Д.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. № 12. С. 2391.
20. *Razumovskii S.D., Yurjev Yu.N.* // *Tetrahedron Lett.* 1967. № 4690. P. 3939.
21. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* // *Журн. орган. химии.* 1972. Т. 8. С. 464.
22. *Гатаулин Р.Ф., Абдуллин М.И.* // *Исследования в области химии высокомолекулярных соединений и нефтехимии.* Уфа: Башкирский филиал АН СССР, 1970. С. 70.
23. *Разумовский С.Д., Реутова Л.И., Ниазашвили Г.Я., Туторский И.А., Заиков Г.Е.* // *Докл. АН СССР.* 1970. Т. 194. № 5. С. 1127.
24. *Разумовский С.Д., Кефели А.А., Заиков Г.Е.* // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 4. С. 803.
25. *Ivan G., Giurginica M.* // *Polym. Degrad. Stab.* 1998. V. 62. P. 441.
26. *Flory P.* *Principles of Polymer Chemistry.* Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
27. *Северова Н.Н., Гольденберг А.Л., Андреева И.Н., Ерофеев Б.В.* // *Изв. АН БССР.* 1975. № 3. С. 5.
28. *Cataldo F.* // *Polym. Degrad. Stab.* 1998. V. 60. P. 223.
29. *Химическая энциклопедия.* М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 656.
30. *Гатаулин Р.Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР, 1978.
31. *Razumovskii S.D., Zaikov G.E.* *Ozone and its Reactions with Organic Compounds.* Amsterdam; Oxford: Elsevier, 1984. P. 107.
32. *Mueller W., Butler P.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 2075.
33. *Diner U.E., Lowen J.W.* // *Chem. Commun.* 1973. P. 333.
34. *Campbell D.R.* // *Microchem. J.* 1968. V. 13. P. 630.
35. *Campbell D.R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1970. V. 14. P. 847.
36. *Long D.R., Neuzil R.W.* // *Anal. Chem.* 1955. V. 27. P. 1110.
37. *Siggia S.* *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups.* New York: Wiley, 1963. P. 316.
38. *Sweetsers P.B., Bricker C.E.* // *Anal. Chem.* 1952. V. 24. P. 1107.
39. *Fritz J.S., Wood D.D.* // *Anal. Chem.* 1968. V. 40. P. 134.
40. *Мешкова И.П., Гринева В.Г., Киселева Е.В., Распопов Л.Н., Кузнецов С.П., Удовенко А.И., Щеголихин А.Н., Ладыгина Т.А., Новокионова Л.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 11. С. 1905.
41. *Goddy R.F.* // *Anal. Chem.* 1957. V. 29. P. 1790.
42. *Позняк Т.И., Лисицын Д.М., Новиков Д.Д., Берлин Ал.Ал., Дьячковский Ф.С., Прочухан Ю.А., Сангалов Ю.А., Минскер К.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1980. Т. 22. № 6. С. 1424.
43. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* *Физическая химия озона.* М.: МГУ, 1998. С. 140.
44. *Goates S.R., Bradshaw J.S., Hangelson N.F.* // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. № 9. P. 1690.
45. *Horvath M., Bilitzky L.B., Huttner J.* *Ozone.* Budapest: Academiai Kiado, 1985.
46. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* А. с. 601600 СССР // *Б.И.* 1978. № 13.
47. *Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 10. С. 2095.
48. *Алексеева О.В., Константинова М.Л., Разумовский С.Д.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2004. Т. 46. № 10. С. 1770.
49. *Razumovskii S.D., Gorshenev V.N., Kovarskii A.L., Kuznetsov A.M., Shchegolykhin A.N.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2007. V. 15. № 1. P. 53.
50. *Double Bonds Analyser Reduces Analysis Time and Increases Sensitivity // Soviet Instruments and Scientific Devices Editorials/advertisements.* 1979. V. 3. № 1. P. 42.
51. *Harries C.D.* *Untersuchungen uber die naturlichen und kunstlichen Kautschukarten.* Berlin, 1919.
52. *Марвелл К.С., Баумгартен Г.Е.* // *Синтетический каучук / Под ред. Г.С. Уитби, К.К. Девис, Р.Ф. Данбрук.* Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1957. С. 272.
53. *Brydson J.A.* *Rubber Chemistry.* London: Appl. Sci. Publ., 1978.

54. Фомин В.Ф., Койков С.Н., Циклин А.Н. // Сб. Ионизационное старение, короностойкость и методы испытания высоковольтной изоляции. М.: Изд-во ЦНИИ технологии электронной промышленности, 1963. С. 36.
55. Маврина Р.М., Ангерт Л.Г. // Повышение озоно- и атмосферостойкости резиновых изделий с помощью защитных восков. Обзор ЦНИИТЭНефтехим. Сер. Пр-во РТИ и АТИ. М., 1983.
56. Кефели А.А., Разумовский С.Д., Заиков Г.Е., Синцова Л.Д., Дереза Т.А., Воробьев Ю.А. А. с. 569176 СССР. 1977.
57. Danschikov E., Luchnik I., Ryazanov A., Chuiko S. Pat. 5, 492, 657 USA. 1996.
58. Зарипов И.Г., Береснев В.В., Кирпичников П.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2228.
59. Weider R., Scholl T., Koler B., Jansen V. Pat. 5, 484, 857 USA 1996.
60. Разумовский С.Д., Аначков М.П., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 336.
61. Кофман В.Л., Подмастерьев В.В., Разумовский С.Д., Кренцель Л.Б., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1103.
62. Miller G.H. // Angew. Macromol. Chem. 1978. В. 74. S. 165.
63. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 57.
64. Якубчик А.И., Васильев А.А., Жабина В.М. // Журн. прикл. химии. 1944. Т. 17. № 1. С. 107.
65. Клебанский А.Л., Чевычалова К.К. // Журн. прикл. химии. 1947. Т. 17. С. 941.
66. Мешкова И.Н., Ладыгина Т.А., Ушакова Т.М., Новокишнова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1310.
67. Ушакова Т.М., Лысова М.В., Кудинова О.И., Ладыгина Т.А., Киселева Е.В., Новокишнова Л.А., Любимцев А.Л., Дыбов А.В. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 2006.
68. Позняк Т.И., Лисицын Д. М., Новиков Д.Д., Берлин Ал.Ал., Дьячковский Ф.С., Прочухан Ю.А., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1424.
69. Аладышев А.М., Гаврилов Ю.А., Товмасын Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 672.
70. Архипова Э.В., Григорьев В.А., Веселовская Е.В., Андреева И.Н., Семенова А.С., Северова Н.Н., Шагилова А.В. Полиэтилен низкого давления: научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия, 1980. С. 156.
71. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1966. С. 96.
72. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений./Под ред. С. Ситтига. М.: Мир, 1974. С. 205.
73. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2049.
74. Попов А.А., Раппопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. С. 219.
75. Разумовский С.Д., Банцырев Г.И., Черкашин М.И. // Изв. АН СССР. 1969. № 6. С. 1396.
76. Разумовский С.Д., Банцырев Г.И., Черкашин М.И., Заиков Г.Е., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 211.
77. Разумовский С.Д., Аначков М.П., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 94.
78. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 29. № 10. С. 2095.
79. Anachkov M.P., Rakovsky S.K., Razumovskii S.D. // Int. J. Polym. Mater. 1990. V. 13. P. 85.
80. Разумовский С.Д., Аначков М.П., Кефели А.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 336.
81. Зуев Ю.С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980.
82. Razumovskii S.D., Zaikov G.E. // Development in Polymer Stabilisation/Ed. by G. Scott. Cambridge: Appl. Sci. Publ., 1983. Ch. 6. P. 239.
83. Cataldo F. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 72. № 2. P. 287.
84. Береснев В.В. Дис. ... д-ра техн. наук. Казань: Казанский химико-технологический ин-т, 1987.
85. Rehein R.A., Ingham J.D. // Polymer. 1975. V. 16. № 11. 794.
86. Gheorghiu M., Popa G., Pascu M.C. Handbook of Polyolefins / Ed. by C. Vasile. New York; Basel: Marcel Dekker, 2000. С. 649.
87. Wolf H. Das Medizinische Ozon. Heidelberg: Vom Publ., 1979.
88. Rakovsky S., Cherneva D., Razumovskii S. // Oxid. Communic. 1997. V. 20. № 1. P. 37.
89. Баллюзек Ф.В., Арчба З. И., Челибанов В.П. Озон в медицине. СПб.: Изд-во Сезам-Принт, 2005.
90. Матер. IV Всерос науч.-практич. конф. "Озон и методы эфферентной терапии в медицине". Новости науки и техники. Сер. Медицина. М.: ВИНТИ, 2000.
91. Вестн. физиотерапии и курортологии. 2004. Т. 10. № 5. (Матер. II Украинско-русской научн.-практич. конф. "Озон в биологии и медицине").

92. Корман Д.Б., Потапов С.Л., Шамаев В.И., Зеликович С.А. // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1995. № 1. С. 19.
93. Корман Д.Б., Потапов С.Л., Шамаев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1992. № 2. С. 206.
94. Сологуб В.К., Олюнина Н.А., Лисицын Д.М., Лавров В.А., Бабская Ю.Е. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 1985. Т. 100. С. 308.
95. Толстых П.И., Герцен А.В., Позняк Т.И., Лисицын Д.М. // Применение лазеров в научных исследованиях и медицинской практике. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1989. С. 34.
96. Козарко И.Н., Позняк Т.И., Киселева Е.В., Лисицын Д.М., Виноградова Ю.Э. // Экспериментальная онкология. 1991. Т. 13. № 1. С. 48.
97. Титов В.Н., Коновалова Г.Г., Лисицын Д.М., Разумовский С.Д., Нежданова И.Б., Кухарчук В.В. // Бюлл. эксперим. биологии и медицины. 2005. Т. 140. № 7. С. 45.
98. Титов В.Н., Лисицын Д.М. Жирные кислоты. Физическая химия, биология и медицина. М.: Триада, 2006.
99. Veal M.F. // *Neuroscientist*. 1997. № 2. P. 21.
100. Брагинская Ф.И., Зорина О.М., Пальмина Н.П., Гаинцева В.Д., Бурлакова Е.Б., Селезнева Н.Д., Кольхалов И.В., Гаврилова С.И. // Журн. неврологии и психологии. 2000. Т. 100. № 6. С. 29.
101. Пальмина Н.П., Кледова Л.В., Панкова Т.В., Мальцева Е.Л., Белов В.В., Жерновков В.Е. // *Вопр. биологической, медицинской и фармацевтической химии*. 2004. № 4. С. 31.
102. Pinzar E.I., Palma N.P. // *Membr. Cell Biol*. 1998. V. 12. № 2. P. 241.
103. Wentworth P.Jr., McDunn J.E., Wentworth A.D., Takeuchi C., Nieva J., Jones T., Bautista C., Ruedi J.M., Gutierrez A., Kim D., Janda K.D., Babior B.M., Eschenmoser A., Lerner R.A. // *Science*. 2002. V. 298. № 5601. P. 2195.
104. Wentworth P.Jr., Wentworth A.D., Zhu X., Wilson I.A., Janda K.D., Eschenmoser A., Lerner R.A. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2003. V. 100. № 4. 1490.

Reactions of Ozone with Double Bonds in Polymer and Biosystem Chemistry

S. D. Razumovskii^a and D. M. Lisitsyn^b

^a Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

^b Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: razum@sky.chph.ras.ru

Abstract—This review surveys data on the kinetics of ozone–double bonds reactions. The ozone-based procedure is compared with other known methods employed for analyzing double bonds, and it is shown how the above procedure may be used to determine the nature of terminal groups of macromolecules, the mechanisms of chain transfer and termination in polymerization processes, and the arrangement of monomer units in macromolecules (head-to-tail, head-to-head, etc.). Some aspects of ozone participation in biochemical processes proceeding in living organisms and its application in medicine are considered.

УДК 541(64+127):247.313.21

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ НАНЕСЕННЫЙ ОКСИДНО-ХРОМОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ В ГАЗОФАЗНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С БУТЕНОМ-1

© 2008 г. А. А. Баулин*, В. Н. Кудряшов**, Б. Н. Бобров**

*Открытое акционерное общество “Пластполимер”
195197 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

**Казанское открытое акционерное общество “Органический синтез”
420051 Казань, Беломорская ул., 101

Разработан и внедрен в производство ПЭНД модифицированный нанесенный оксидно-хромовый катализатор газофазной (со)полимеризации этилена. Катализатор содержит поверхностный оксид хрома в степени окисления Cr^{2+} , два модификатора (оксид алюминия и фтор в виде его поверхностных соединений) и диоксид кремния в качестве носителя. Активность нового оксидно-хромового катализатора в газофазной сополимеризации этилена с бутеном-1 в 4–5 раз выше, чем у традиционно промышленного нанесенного бистрифенилсилилхроматного катализатора. Повышенная реакционноспособность бутена-1 при сополимеризации с этиленом в присутствии оксидно-хромового катализатора позволяет в 2.5 раза снизить расход бутена-1 в синтезе линейного ПЭ средней плотности (0.937–0.938 г/см³). Газовые трубы, изготовленные из ПЭ, получаемого на новом катализаторе, имеют повышенную “стойкость к распространению трещин”.

ВВЕДЕНИЕ

Нанесенные оксидно-хромовые катализаторы (ОХК) (со)полимеризации этилена общего состава $\text{CrO}_x/\text{SiO}_2$ типа “Phillips” [1] являются по масштабам их применения конкурентоспособными по отношению к двум другим классам нанесенных катализаторов промышленного синтеза ПЭНД – циглеровского и металлоценового типов [2, 3]. По данным работы [4], более 50% мирового производства ПЭВП получают на нанесенных ОХК.

В производстве ПЭНД в России при газофазной (со)полимеризации этилена в реакторах с псевдооживленным слоем применяются нанесенные хромовые катализаторы на основе носителя диоксида кремния в форме силикагеля, разработанные фирмой “Union Carbide Corp.” – бистрифенилсилилхроматный катализатор, включающий сокатализатор диэтилалюминийэтоксид [5, 6] и хромоценовый катализатор [7, 8]. С использованием этих катализаторов получают базовые марки ПЭНД, различающиеся по значениям по-

казателя текучести расплава (ПТР), ширине ММР, плотности [9, 10].

Одна из важных областей применения ПЭНД – производство напорных полиэтиленовых труб, в том числе труб для газораспределительных сетей [11]. В производстве ПЭНД газотрубного назначения класса ПЭ 80 обычно используется указанный выше нанесенный бистрифенилсилилхроматный катализатор. Получаемый полимер (нестабилизированный реакторный порошок) представляет собой сополимер этилена с бутеном-1 с плотностью 0.941–0.942 г/см³ [12].

В настоящей работе приводятся результаты по применению в промышленном газофазном процессе получения ПЭ типов ПЭВП и линейного ПЭ средней плотности нового нанесенного оксидно-хромового катализатора ОХК-5 [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализатора ОХК-5 и получение на нем ПЭНД осуществляли на действующем промышленном оборудовании [14].

E-mail: polymer@mv4226.spb.edu (Баулин Александр Алексеевич).

Получение катализатора ОХК-5 включает такие последовательные технологические операции [14, 15].

1. Предварительная сушка носителя диоксида кремния SiO₂ (в форме силикагеля с удельной поверхностью 300–320 м²/г, объемом пор 1.7–1.9 см³/г и средним размером частиц 70–100 мкм), совмещенная с его фторированием, проводимым в псевдооживленном слое в потоке очищенного азота в присутствии гексафторосиликата аммония (NH₄)₂SiF₆ при 330°C.

2. Получение полупродукта путем нанесения в среде изопентана на высушенный и фторированный носитель предшественников оксидов хрома и алюминия в составе катализатора (см. ниже), а именно дициклопентадиенилхрома (хромоцена) Cr(C₅H₅)₂ в 5%-ном растворе в толуоле (продукта, получаемого и используемого для приготовления нанесенного хромоценового катализатора) и олигоалюмоксана формулы $\{[-Al(O-i-C_3H_7)O-]_{0.7}[-Al(C_6H_9O_3)O-]_{0.3}\}_{2-10}$ в изопропанольном растворе с концентрацией алюминия ~8 мас. % (более подробно характеристики этого коммерческого продукта указаны в работе [14]), затем удаления растворителей и сушки полученного полупродукта.

3. Термическая активация полупродукта – активация в потоке сухого воздуха в интервале температур 600–800°C с последующей термовосстановительной активацией в потоке смеси очищенного азота с сухим оксидом углерода (13–15 об. %) при 370°C.

Катализатор анализировали методами объемного титрования, ионометрии с использованием F-селективного электрода и атомно-абсорбционной спектроскопии на содержание Cr, F и Al соответственно.

Получение базового ПЭНД в результате сополимеризации этилена с бутеном-1 проводили непрерывным методом в газофазном режиме в реакторе объемом 539 м³ с псевдооживленным слоем (рис. 1). Все используемые при сополимеризации газы (этилен, бутен-1, водород, азот) подвергали тонкой очистке от ингибирующих примесей [10] – до содержания в них воды и кислорода не выше 5×10^{-5} об. %.

Характеристики и свойства полученного базового ПЭНД и термо- и светостабилизированного ПЭНД на его основе определяли следующим об-

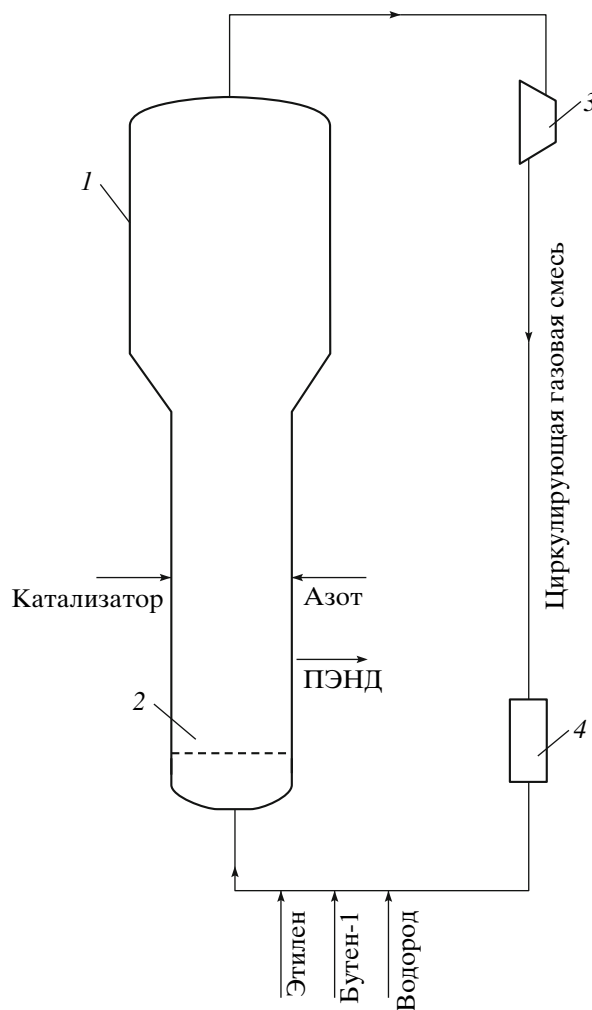


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства ПЭНД газофазным методом с использованием катализатора ОХК-5: 1 – реактор, 2 – псевдооживляющая решетка, 3 – компрессор, 4 – теплообменник.

разом: плотность ρ – при 20°C по ГОСТ 15139 (ASTM D 1505); ПТР – при 190°C и массе груза 2.16, 5 и 21.6 кг (соответственно ПТР_{2.16}, ПТР₅ и ПТР_{21.6}) по ГОСТ 11645 (ASTM D 1238); зольность – по ГОСТ 15973 (ASTM D 5630); предел текучести при растяжении σ_T , прочность при разрыве σ_p и относительное удлинение при разрыве σ_p по ГОСТ 11262 (ASTM D 638); M_w и M_n – методом высокотемпературной ГПХ при 140°C и использовании *o*-дихлорбензола в качестве элюента на приборе фирмы “Waters”; содержание сомономерных (1-бутеновых) звеньев и двойных связей – методом ИК-спектроскопии.

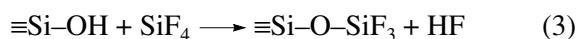
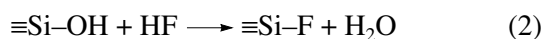
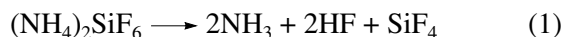
Стойкость к быстрому распространению трещин газовых ПЭ-труб определяли согласно

ГОСТ Р 50838 (ISO 4437). Испытывали образцы с наружным диаметром 225 мм и с отношением наружного диаметра d к толщине стенки, равным 11. Образцы кондиционировали при 0°C, подвергали воздействию постоянного внутреннего давления воздуха p и удара бойком для инициирования трещины; создавая разное давление воздуха внутри трубы, определяли минимальное “критическое” давление воздуха P_c , при котором возникает процесс быстрого распространения трещины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения состава катализатора ОХК-5 общей формулы $\text{CrO/SiO}_2(\text{F}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ целесообразно обсудить возможные реакции его формирования.

В процессе сушки носителя с увеличением температуры прогрева из силикагеля удаляется физически связанная вода и снижается концентрация поверхностных гидроксильных групп. При максимальной выбранной температуре сушки 330°C концентрация поверхностных гидроксильных групп остается достаточно высокой – около 3 групп OH/nm^2 [16]. С участием этих групп происходит химическое связывание фтора (фторирование носителя), источником которого являются фтористый водород и фторид кремния, выделяющиеся при термическом распаде добавленного к силикагелю гексафторосиликата аммония (температура разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ составляет при атмосферном давлении около 320°C [17]). Фторирование носителя, согласно работе [18], можно представить следующими основными уравнениями:

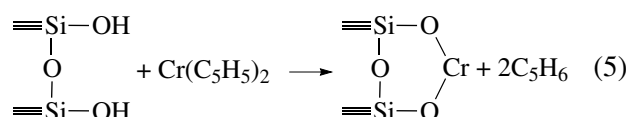
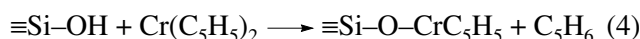


Выделяющийся по реакции (3) фтористый водород также может принимать участие во фторировании силикагеля по реакции (2).

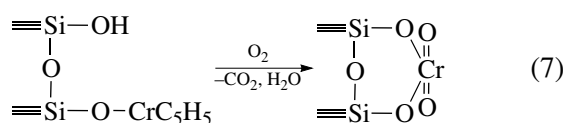
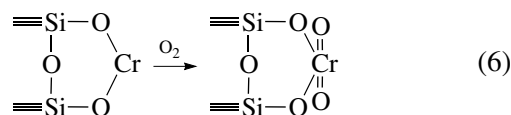
Фтор, закрепленный на поверхности силикагеля, является модифицирующим агентом по отношению к сформированным затем на носителе соседним хромовым активным центрам. По имеющимся данным модификация ОХК фтором в найденных оптимальных количествах увеличивает полимеризационную активность катализатора

[19] и повышает сополимеризующую способность α -олефина в процессе его сополимеризации с этиленом [20]. При этом сужается ММР синтезируемого (со)полимера [16, 19].

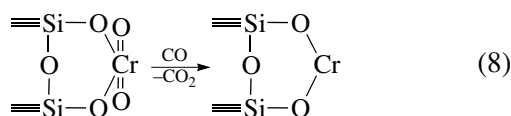
Хромоцен при приготовлении катализатора ОХК-5 также закрепляется на поверхности силикагеля с использованием его гидроксильных групп (как и при приготовлении промышленного хромоценового катализатора [8]):



При термоокислительной активации приготовленного полупродукта происходит окисление закрепленного хрома кислородом воздуха с реализацией состояния хрома в степени окисления 6^+ , например, по реакциям



При термовосстановительной активации окисленного полупродукта под действием оксида углерода закрепленный Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{2+} , входящего в активный центр катализатора [19, 21]:



Оксид алюминия в составе катализатора ОХК-5 образуется при термическом распаде в окислительной атмосфере (сухого воздуха) олигоалюмоксана, фиксированного в порах носителя (известно получение Al_2O_3 при термолитическом расходе алкоксиалюмоксанов в кислородсодержащей среде [22]). По имеющимся данным [16] оксид алюминия является модификатором нанесенных ОХК, способствующим увеличению ММ синтезируемого ПЭНД. Известно также, что полимеризационная активность ОХК на основе носителя Al_2O_3 на

Таблица 1. Эффективность нанесенных хромовых катализаторов в промышленном газофазном синтезе ПЭНД (процессе сополимеризации этилена с бутеном-1)

Катализатор и его состав	$T_{oa}, ^\circ C$	$T_{соп}, ^\circ C$	[C ₂ H ₄], об. %	[C ₄ H ₈], об. %	[C ₄ H ₈]/[C ₂ H ₄]	Расход катализатора, кг/ч	Производительность реактора, * т/ч	Выход ПЭНД		Показатели ПЭНД		
								т/кг кат.	т/г Сг	зольность, мас. %	ПТР ₅ , г/10 мин	ρ , г/см ³
CrO/SiO ₂ (F) · Al ₂ O ₃ [Cr] = 1.2 мас. % [F] = 0.7 мас. % [Al] = 2.3 мас. %	800	106–107	50–51	0.16–0.17	0.003	0.47	9.4–9.7	20.3	1.69	0.005	0.56–0.58	0.948–0.950
	700	105–106	50–52	0.46–0.51	0.010–0.011	0.36	8.1–8.2	22.6	1.88	0.005	0.61–0.64	0.941–0.942
	700	105–106	44–46	0.75–0.87	0.017–0.019	0.43	10.1–10.3	23.7	1.97	0.004	0.67–0.72	0.937–0.938
	600	101–102	52–53	1.9–2.0	0.037–0.038	0.54	9.6–10.0	18.1	1.51	0.005	0.51–0.56	0.931–0.932
[(C ₆ H ₅) ₃ SiO] ₂ CrO ₂ /SiO ₂ /Al(C ₂ H ₅) ₂ OC ₂ H ₅ [Cr] = 0.27 мас. % [Al] = 0.43 мас. %	–	98–99	50–52	1.6–1.7	0.032–0.033	1.8	8.7–9.1	4.94	1.83	0.020	0.73–0.77	0.941–0.942

Примечание. Здесь и в табл. 2 $p_{общ} = 1.52–1.67$ МПа, [H₂] = 2–8 об. %; $p_{общ}$ и $T_{соп}$ – соответственно общее давление и температура процесса сополимеризации; T_{oa} – температура термоокислительной активации при приготовлении партий катализатора ОХК-5.

* Результаты для нереконструированного реактора (с воздушным теплообменником).

порядок ниже, чем ОХК на основе носителя SiO₂ [3]; в то же время по данным работы [23] увеличение содержания Al₂O₃ в составе катализатора CrO₃/SiO₂ · Al₂O₃ · NiO (содержащего по 0.5 мас. % Сг и Ni) с 1.9 до 5.7 мас. % приводит к увеличению активности катализатора в газофазной полимеризации этилена почти в 2 раза.

В табл. 1 представлены данные по полимеризационной эффективности разработанного катализатора ОХК-5 в промышленном газофазном синтезе ПЭНД в сопоставлении с аналогичными данными для традиционного нанесенного бистрифенилсилилхроматного катализатора. Как видно, катализатор ОХК-5 является высокоактивным – его средняя активность составляет 18–24 т ПЭНД/кг катализатора. Активность разработанного катализатора в 4–5 раз превышает в указанных условиях активность традиционного катализатора; во столько же раз меньше расходная норма катализатора ОХК-5 в производстве ПЭНД. Получаемый с ОХК-5 ПЭНД имеет низкую зольность.

Более высокая селективность катализатора ОХК-5 по отношению к бутену-1, сополимеризуемому с этиленом, обеспечивает также расход мономера в 2.5 раза меньше по сравнению с использованием традиционного катализатора при получении ПЭНД типа линейного ПЭ средней плотности (с плотностью порядка 0.94 г/см³), идущего на производство газовых труб. Из данных табл. 1 следует, что синтез такого полимера возможен при концентрации бутена-1 и его объемном отношении к этилену в 2–3 раза меньше, чем в случае традиционного катализатора (необходимо учитывать, что в промышленном процессе часть не вошедшего в сополимерную макроцепь бутена-1 теряется при технологических “продувках” полимерного порошка).

Важным преимуществом катализатора ОХК-5 по сравнению с другими промышленными катализаторами газофазного синтеза ПЭНД является возможность его регенерации в случае “отравления” путем проведения повторной термоокислительной и термовосстановительной активации. По сравнению с нанесенным бистрифенилсилил-

хроматным катализатором при приготовлении ОХК-5 отсутствуют также высокотоксичные соединения Cr^{6+} .

Высокая полимеризационная активность разработанного катализатора, например 23.7 т ПЭНД/кг кат ч (1.97 т ПЭНД/г Cr ч) при парциальном давлении этилена не выше 0.8 МПа (табл. 1), обуславливает значительное выделение теплоты полимеризации на зерне катализатора. Это требует при синтезе ПЭНД на катализаторе ОХК-5 обеспечения эффективного теплоотвода из зоны реакции, особенно при получении линейного ПЭ средней плотности, характеризующегося меньшей температурой плавления, но более высокой стойкостью к растрескиванию по сравнению с ПЭВП [24, 25].

Существуют патентные решения, например [26], согласно которым для уменьшения тепловыделения в газофазном реакторе и улучшения теплоотвода, а тем самым и уменьшения вероятности слипания полимерного порошка и образования нежелательных полимерных агломератов, в циркулирующую газовую смесь, поступающую в реактор под псевдоожижающей решеткой, подают значительные количества азота – вплоть до содержания его в реакторе в концентрации 60 об. %.

В этой связи отмечаем, что в реализованной технологии производства базового сополимерного ПЭНД с использованием высокоактивного катализатора ОХК-5 дополнительное количество азота (по сравнению с азотом, в потоке которого в реактор впрыскивается порошкообразный катализатор) подается не в циркуляционный контур, как в работе [26], а непрерывно отдельным потоком непосредственно в реактор выше псевдоожижающей решетки на уровне ввода катализатора [15] (рис. 1). Это простое техническое решение, наряду с использованием повышенных концентраций водорода (порядка 4–8 об. %) вместо обычных 1–2 об. % H_2 при газофазной (со)полимеризации этилена в промышленном реакторе на нанесенном бистрифенилсилилхроматном катализаторе [10], обеспечивает надежную непрерывную работу промышленного газофазного реактора в течение длительного времени без образования полимерных агломератов.

Возможно, несмотря на быстрое прохождение диффузии в газовых средах, в рассматриваемом случае имеет место понижение локальной кон-

центрации сомономеров дополнительно подаваемым азотом именно в месте ввода высокоактивного катализатора – месте начала роста полимерных частиц, что уменьшает вероятность их перегрева. Это тем более важно, что катализатор ОХК-5 изначально содержит в своих активных центрах хром в степени окисления 2^+ , т.е. в “полимеризационно активной” форме, не требующей, как в случае обычных ОХК состава $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$, восстановления этиленом или другими компонентами полимеризационной системы, что предопределяет наличие индукционного периода (со)полимеризации, который может составлять до нескольких десятков минут в зависимости от температуры процесса [19, 21]. При испытании разработанного катализатора в периодическом режиме в газофазной полимеризации этилена или сополимеризации его с бутеном-1 в лабораторном реакторе нами не было зарегистрировано индукционного периода процесса, хотя бы продолжительностью несколько секунд.

Водород, используемый в обсуждаемом полимеризационном процессе мало эффективен как агент ограничения роста полимерной цепи (такую роль он выполняет, например, при использовании нанесенного хромоценового катализатора [8]), что согласуется с известными данными для нанесенных ОХК другого состава [19] и нанесенного бистрифенилсилилхроматного катализатора [6, 10]. По нашему мнению, водород, как газ, обладающий значительно более высокой теплопроводностью (почти на порядок), чем этилен и азот, особенно эффективен для снятия тепла (со)полимеризации внутри катализаторных зерен и растущих полимерных частиц, где нет турбулентных газовых потоков, как у их поверхности.

Используемые приемы, помимо исключения агломератообразования, повышают вероятность изотермического функционирования высокоактивного катализатора, а следовательно, стабильность его каталитических свойств и свойств синтезируемого под его действием полимера.

Некоторые показатели и молекулярные характеристики базового линейного ПЭ средней плотности (типа ПЭ 80), получаемого на катализаторе ОХК-5 и нанесенном бистрифенилсилилхроматном катализаторе, представлены в табл. 2. Видно, что линейный ПЭ средней плотности, синтезируемый на разработанном ОХК, обладает до-

Таблица 2. Показатели и молекулярные характеристики базового линейного ПЭ средней плотности, получаемого в промышленном газофазном процессе на нанесенных хромовых катализаторах

Состав катализатора		ρ , г/см ³	ПТР _{21,6} , г/10 мин	ПТР ₅ , г/10 мин	ПТР _{2,16} , г/10 мин	ПТР _{21,6} /ПТР _{2,16}	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	[C ₄ H ₈], мол. %	C=C 1000 С
[F], мас. %	[Al], мас. %										
CrO/SiO ₂ (F) · Al ₂ O ₃ *											
0.7	2.3	0.937	10.9	0.69	0.17	64.1	226.3	18.2	12.4	1.3	0.34
0.3	1.2	0.937	11.8	0.84	0.16	73.7	217.6	14.7	14.8	1.3	0.35
[(C ₆ H ₅) ₃ SiO] ₂ CrO ₂ /SiO ₂ /Al(C ₂ H ₅) ₂ OC ₂ H ₅ **											
–	–	0.941	13.6	0.76	0.15	90.7	200.8	10.1	19.9	1.1	0.83

* $T_{\text{оа}} = 700^\circ\text{C}$, [Cr] = 1.2 мас. %.

** [Cr] = 0.27 мас. %, [Al] = 0.43 мас. %.

статочном широком ММР (отношение M_w/M_n составляет 12–15), характеризующим принадлежность его к экструзионному (по эффективному методу переработки в изделия) типу ПЭНД. В то же время ширина ММР этого полимера несколько меньше, чем у аналогичного полимера, получаемого на нанесенном бистрифенилсилилхроматном катализаторе; значения ширины ММР полимеров, определенные методом высокотемпературной ГПХ, в обоих случаях согласуются со значениями отношения ПТР_{21,6}/ПТР_{2,16} – косвенной характеристики ширины ММР полиэтилена низкого давления [10].

Следует отметить значительно меньшее содержание (в 2 раза) двойных связей (фактора старения полимера при эксплуатации) в макроцепях полимера, получаемого на катализаторе ОХК-5, чем на традиционном промышленном катализаторе (табл. 2); почти 90% от общего числа двойных связей в обоих случаях являются винильными.

Регулирование средней ММ (и ПТР) при синтезе ПЭНД на катализаторе ОХК-5 осуществляется изменением температуры (со)полимеризации этилена, концентрации α -олефинового сомономера и, в меньшей степени, температуры термоокислительной активации при приготовлении катализатора (в пределах 600–800°C). Кроме этого, некоторое повышение ПТР полимера и расширение его ММР возможно, как видно из табл. 2, при снижении содержания в катализаторе фтора и алюминия (оксида алюминия). В технологии производства ПЭНД трубного назначения

этот прием используется для улучшения перерабатываемости полимера без ухудшения его трубных характеристик. Активность катализатора ОХК-5 при указанном снижении в нем концентраций F и Al (соответственно с 0.7 до 0.3 мас. % и с 2.3 до 1.2 мас. %) несколько уменьшается, но продолжает оставаться высокой – зольность базового полимера находится на уровне 0.006 мас. %.

Ниже представлены некоторые характеристики свойств коммерческого продукта, а именно одной из партий термо- и светостабилизированного (согласно работе [12]) газотрубного ПЭНД марки ПЭ 80Б-275 на основе линейного ПЭ средней плотности типа ПЭ 80, получаемого с использованием катализатора ОХК-5: $\rho = 0.946$ г/см³, ПТР_{21,6} и ПТР₅ составляют 7.0 и 0.37 г/10 мин, $\sigma_t = 19.0$ МПа, $\sigma_p = 31.4$ МПа, $\epsilon_p = 810\%$, стойкость к быстрому распространению трещин трубных образцов P_c не менее 0.178 (требование ГОСТ Р 50838 (ISO 4437) и $P_c > 1.0$ МПа (фактически). Видно, что помимо хороших показателей физико-механических свойств ПЭ-материал, полученный с катализатором ОХК-5, обладает высокой стойкостью к быстрому распространению трещин в изготовленных из него трубах – соответствующий показатель как минимум в несколько раз превышает требование указанного в таблице отечественного стандарта “Трубы из полиэтилена для газопроводов”. Газовые трубы, изготовленные из ПЭНД той же марки, полученного с использованием традиционного нанесенного бистрифенилсилилхроматного катализатора, характеризуются зна-

чительно меньшей стойкостью к быстрому распространению трещин – на нижнем пределе требования стандарта.

Выявленная повышенная стойкость к трещинообразованию ПЭНД, синтезируемого на катализаторе ОХК-5, обусловлена особенностями его молекулярной структуры, в частности существенно более высокими значениями M_n при близких M_w по сравнению с ПЭНД, который образуется под действием традиционного катализатора (табл. 2). В работе [27] на основании исследования стойкости ПЭ-образцов с надрезами в условиях ударного нагружения (экспериментальным методом, сопоставимым, согласно работе [25], с применяющимся в промышленной практике, в том числе в нашей работе, методом определения стойкости ПЭ-труб к быстрому распространению трещин) показано, что адекватное стойкости к быстрому распространению трещин сопротивление удару образцов резко возрастает с увеличением M_n полимера и сужением его ММР.

Возможно, меньшая гетерогенность активных центров катализатора ОХК-5 по их типам (и реакционной способности) по сравнению с активными центрами нанесенного силилхроматного катализатора, о чем косвенно свидетельствуют данные по ММР полиэтилена низкого давления, обеспечивает более однородное распределение проходных макромолекул (несущих нагрузку) в синтезируемом ПЭНД и более равномерное распределение короткоцепных сомономерных ответвлений по макроцепям, особенно наиболее длинным, что, согласно представлениям [24, 25], также предопределяет повышение трещиностойкости ПЭНД.

Рассмотренные в настоящей работе результаты по влиянию химической модификации силикагелевого носителя на эффективность нанесенного оксиднохромового катализатора (со)полимеризации этилена являются в известной степени продолжением и развитием начатых в 1970 г. совместных с Николаем Михайловичем Чирковым наших работ, в которых было установлено влияние химической природы носителя на свойства нанесенных металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов, их эффективность [28], концентрацию и реакционную способность активных центров [29–31], в том числе на молеку-

лярную структуру и молекулярно-массовые характеристики ПЭНД [32].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hogan J.P. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 9. P. 2637.
2. Fang Y., Ziu B., Hasebe K., Terano M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 19. P. 4632.
3. Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. // Catalysis Today. 1999. V. 51. № 2. P. 215.
4. Choi K.Y., Tang S., Yoon W.J. // Macromol. Theory and Simulations. 2004. V. 13. № 2. P. 169.
5. Пат. 3324095 США. 1965 // РЖХим. 1968. 18С191П.
6. Carrick W.L., Turbett R.J., Karol F.J., Karapinka G.L., Fox A.S., Johnson R.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 9. P. 2609.
7. Пат. 3709853 США. 1971 // РЖХим. 1973. 22С279П.
8. Karol F.J., Karapinka G.L., Wu C., Dow A.W., Johnson R.N., Carrick W.L. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 9. P. 2621.
9. Баулин А.А., Черных А.И., Резникова О.Н., Станоткин А.М. // Пласт. массы. 1985. № 3. С. 6.
10. Баулин А.А., Черных А.И., Славина Л.Г., Абдулхакова Н.Н., Иванов Л.А., Габутдинов М.С. // Пласт. массы. 1985. № 8. С. 7.
11. Гвоздев И. // Полимергаз. 1997. № 3. С. 11.
12. Удовенко В.Е., Баулин А.А., Бисеров В.Т., Габутдинов М.С., Гвоздев И.В., Коврига В.В., Нечаев А.С., Терентьева Р.П., Михердова Н.Г., Смигирева Е.Е. // Полимергаз. 1999. № 1. С. 16.
13. Баулин А.А., Кудряшов В.Н., Поташкин А.Ф., Бобров Б.Н. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Граница, 2007. Т. 3. С. 45.
14. Баулин А.А., Кудряшов В.Н., Поташкин А.Ф., Сугоняко В.Г., Бобров Б.Н., Акланов В.А. Пат. 2289591 Россия // Б.И. 2006. № 35. С. 259.
15. Баулин А.А., Кудряшов В.Н., Баулин А.А., Щербакова Г.И., Габутдинов М.С., Поташкин А.Ф., Черевин В.Ф., Шереметьев В.М., Медведева Ч.Б., Нигаматзянов Р.Т., Хасанишин Р.А., Вахбрейт А.З., Акланов В.А., Бобров Б.Н. Пат. 2255093 Россия // Б.И. 2005. № 18. С. 666.
16. Mc Daniel M.P. // J. Catal. 1982. V. 76. № 1. P. 37.
17. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 153.

18. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991.
19. Mc Daniel M.P. // Adv. Catal. 1985. V. 33. P. 47.
20. Пат. 4011382 США. 1977 // РЖХим. 1978. 1С250П.
21. Groppo E., Lamberti C., Bordiga S., Spoto G., Zecchina A. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 115.
22. Корнеев Н.Н., Говоров Н.Н., Томашевский М.В. Аллюминийорганические соединения. Обзорн. инф. Сер. "Элементорганические соединения и их применение". М.: НИИТЭХим, 1988. С. 20.
23. Черных А.И. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1989.
24. Trankner T., Hedengvist M., Gedde U.W. // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. № 16. P. 2069.
25. Stephene V., Daoust D., Debras G., Dupire M., Legras R., Michel J. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 4. P. 916.
26. Хаваши Л., Лаланн-Мань К. Пат. 2100374 Россия // Б.И. 1997. № 36. С. 290.
27. Fleißner M. // Angew. Makromol. Chem. 1982. V. 105. № 1. S. 167.
28. Баулин А.А., Семенова А.С., Стефанович Л.Г., Чирков Н.М., Стафеев А.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2688.
29. Баулин А.А., Соколов В.Н., Семенова А.С., Чирков Н.М., Шалаева Л.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
30. Баулин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1315.
31. Баулин А.А., Иванчев С.С., Родионов А.Г., Крейцер Т.В., Гольденберг А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 7. С. 1486.
32. Баулин А.А., Шалаева Л.Ф., Иванчев С.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 7. С. 413.

Synthesis of LDPE by Gas-Phase Copolymerization of Ethylene with 1-Butene: A Highly Efficient Chromium Oxide Supported Catalyst

A. A. Baulin^a, V. N. Kudryashov^b, and B. N. Bobrov^b

^a OAO Plastpolimer,
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195197 Russia

^b Kazan OAO Organicheskii Sintez,
Belomorskaya ul. 101, Kazan, 420051 Russia
e-mail: polymer@mv4226.spb.edu

Abstract—A modified chromium oxide supported catalyst has been developed and applied in industry for the manufacture of LDPE via the gas-phase (co)polymerization of ethylene. The catalyst contains surface chromium oxide in the oxidation number Cr²⁺, two modifiers (aluminum oxide and fluorine surface compounds), and silicon dioxide as a support. The activity of the new chromium oxide catalyst in the gas-phase copolymerization of ethylene with 1-butene is higher by a factor of 4–5 than that of the traditional commercial catalytic system based on the supported bis(triphenylsilylchromate) catalyst. An increased reactivity of 1-butene in its copolymerization with ethylene in the presence of the chromium oxide catalyst makes it possible to reduce the consumption of 1-butene in the synthesis of a linear medium-density PE (0.937–0.938 g/cm³). Gas pipes made of PE prepared with the new catalyst are characterized by improved resistance to crack propagation.

УДК 541(64+128)

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

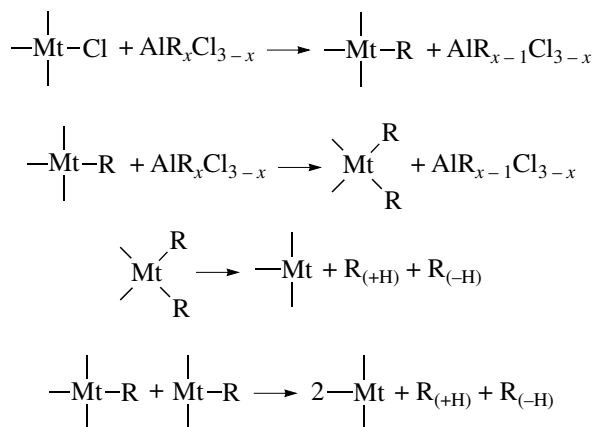
© 2008 г. А. Д. Помогайло

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Анализируется современное состояние исследований по созданию металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов, иммобилизованных на полимерных носителях. Рассмотрены типы полимеров, используемые для связывания соединений переходных металлов и алюминийорганических компонентов, топохимия их распределения и превращения в ходе катализируемой реакции. Полимер-иммобилизованные биметаллические катализаторы – перспективное направление в катализе полимеризационных процессов, в котором главная роль макролиганда сводится к объединению активных центров разного типа. Показано, что в металлоценовых и постметаллоценовых катализаторах сохраняются те же конструкционные принципы иммобилизации, что и для металлокомплексных катализаторов первого поколения. Обсуждается возможность выделения и исследования активных интермедиатов, предоставляемая полимерным носителем, и влияние иммобилизации на молекулярный дизайн полимерных систем.

ВВЕДЕНИЕ

К многочисленным научным предвидениям Николая Михайловича Чиркова следует отнести и замысел создания металлокомплексов, закрепленных на полимерных носителях. Эта простая и многообещающая идея вытекала из фундаментальных исследований кинетики и механизма полимеризации α -олефиновых мономеров под действием металлоорганических катализаторов, выполненных его школой. Напомним [1], что полимеризационный процесс в таких системах сопровождается быстрым и необратимым восстановлением соединения переходного металла, приводящим к резкому падению скорости полимеризации во времени. Чаще всего причиной этого является моно- и бимолекулярная дезактивация активных центров, включающая реакции вторичного алкилирования, диспропорционирования алкильных групп в координационной сфере переходного металла или диспропорционирования алкильных радикалов двух реакционных центров:



Предотвращение подобных трансформаций в гомогенных и псевдогомогенных каталитических системах могло бы привести к повышению их эффективности. Одной из возможностей увеличения эффективности металлокомплексных катализаторов такого типа в полимеризации олефинов является иммобилизация активных центров на носителях.

Отметим, что подобные процессы часто протекают и в ферментативном катализе. Проблема их пространственного разделения и предотвращения решена иммобилизацией на твердых носителях [2]. Неорганические матрицы сравнительно давно и успешно применяются и в металлокомплексном катализе полимеризационных процес-

E-mail: adpomog@icp.ac.ru (Помогайло Анатолий Дмитриевич).

сов [3]. Это привело не только к созданию новых типов каталитических систем, но и к развитию самостоятельного научного направления – так называемого полимеризационного наполнения [4]. Новый этап исследований (с начала 70-х годов XX века) ознаменовался широким использованием в качестве носителей макролигандов не только для катализаторов полимеризации, но и для катализаторов гидрогенизационных, окислительных процессов, активации малых стабильных молекул и т.д. [5, 6].

В настоящей статье нами сделана попытка представить развитие исследований в этой области, уделяя основное внимание последним достижениям.

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Первоначально для иммобилизации металлокомплексов использовались карбо- и гетероцепные полимеры, имеющие функциональные группы – гидроксильные, карбоксильные, амино- или фосфорсодержащие. Их получали как методом полимеризации или сополимеризации соответствующих мономеров, содержащих функциональные группы, так и введением последних методами полимераналогичных превращений в уже готовые полимерные носители – гранулированные, сшитые оптимальным количеством кросс-агента, с определенной плотностью, обеспечивающей достаточные проницаемость и механическую прочность гранул носителя [7]. При этом макромолекулярные металлокомплексы могут быть приготовлены с использованием порошков, пленок, волокнистых материалов (полиацетатное, полиамидное волокна, хлопок, вискоза). Такой гетерогенизацией гомогенных и псевдогомогенных систем действительно удалось повысить их активность, но лишь в 3–5 раз (рис. 1) (вероятно, из-за своеобразного “окклюзионного” эффекта – микрокапсулирования значительной части активных центров в объеме полимера-носителя для полимеризуемого мономера создается дополнительный диффузионный барьер).

Другой метод – создание гель-иммобилизованных систем ставит своей целью продуктивное использование всего объема полимера с закрепленными в нем активными центрами [8]. Это достигается связыванием компонентов катализатора с

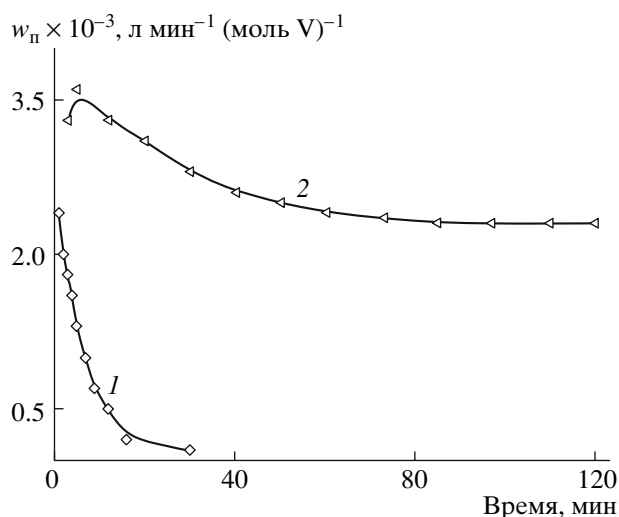


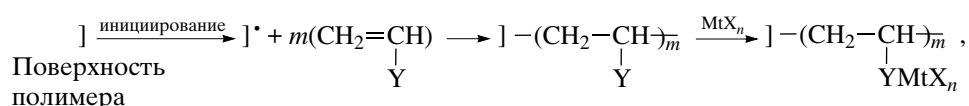
Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена с системами $VCl_4-(i-Bu)_2AlCl$ (1) и VCl_4 -гидролизированный сополимер стирола с винилацетатом– $(i-Bu)_2AlCl$ (2). $c_{C_2H_4} = 0.04$ моль/л, 313 К, бензол, Al : V = 50.

полимером, представляющим собой в рабочем состоянии набухающий “мозаичный” гель. Он не растворим в реакционной среде, однако проницаем для растворителя и компонентов каталитической системы. Их основу составляют каучуки (этиленпропиленовые, тройные сополимеры этилена, пропилена и несопряженного диена), к которым радикальными методами привиты функциональные мономеры (в оптимальных вариантах винилпиридины). Окончательная стадия конструирования таких носителей – сшивание каучуковой основы с образованием трехмерных сеток, предотвращающих диспергирование катализатора в реакционной среде. Однако при полимеризации этилена с гель-иммобилизованными системами для элементарных стадий роста цепи в геле появляются внутридиффузионные ограничения – модуль Тиле (отношение характеристического времени диффузии к характеристическому времени реакции) $\alpha \gg 1$. Это обусловлено “сверхравновесным” набуханием сшитых частиц катализатора за счет накопления образующегося полимера внутри заранее полученной трехмерной сетки полимерного носителя [9].

Для создания высокоэффективных систем (например, обладающих активностью, превышающей производительность промышленных катализаторов полимеризации этилена в 50–250 раз) необходимо было разработать принципиально

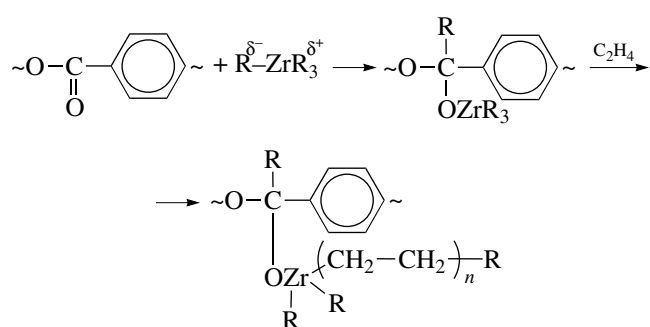
другие подходы к синтезу полимерных носителей и катализаторов на их основе. Поскольку топохию закрепленного катализатора определяет характер распределения функциональных групп полимера, для таких целей удобным оказался метод, основанный на вынесении реакционных центров (функциональных групп, донорных центров, хелатных узлов) лишь на поверхность полимерного носителя путем газофазной прививочной полимеризации соответствующих мономеров [10]. Об-

щая схема получения носителей такого типа может быть сведена к следующему. Порошкообразный полимер-подложка с размером частиц 10–100 мкм (ПЭ, ПП, сополимер этилена с пропиленом и другие) подвергается механическому, химическому или радиационно-химическому воздействию в присутствии прививаемого функционального мономера с последующей его прививкой на образовавшихся активных центрах:



где Y = –OH, –NHR, –CH₂NH₂, –SR, –OCOCH₃, –COOH, –C≡N, >P–O–, –PR₂ и т.д.

Специальными исследованиями [11] показано, что оптимальным носителем является ПЭ с привитым функциональным покровом из полидиаллиламина, содержание привитых фрагментов в котором 0.5–5.7 мас. %, а толщина рыхлого привитого слоя 10–30 нм. Компоненты катализатора – соединение переходного металла либо алюминийорганическое соединение – проникают на глубину до 10 монослоев прививаемого мономера [12]. Интересно, что при связывании с полимером (на примере волокон ПЭТФ) однокомпонентных катализаторов полимеризации этилена титан- и цирконийорганических соединений по типу



глубина их проникновения оценивается в 20 монослоев [13]. Как видно из рис. 2, при такой гетерогенизации гомогенной каталитической системы Ti(OBu)₄/AlR₂Cl достигается повышение ее активности в 100–150 раз. Значительно (до 11 кДж/моль) снижается эффективная (рассчитанная по начальным участкам кинетических кривых) энергия активации полимеризации по

сравнению с гомогенной (58 кДж/моль). Вероятно, при иммобилизации громоздкого Ti(OBu)₄ на макромолекулах реализуются наиболее благоприятные структуры активных центров, в которых энергетический барьер реакции внедрения мал. Одной из причин этого может быть структурное соответствие или согласованная подстройка каталитической матрицы и субстрата подобно тому, как это имеет место в биологических процессах [2]. Многочисленные исследования показали, что в иммобилизованных системах медленнее формируются активные центры, но наряду с этим замедляется и развитие дезактивационных процессов [6]. Другими словами, дезактивация активных центров лимитируется реакциями их образования, и поверхность полимерного носителя вместе с привитым функциональным покровом является стабилизирующим фактором, разделяя их на достаточно большие расстояния и предотвращая их дезактивацию. Размер активного центра, определяемый основанием одной спиральной цепочки, оценивается в 0.4 нм² [1]. Максимальная активность каталитической системы VO(OC₂H₅)₃/Al(C₂H₅)₂Cl в полимеризации этилена наблюдается при содержании ванадия 1.2 × 10¹⁵ атомов/см² (12 атомов/нм²), включая возможность их проникновения в глубину привитого слоя.

Как и для других гетерогенных катализаторов, имеет место экстремальная зависимость активности металлокомплексных систем от поверхностной плотности (концентрации) закрепленных металлокомплексов, которые существуют как в виде изолированных комплексов, так и кластеров [14]. С повышением концентрации MtX_n соотношение между

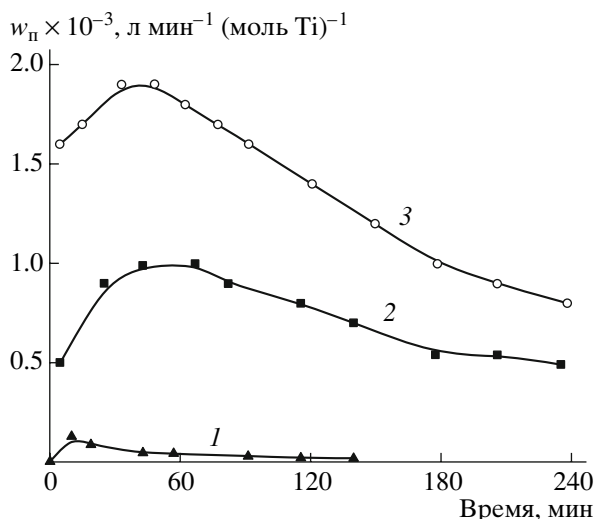


Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена с гетерогенизированными системами на основе $Ti(OBu)_4-AlEt_2Cl$. Полимерные носители: 1 – система без носителя, 2 – ПЭ с привитым полиаллил-амином, 3 – ПЭ с привитым полиаллиловым спиртом. Толуол, $p_{C_2H_4} = 1$ МПа, 343 К, Al : Ti = 100.

этими формами изменяется. Не исключено, что активные центры в иммобилизованных системах формируются из изолированных ионов переходного металла, стабилизированных кластерными образованиями. Оценить долю таких прекурсоров трудно, поскольку их число изменяется в ходе каталитического процесса.

Константы скорости реакции роста цепи для сопоставляемых систем практически одинаковы (например, при полимеризации этилена коллоидно-дисперсной системой $VCl_4/Al(C_2H_5)_2Cl$ при 333 К расчетная $K_p = 41 \times 10^3$ л/моль с; для систем, иммобилизованных на различных полимерных носителях, константа скорости реакции роста цепи изменяется от 28×10^{-3} до 48×10^{-3} л/моль с). Из этого факта следует, что в катализе иммобилизованными системами резко уменьшается предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости реакции. Наблюдаемый компенсационный эффект (с учетом концентраций центров роста n_p и средних эффективных значений энергии активации) свидетельствует о том, что в реакциях активных центров затрагиваются многие близлежащие фрагменты макролигандов. Это подтверждено экспериментально при изучении температурного поведения таких систем в полимеризации этилена. В определенном температурном интервале – до температур стеклования

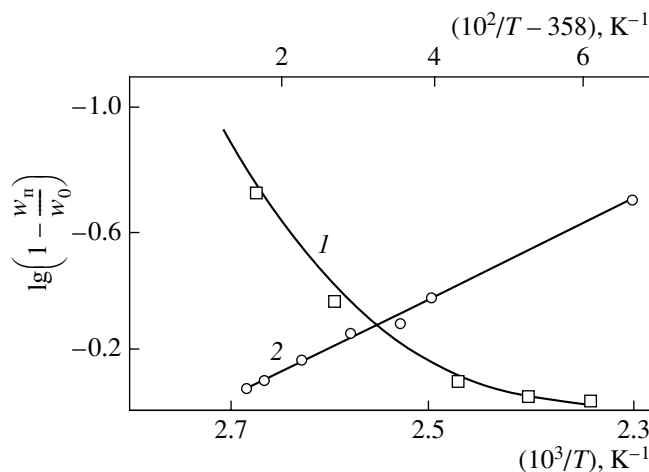


Рис. 3. Выполнение зависимостей для функций $\lg(1 - w_p/w_0)$ от $1/T$ (1) и $1/(T - 358)$ (2).

(или размягчения) полимерного носителя ПЭ, содержащего привитой поли-4-винилпиридин (303–360 К), скорость полимеризации увеличивается в соответствии с законом Аррениуса. Эффективная энергия активации составляет обычную для анионо-координационной полимеризации величину 16 кДж/моль [15]. В то же время в области температур 360–423 К, при которых сегменты цепи носителя (и привитые лигандные фрагменты с закрепленными на них активными центрами) обладают достаточно большой подвижностью и определяющей является релаксация, относящаяся к переориентации всей макромолекулы полимерного лиганда, температурный коэффициент полимеризации становится отрицательным (–130 кДж/моль). Если полагать, что это связано исключительно с необратимой дезактивацией активных центров (w_d – ее суммарная удельная скорость, учитывающая все возможные направления дезактивации системы), то уменьшение скорости полимеризации w_p может быть выражено уравнением

$$w_d \Delta t = 1 - w_p/w_0,$$

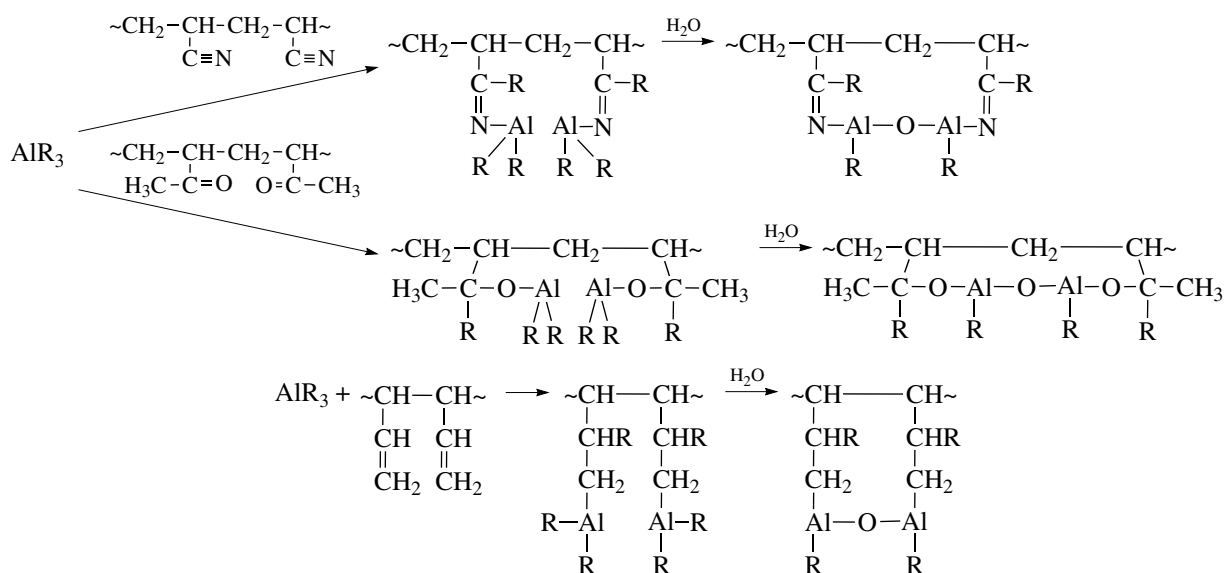
где w_0 – гипотетическая скорость полимеризации в отсутствие дезактивации катализатора.

Действительно, как видно из рис. 3, кривая 1 соответствует часто наблюдаемой зависимости для релаксации сегментального движения: E_a резко возрастает при приближении к температуре размораживания подвижности. Тогда температурная зависимость скорости релаксации должна спрямляться в координатах, учитывающих темпе-

ратуру, при которой размораживается подвижность привитых фрагментов поли-4-винилпиридина (360 К). В таких случаях повышается роль дезактивационных процессов: $\lg w_d - (1/\Delta T)$, где $\Delta T = T - 360$, что сопровождается заметным падением скорости полимеризации. Это соответствует экспериментальным результатам (рис. 3, кривая 2).

При создании эффективных катализаторов в качестве важнейшего фактора, влияющего на стабильность и активность макрокомплексов в процессе полимеризации олефинов, следует учитывать возможность ограничения поступательной подвижности активных центров, связанных с фрагментами цепи полимерного носителя.

Важно, что рассматриваемый подход может быть использован и для присоединения второго компонента металлокомплексных катализаторов – алюминийорганического соединения. Одним из первых исследований в данном направлении является изучение комплексообразования диэтилалюминийхлорида с ПЭГ [16]. В случае полимеров с привитым функциональным покровом, включающим функциональные группы $>C=O$, группы $>C=O$, $-C\equiv N$, $>C=N-$, $C=C$, на поверхности полимера после контролируемого гидролиза могут быть созданы алюмооксидный покров или элементы структуры неорганических носителей, например, по схемам



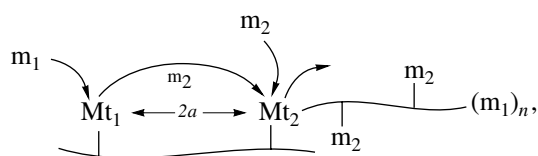
Как будет показано ниже, такие приемы используют и для иммобилизации на полимерных носителях цирконоценовых катализаторов.

ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Существует много задач, для решения которых необходимо связывание с полимером ионов двух различных металлов. Одна из них – получение так называемых титан- или ванадий-магниевого катализаторов полимеризации олефинов. Стандартный путь их синтеза – восстано-

вление солей переходных металлов с помощью магнийорганических соединений – реактивов Гриньяра, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ и других. Сравнительно часто исходные компоненты либо формирующиеся биметаллические частицы закрепляют на кремнеземах. В применении к полимерным носителям такое восстановление может осуществляться по различным вариантам [17–19]: связывание магниевого компонента с полимером и последующим “наслаиванием” соединения переходного металла, его восстановление соединением магния, а затем взаимодействие образующегося продукта с

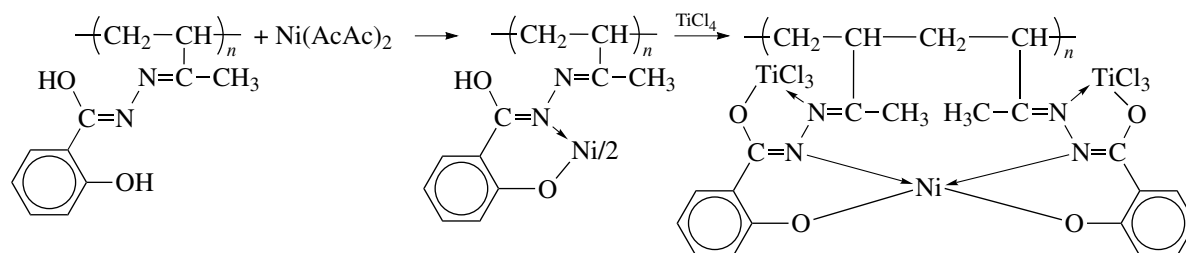
ние имеют согласованные реакции, в которых продукт, производимый на одном металлоцентре, служит субстратом для другого. Типичный пример – получение линейного ПЭНП сополимеризацией этилена с α -бутеном, формирующимся *in situ*. Обычное решение этой проблемы основано на введении в ПЭ-цепь короткоцепочечных разветвлений путем каталитической сополимеризации этилена с α -олефинами C_3 – C_{10} . Сущность “эстафетной” сополимеризации заключается в использовании бифункциональных катализаторов, в которых в пределах одного макролиганда локализованы активные центры, димеризующие этилен (например, ионы никеля) и сополимеризующие образовавшийся бутен с этиленом (Ti- или V-центры) [22, 23]:



где a – половина расстояния между Mt_1 и Mt_2 .

Как видно, исходный мономер m_1 на активном центре Mt_1 превращается в мономер m_2 в результате простых реакций ди-, три-, олигомеризации, изомеризации, а на активном центре Mt_2 мономер m_1 сополимеризуется с m_2 . Микрочайка, содер-

жащая активные центры двух типов, имеет размеры порядка половины среднего расстояния между центрами $-Mt_1 \dots Mt_2-$ бифункционального катализатора, и это расстояние может регулироваться на стадии синтеза. Пространственное расположение каталитических центров различной природы определяет протяженность путей переноса реагентов между ними, диффузионные ограничения и существование самого эффекта бифункционального катализа [24]. По некоторым данным [25] размер области монофункционального действия составляет $\sim 12 \text{ \AA}$. Контролируемое распределение локализованных каталитических центров в составе гетерокомплекса увеличивает вероятность одновременного воздействия на молекулу субстрата каталитических центров различных типов, что позволяет перейти от многостадийного механизма превращения субстрата к согласованному (эстафетному), образуя своеобразный конвейер. С этой целью поверхность полимерного носителя методами полимераналогичных превращений модифицируют лигандами, селективно связывающими металлы в хелатные узлы (типа полиоснований Шиффа). Так, поли[моноацетилацетонато(гидразидосалицилиден)никель], привитой на ПЭ, является лигандом для $TiCl_4$ или VCl_4 и формирует строго фиксированные биметаллические макрокомплексы [26]:



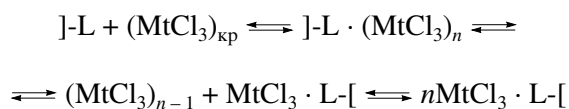
(Ni/2 – эквивалент никеля).

Как показывает анализ, атомное отношение между такими иммобилизованными металлами близко к 1 : 1. Действительно, данный подход позволяет получать сополимеры этилена с бутеном, обогащенные звеньями последнего (содержащие до 90 этильных ответвлений на 1000 углеродных атомов – 90 $C_2H_5/1000 C$) по сравнению с бифунк-

циональными катализаторами со статистическим расположением металлов (до 40 $C_2H_5/1000 C$). Вероятно, этот метод имел бы и практическое значение, если бы удалось преодолеть синтетические трудности и создать удобную технологию приготовления соответствующих катализаторов [27], для чего потребуются дополнительные усилия.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

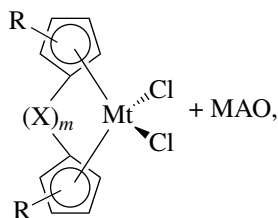
Многообещающим представляется подход модификации стандартных катализаторов стереоспецифической полимеризации этилена, заключающийся в создании субмикрористаллов $TiCl_3$ или VCl_3 на полимерном носителе. Возможны разные варианты осаждения и соосаждения $MtCl_3$ на полимеры, восстановление хемосорбированного $MtCl_4$ на полимер, различные пути совместного размола и диспергирования кристаллов $MtCl_3$ с сохранением их кристаллографической структуры (например, $\delta-TiCl_3$) [28]. Совместное дробление полимеров с привитым функциональным покровом протекает по двум направлениям – одновременно с уменьшением размера кристаллитов $TiCl_3$ вплоть до 50 \AA в направлении вдоль оси z (003) происходит химическое взаимодействие функциональных групп полимера с кристаллитами, сопровождающееся их полным исчезновением:



Активность и стереоспецифичность $TiCl_3$, подвергнутого такой процедуре, изменяются. При полном разрушении кристаллической структуры активность увеличивается в 5–6 раз, а стереоспецифичность уменьшается на 15–20% [29].

ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Первые сообщения о таких катализаторах появились достаточно давно [30]. Металлоценовый катализатор представляет собой систему



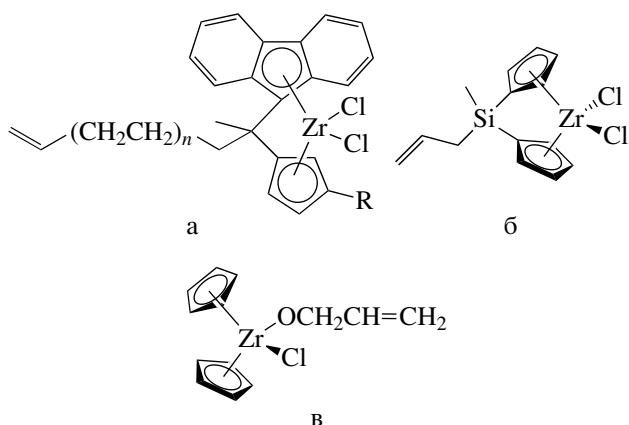
где $Mt = Ti, Zr, Hf$; X – соединительный мостик, включающий 1–3 атома углерода или атом кремния в основной цепи; R – углеводородный заместитель в конденсированной системе из инде-

нильных, флуоренильных колец и их производных; MAO – метилалюмоксан. Такие каталитические системы обладают чрезвычайно высокой активностью. Достаточно упомянуть бис(флуоренильный) комплекс циркония $Zr(C_{13}H_4C_{13}H_8)_2Cl_2/MAO$. Производительность процесса полимеризации этилена при его использовании составляет 300 т ПЭ/г Zr ч. Эти же системы позволяют осуществлять контроль за образованием стереоспецифического полимера (например, ПП) и за формированием коротко- и длинноцепочечных разветвлений в цепи в процессах сополимеризации олефинов, генерировать стереоблок-сополимеры (при использовании осциллирующих катализаторов) из одного мономера и т.п. Сразу после открытия гомогенных металлоценовых систем начались поиски путей их иммобилизации [31, 32]). Ставилась задача – при сохранении высокой активности и стереоспецифичности катализатора улучшить технологические свойства этих систем для промышленного их использования: в частности, заменить обычно применяемые ароматические растворители алифатическими, расширить область рабочих температур в сторону их повышения, отрегулировать морфологию, размер частиц и насыпную плотность образующегося полимера для осуществления синтеза полиолефинов как в суспензионном, так и газофазном режиме.

Пути иммобилизации металлоценовых катализаторов на полимерных носителях по существу остались теми же, что и для традиционных катализаторов Циглера–Натта. Они сводились к описанным выше приемам. Наибольшее распространение получил подход, основанный на обработке поверхности полимерного носителя MAO с последующим связыванием такой модифицированной поверхности цирконий- или гафнийсодержащим компонентом. В качестве полимерных носителей для этого был использован шитый дивинилбензолом ПС [31] или поли(стирол-со-4-винилпиридин) [32]. Также в качестве носителя применяют ПЭ, в том числе и ПЭ, модифицированный поверхностным привитым слоем. Поверхность макролиганда предварительно активируют MAO или AlR_3 , а затем с таким модифицированным носителем связывают соединение циркония. Катализатор, полученный обработкой поверхности полимера $Al(i-Bu)_3$, обладает более высокой активностью, чем активированный

МАО [33]. Важно отметить, что проявляя высокую активность, эти иммобилизованные катализаторы сохраняют стереорегулирующие свойства, приводят к образованию полимеров с узким ММР, позволяют использовать в процессе сополимеризации высшие α -олефины (чаще всего гексен, октен) и дают возможность при высокой активности катализатора получать сополимеры со статистическим распределением α -олефиновых звеньев в цепи.

Представляют интерес и различные варианты сополимеризации металлосодержащих мономеров с этиленом как возможный путь конструирования гетерогенизированных металлоценовых катализаторов. Так, самоиммобилизация флуоренилидендихлоридных комплексов циркония с ω -алкенильным заместителем в C_2 -мостике или ω -алкенильным заместителем в положении 3 инденильного лиганда



осуществляется (после их активации МАО) путем сополимеризации с полимеризуемым этиленом – за счет включения цирконоценового (а) комплекса как сомономера в растущую ПЭ-цепь [34, 35]. Другими словами, гомогенный в начале процесса металлоценовый катализатор продолжает полимеризацию уже как гетерогенизированный. Другой подход (б) основан на сополимеризации анса-цирконоцена, включающего кремневый мостик [36], или аллилоксицирконоцендихлорида (в) [37] со стиролом как путь получения полимер-иммобилизованных катализаторов. Вообще говоря, подобные подходы сродни полимеризации и сополимеризации металлосодержащих мономеров, детально проанализированных в монографии [38]. Первыми представителями таких каталитических систем были $MtX_n \cdot D/AlR_2Cl$ (MtX_n – $TiCl_4$, VCl_4 , $VOCl_3$ и т.д., D – 2-винилпиридин, 4-винил-

пиридин [39], акрилонитрил [40], метилметакрилат [41] и другие).

К сожалению, детальные кинетические исследования полимеризационных процессов под действием иммобилизованных цирконоценов и их сопоставление с гомогенными системами еще не проведены. Нет ясности в понимании природы и концентрации их активных форм. Отсутствуют сведения и о попытках связывания с полимерными носителями постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов – комплексов Ni^{2+} , Ti^{4+} , Pd^{2+} , включающих стерически затрудненные α -дииминовые лиганды [42], а также комплексов Fe^{2+} и Co^{2+} с 2,6-ди(имино)пиридинами [43]. Однако недавно по этому поводу появилось первое сообщение (самоиммобилизация салицилальди(иминато)фенил никеля(II) с аллильным заместителем) [44].

Кроме того, цирконоценовые катализаторы на полимерных носителях были использованы для полимеризации виниловых мономеров, в частности стирола. Полимерными носителями служат сополимер стирола с акриламидом, омыленный сополимер стирола с винилацетатом, содержащий разное количество (от 3 до 19 мол. %) гидроксильных групп [45]. На таких носителях могут быть сформированы фрагменты ценового окружения (например, циклопентаденильного) с последующим достраиванием титан- или цирконийсодержащим комплексом и активацией МАО.

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ И ИХ ЭВОЛЮЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Одна из основных целей иммобилизации – возможность выделения промежуточных частиц в ходе катализируемого процесса и проведения неразрушающего контроля природы интермедиа-тов (в идеальном случае – структуры активных центров) для выявления валентного и электронного состояния переходного металла, его нуклеарности и дисперсности, топографии, доли занятой им поверхности и т.п. Эта задача оказалась не из простых. Был проведен большой объем работ лишь для того, чтобы выяснить самые простые превращения MtX_n как в ходе иммобилизации, так и катализируемой реакции [46]. Оказалось, что связывание металлокомплекса с полимером стабилизирует связь металл–углерод (показано на примере комплексов Ti^{4+}), что вызвано резким

торможением согласованных процессов в координационной сфере переходного металла. Это повышает их стабильность и активность.

Причиной дезактивации гомогенных систем на основе комплексов Ni^{2+} , используемых в димеризации этилена в изомерные бутилены, является формирование неактивных сравнительно крупных коллоидных частиц Ni^0 . Гетерогенизация комплексов никеля предотвращает агрегацию таких частиц и позволяет вовлечь их в редокс-цикл при взаимодействии с AlR_xCl_{3-x} . В результате существенно повышаются стабильность и активность никелевого катализатора.

При исследовании полимеризации диеновых мономеров с кобальтовыми каталитическими системами удалось количественно определить содержание кобальта в различных магнитных состояниях: ферро- (Co^0), диа- (Co^+) и парамагнитном (Co^{2+}). Оказалось, что в иммобилизованных системах кобальт, который служит прекурсором для формирования активных центров, почти весь находится в диамагнитном состоянии (Co^+). На процессы, протекающие в кобальтовых системах, влияют добавки воды.

В полимеризации фенилацетилена с комплексами молибдена, связанными с полимерным носителем, образуются три типа полимерных продуктов – высокомолекулярный полифенилацетилен ($M_n = (7-10) \times 10^3$), полимер с $M = (1.0-1.4) \times 10^3$ и олигомеры (как линейного, так и циклического строения). Образование этих полимеров объясняется многоцентровым механизмом полимеризации с участием иммобилизованных комплексов Mo^{5+} , Mo^{4+} и Mo^{3+} .

ВЛИЯНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Иммобилизация оказывает существенное влияние на молекулярный дизайн полимеров, в том числе и синтетических полимер-полимерных композиций, формирование в процессе полимеризации частиц заданного размера и формы, образование защитных слоев на поверхности полимеров и т.д.

Как известно, одной из причин, затрудняющих прямое смешение полиолефинов с инженерными пластиками, является неполярный характер по-

лиолефинов. Для улучшения совместимости ингредиентов необходимо повысить адгезию между фазами полиолефина и “полярного” компонента, существенно не меняя строения их фаз. Метод получения молекулярных полимер-полимерных композиций (in situ) в ходе каталитической полимеризации сводится к следующему [47]. Сначала на полярном компоненте будущей полимер-полимерной композиции (ПВХ, ПММА, поли-4-винилпиридин, ПВС, целлюлоза и т. д.) закрепляют компоненты (или один из них) катализатора и используют нанесенный катализатор в газофазной или суспензионной полимеризации α -олефинов. Различными физико-химическими методами показано, что в синтетических полимер-полимерных композициях в отличие от механических смесей наблюдается взаимодействие между компонентами, вызванное тем, что в процессе роста макромолекул полиолефинов наряду с их кристаллизацией происходит взаимопроникновение (за счет диффузии сегментов макромолекул, химической прививки) одного компонента в объем другого. В такой промежуточный слой вовлекается 4.4–6.7 мас. % ПММА или 1.0–5.6 мас. % ПВХ. Это позволяет существенно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики формирующихся полимер-полимерных композиций по сравнению с композициями, получаемыми простым смешением соответствующих компонентов того же состава. Подобные эффекты достигнуты и при получении реакторных полимерных смесей под действием цирконоценовых катализаторов [48].

Практический интерес представляют однокомпонентные катализаторы на основе π -аллильных соединений, закрепленных на полимерных волокнах [13]. Так, если носителем являются волокна в виде кордной нити из ПЭТФ или нейлона-66, то в результате полимеризации этилена в ориентационной рубашке волокна образуется ПЭ-оболочка (“чехол”), предохраняющая его ядро от разрушения при стирании и защищающая его от влагопоглощения. Подобные подходы используют и для модификации волокон из природных полимеров. Такие примеры приводятся в многочисленных патентах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной особенностью полимер-иммобилизованного катализа является связывание металло-

комплексов с макромолекулярными лигандами. В катализе полимер-иммобилизованными комплексами наблюдается целый ряд макромолекулярных эффектов: повышенная локальная концентрация активных центров и субстрата в клубках или в доменах макромолекул вблизи активных центров, влияние пространственной структуры полимер-иммобилизованного катализатора, а также вклад ее неравновесных состояний в катализ [6]. Такие системы позволяют в широких пределах регулировать активность и селективность катализаторов для получения полимеров с заданными свойствами, выделять и исследовать методами неразрушающего контроля их активные интермедиаты. Наиболее интересных результатов в этом направлении следует ожидать от полифункциональных катализаторов, в конструировании которых макролиганд служит звеном, объединяющим разнородные активные центры, создающим и контролирующим их фиксацию на поверхности. Необходимо также отметить и тот факт, что макромолекулярные металлокомплексы в настоящее время используются в качестве прекурсоров в активно развивающихся исследованиях по созданию металлополимерных нанокомпозитов [49].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
2. Ленинджер А. Биохимия. М.: Мир, 1974.
3. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
4. Новокионова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
5. Помогайло А.Д. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 67.
6. Potogailo A.D. Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes. Amsterdam: Gordon and Breach Sci. Publ., 1998.
7. Помогайло А.Д., Лисицкая А.П., Горькова Н.С., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 5. С. 1375.
8. Kabanov V.A., Smetanyk V.I. Makromol. Chem. Suppl. 1980. V. 182. № 5. P. 121.
9. Попов В.Г., Фомина Н.М. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1991. Ч. II. С. 59.
10. Помогайло А.Д., Крицкая Д.А., Лисицкая А.П., Пономарев А.Н., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 2. С. 391.
11. Potogailo A.D., Dyachkovskii F.S. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 1. P. 41.
12. Бравая Н.М., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 403.
13. Dobbs B., Jackson R., Gaitskell J.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 6. P. 1429.
14. Помогайло А.Д., Никитаев А.Т., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 1. С. 166.
15. Помогайло А.Д., Иржак В.И., Буриков В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1160.
16. Popov A.A., Veinstein E.F., Entelis S.G. // J. Macromol. Sci. A. 1977. V. 11. № 4. P. 859.
17. Bochkin A.M., Potogailo A.D., Dyachkovskii F.S. // React. Polym. 1988. V. 9. № 2. P. 99.
18. Бочкин А.М., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 4. С. 914.
19. Бочкин А.М., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1353.
20. Fuhrmann H., Wilcke F.W., Brederock I. // Plaste und Kautschuk. 1990. B. 37. № 1. P. 145.
21. Yu G.Q., Li Y.L. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by J.C. Salamone. Boca Raton: CRC Press, 1996.
22. Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Ивлева И.Н. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1145.
23. Ениколопян Н.С., Распопов Л.Н., Помогайло А.Д., Хрисостомов Ф.А., Бочкин А.М., Филиппов В.В., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2624.
24. Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 714.
25. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982.
26. Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Стариков А.Г. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 27. № 3. С. 885.

27. Помогайло А.Д., Колесников Ю.Н., Шишилов С.С., Соколова А.Г., Оськин В.С., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н., Дьячковский Ф.С. // Пласт. массы. 1977. № 11. С. 30.
28. Саратовских С.Л., Помогайло А.Д., Бабкина О.Н., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 2. С. 464.
29. Дубинина Л.М., Америк В.В., Клейнер В.И., Помогайло А.Д. Матер. симпоз. "Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы." Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1980. Ч. 1. С. 181.
30. Sin H., Kaminsky W. // Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. № 1. P. 79.
31. Sun L., Hsu C.C., Bacon D.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 8. P. 2127.
32. Roscoe S.B., Frechet J.M., Walzer J.F., Dias A.J. // Science. 1998. V. 280. P. 270.
33. Meng F., Yu G., Huang B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 1. P. 37.
34. Alt H.G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 5. P. 1703.
35. Alt H.G., Köppl A. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1205.
36. Zhu H., Jin C.-X., Hu N. / J. Organomet. Chem. 2002. V. 655. № 1. P. 167.
37. Dzhabieva Z.M., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Shulga Y.M., Bravaya N.M. Book of Abstrs. 12 FECHEM Conference on Organometallic Chemistry. Praqu, 1997. P. 26.
38. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
39. Помогайло А.Д., Матковский П.Е., Коновалов В.П., Бейхольд Г.А., Леонов И.Д. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 6. С. 1364.
40. Матковский П.Е., Леонов И.Д., Бейхольд Г.А., Помогайло А.Д., Киссин Ю.В., Чирков Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 6. С. 1311.
41. Помогайло А.Д., Байшиганов Е., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 220.
42. Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 23. P. 6414.
43. Small B.L., Brookhart M., Bennett A.M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 16. P. 4049.
44. Zhang D., Jin G.X., Hu N.H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2002. № 6. P. 574.
45. Xu J., Fan Z., Chen D., Feng L.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 11. P. 2127.
46. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 12. С. 2403.
47. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 5.
48. Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Ладьгина Т.А., Арутюнов И.А., Новокишнова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 197.
49. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.

Development of Studies Devoted to Design of Polymer-Immobilized Catalysts

A. D. Pomogailo

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: adpomog@icp.ac.ru*

Abstract—The state of the art in the field of designing metal-complex catalysts for olefin polymerization immobilized on polymer supports is analyzed. The types of polymers used for binding transition-metal compounds and organoaluminum components and the topochemistry of their distribution and transformations in the course of catalyzed reactions are considered. Polymer-immobilized bimetallic catalysts show promise in the catalysis of the polymerization process in which the key role of a macroligand is to unite active centers of various kinds. It has been shown that, in metallocene and postmetallocene catalysts, the same construction principles of immobilization are preserved as in the case of first-generation metal-complex catalysts. The possibility of isolating and studying active intermediates offered by the polymer support and the effect of immobilization on the molecular design of polymer systems are discussed.

УДК 541.64:546.41

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ¹

© 2008 г. И. Л. Дубникова*, Е. И. Нижегородцева**, С. М. Ломакин***,
В. Г. Крашенинников*, А. Я. Горенберг*, В. Н. Кулезнев**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Исследована возможность одновременного увеличения модуля упругости и ударной вязкости полипропилена за счет введения ультрадисперсного CaCO_3 с размером частиц 100 (“Socal” U1S2) и 60 нм (“Socal” 312V). Проанализировано влияние содержания и размера частиц CaCO_3 , а также природы ПАВ на характер распределения частиц, теплофизические характеристики полимерной матрицы, механические свойства и стойкость нанокомпозитов к тепловому воздействию. Микроскопическим методом обнаружена тенденция наночастиц к структурированию. Методом ДСК показано нуклеирующее действие ультрадисперсных частиц в процессе кристаллизации ПП. Модуль упругости при растяжении максимально возрастает для композитов с нано- CaCO_3 “Socal” 312V; при содержании наполнителя 15 об. % усиливающий эффект составляет 70–40% в зависимости от природы ПАВ. Присутствие ультрадисперсных частиц замедляет падение динамического модуля упругости ПП с температурой в диапазоне 0–50°C по сравнению с таковым для исходного ПП, в результате чего усиливающий эффект увеличивается от 30–40% в области T ниже температуры стеклования до 40–75% при 50°C. Ударная вязкость повышается во всем исследованном диапазоне наполнений для композитов с U1S2, содержащих тритон X-100 или теломер фторированного спирта; при концентрации наполнителя 15 об. % она превышает ударную вязкость исходного ПП в 3 и 4.5 раза соответственно. Обнаружен эффект термостабилизации ПП при введении 5 об. % нано- CaCO_3 , составляющий порядка 50°C.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая жесткость и повышенное сопротивление ударным нагрузкам являются ключевыми требованиями, которые предъявляются к полимерным композиционным материалам конструкционного назначения. Кристаллические полимеры класса полиолефинов способны к высоким пластическим деформациям при невысоких скоростях нагружения, но характеризуются низким сопротивлением росту трещины и при ударном нагружении разрушаются хрупко. Как показали

исследования последнего десятилетия, в плане повышения жесткости полимерных материалов эффективным направлением оказалось создание нанокомпозитов с малым содержанием слоистых силикатов с эксфолированной структурой [1, 2]. Однако высокая степень анизотропии эксфолированных силикатных монослоев негативно влияет на ударную вязкость материала. Увеличения ударной вязкости традиционно достигают добавлением эластомера (10–20%), что значительно снижает модуль упругости материала. В последние годы появляется много публикаций, направленных на преодоление антагонизма между жесткостью и ударопрочностью полимерных материалов. В связи с этой проблемой активно исследуются возможности одновременного повы-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (проект № 3).

E-mail: ild@chph.ras.ru (Дубникова Ирина Леонидовна).

шения модуля упругости и ударной вязкости полимерных материалов за счет введения жестких наполнителей. Такие работы интенсивно проводятся в лаборатории профессора Аргона, в частности, с полиолефиновыми матрицами и направлены на оптимизацию размера жестких частиц и регулирование адгезии [3, 4].

В настоящее время активно развивается направление, связанное с использованием ультрадисперсных наполнителей с наноразмерными частицами, таких как CaCO_3 , BaSO_4 , SiO_2 и другие. Для улучшения диспергируемости ультрадисперсных частиц вводят разнообразие поверхностно активные добавки, чаще всего стеарат кальция. При определенных условиях авторами наблюдались эффекты существенного (в 3–5 раз) увеличения ударной вязкости наполненных полимеров при невысоком содержании наполнителя. Однако объяснения особенностей влияния наноразмерных жестких включений изодиаметричной формы на энергию разрушения полимера часто противоречивы и неоднозначны. Наблюдаемые эффекты связывают как с повышением, так и с уменьшением адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз, изменением кристаллической и сферолитной структуры полимерной матрицы или изменением механизма деформации полимера в присутствии наноразмерных включений [5–12].

Механизм увеличения ударной вязкости частично кристаллических полимеров при модификации каучуком связывают с кавитацией частиц эластомерной фазы и облегчением диссипации энергии на пластическое течение в окрестности образующихся множественных диффузных микропор (размером 1 мкм и менее) [13–16].

Образование пор наблюдается и в системах с жестким наполнителем, но уже в результате отслоения частиц. Результаты исследования возможностей повышения энергии разрушения полимеров в присутствии жестких частиц показали, что необходимыми условиями являются снижение напряжения зарождения пор и малый размер пор (менее 1 мкм) [17–19]. Исходя из этих представлений, в настоящей работе исследованы возможности повышения ударопрочности ПП за счет введения жестких включений. Цель работы состояла в одновременном увеличении жесткости (модуля упругости) и ударной вязкости наполненного полимера. Разрабатываемый подход к опти-

мизации баланса жесткость–ударопрочность предполагает реализацию в композитах с жесткими включениями микродеформационных процессов, близких по характеру к тем, которые протекают в ударопрочных системах с эластомером. Он состоит, во-первых, в использовании ультрадисперсных жестких частиц изодиаметричной формы (размером от нескольких десятков нанометров до 1 мкм) и, во-вторых, в регулировании микропроцессов межфазного расслоения (порообразования) при высокоскоростном нагружении. Предполагается, что требуемый уровень адгезии должен обеспечивать, с одной стороны, сохранение связанности между частицами и полимерной матрицей в области малых деформаций для реализации высокого модуля упругости композита и, с другой стороны, отслоение частиц и диффузное образование мелких пор на стадии развития локальных пластических деформаций для облегчения диссипации энергии при ударе.

В качестве наполнителя с изодиаметричными ультрадисперсными частицами в работе использовали химически осажденный карбонат кальция. Основные проблемы, возникающие при применении наноразмерных частиц, связаны с их сильной тенденцией к агломерации в расплаве полимера и затрудненным отслоением мелких частиц от полимера при нагружении. С целью решения этих проблем в систему вводили добавки ПАВ и варьировали режимы смешения. В работе исследовали влияние содержания и параметров наполнителя и природы ПАВ на характер распределения частиц в полимере, теплофизические характеристики полимерной матрицы, механические свойства и стойкость к тепловому воздействию нанокомпозитов на основе ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Полимерной матрицей служил изотактический ПП с содержанием атактической фракции меньше 2%. ПП был предоставлен Московским нефтеперерабатывающим заводом. Показатель текучести расплава полипропилена при 230°C и нагрузке 2.16 кг составлял 0.9 г/10 мин, что соответствует экструзионным маркам ПП. Плотность ПП $\rho = 0.91 \text{ г/см}^3$, температура плавления 161°C.

В качестве наполнителя использовали химически осажденный карбонат кальция “Socal” (фир-

ма “Solvay”, Бельгия) двух марок – с размером частиц 100 нм (U1S2, удельная поверхность 16 м²/г) и 60 нм (312V, удельная поверхность 24 м²/г), поверхностно обработанных гидроксистеариновой кислотой.

В качестве ПАВ применяли стеарат кальция, плуроник – блок-сополимер окисей этилена и пропилена, тритон X-100 – монооктилфениловый эфир полиэтиленгликоля и смесь теломеров фторированных спиртов (ТФС).

Получение нанокомпозитов ПП–нано-СаСО₃

Перед использованием наполнитель сушили от влаги в вакуумном шкафу при 90°С в течение 3 ч. Полимер и нано-СаСО₃ смешивали в лабораторном двухроторном смесителе при температуре 190°С в присутствии смеси двух термостабилизаторов – топанола в количестве 0.3 мас. % и дилаурилтиодипропионата в количестве 0.5 мас. %. Продолжительность смешения 25 мин. Исходный ПП также подвергали обработке в смесителе. Были приготовлены композиции с содержанием нано-СаСО₃ Ф = 5, 10 и 15 об. %. С целью предотвращения агломерации ультрадисперсных частиц и снижения межфазного взаимодействия при смешении добавляли ПАВ в количестве 1% от массы наполнителя.

Образцы для испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм и блоков толщиной 4 мм готовили прессованием при 190°С и давлении 10 МПа с последующим охлаждением водой под давлением со скоростью 16 град/мин.

Методы исследования структуры и свойств нанокомпозитов

Степень дисперсности частиц ультрадисперсного карбоната кальция в полимерной матрице изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для анализа готовили срезы нанокомпозитов толщиной около 100 нм, используя ультрамикротом “Reichert-Jung Ultracut” с алмазным ножом.

Микродеформационные процессы при нагружении исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “JEOL JSM-35C” при ускоряющем напряжении 35 кВ. Анализировали поверхности деформированных пленочных об-

разцов и поверхность разрушения блочных образцов после ударных испытаний. Перед анализом на образцы напыляли золото.

Морфологию и теплофизические свойства ПП в нанокомпозитах исследовали методом ДСК на калориметре DSC-204 F1 (“Netzsch”, Германия) при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне 30–190°С. Температурный интервал неизомерической кристаллизации исходного полимера и полимерной матрицы в композициях определяли при постоянной скорости охлаждения 10 град/мин. Точность измерения температуры 0.1°С.

Испытания на растяжение образцов в форме двусторонних лопаток толщиной 0.5 мм проводили на испытательной машине “Инстрон-1122” при комнатной температуре и относительной скорости деформирования 0.67 мин⁻¹.

Испытания на удар осуществляли по Изоду на маятниковом копре при скорости нагружения 2.9 м/с⁻¹ при комнатной температуре на блочных образцах с V-образным надрезом. Образцы имели размер 80 × 10 × 4 мм; радиус закругления и глубина надреза составляли 0.25 и 1.5 мм соответственно.

Динамические механические свойства композиций изучали на динамическом механическом анализаторе DMA 242 C/1/F фирмы “Netzsch” (Германия). Испытания проводили в режиме растяжения на образцах в виде пленок размером около 15 × 6 × 0.46 мм в диапазоне температур –60...+160°С при скорости нагревания 2 град/мин, частоте колебаний $f = 1$ Гц и амплитуде порядка 0.2%.

ТГА нанокомпозитов выполняли на термомикровесах TG 209 F1 Iris фирмы “Netzsch” (Германия) в динамических условиях нагревания на воздухе. Навески образцов составляли 5–8 мг, скорость расхода газа – 20 мл/мин, скорость нагревания – 20 град/мин, максимальная температура – 1000°С. Температурную калибровку осуществляли по тепловым эффектам стандартных соединений (In, Sn, Bi, Zn Al, Ag).

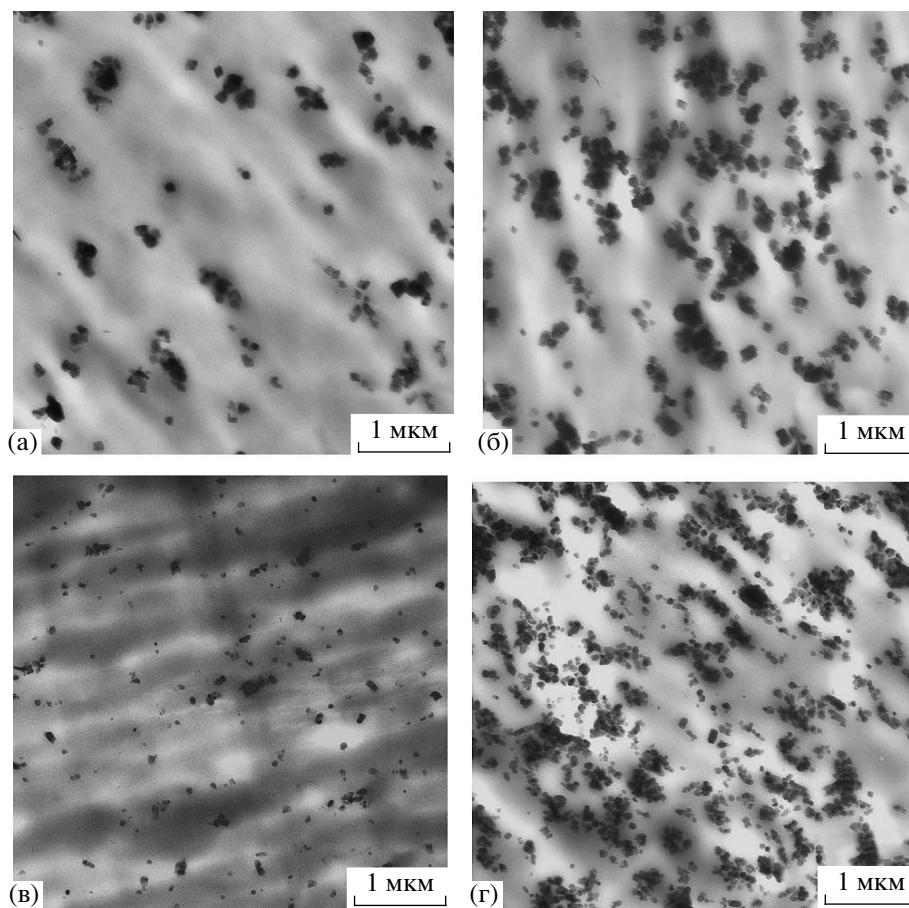


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии композиций ПП–нано- CaCO_3 U1S2 (а, б) и 312V (в, г) с содержанием наполнителя 5 (а, в) и 15 об. % (б, г) и ТФС в качестве ПАВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер распределения нано- CaCO_3 в нанокompозитах

Характер распределения ультрадисперсных частиц CaCO_3 в композитах был проанализирован методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Типичные ПЭМ-микрофотографии композиций ПП–нано- CaCO_3 U1S2 и ПП–нано- CaCO_3 312V с 5 и 15 об. % наполнителя и ТФС в качестве ПАВ приведены на рис. 1. Видно, что наполнитель распределяется в матрице в виде индивидуальных частиц, небольших кластеров из трех–семи частиц и крупных агрегатов частиц. С увеличением содержания наполнителя появляется заметная тенденция к структурированию наночастиц с образованием цепочечных структур и повышается доля крупных агломератов размером более 1 мкм.

Путем обсчета полученных микрофотографий был проведен количественный анализ распределения ультрадисперсных частиц в композитах с содержанием наполнителя 5 и 15 об. % в отсутствие и в присутствии ПАВ разной природы. Общее число частиц при расчетах составляло не менее 300–350. Результаты анализа представлены на рис. 2 для U1S2 и 312V. Расчет показал, что в композитах с частицами обоих размеров, содержащих 5 об. % наполнителя, доля индивидуальных частиц и кластеров из 2–3 частиц с размером до 200 нм составляет 80–90%. Максимальный размер агломератов не превышает 1 мкм и доля наиболее крупных агломератов с размером 400–800 нм составляет несколько процентов. При $\Phi = 15$ об. % доля индивидуальных частиц и кластеров размером до 200 нм снижается до 50–60% и появляются крупные агломераты размером 1–2 мкм в количестве 2–7% в зависимости от природы ПАВ. Наименьшая доля таких агломератов образуется в присутствии ТФС.

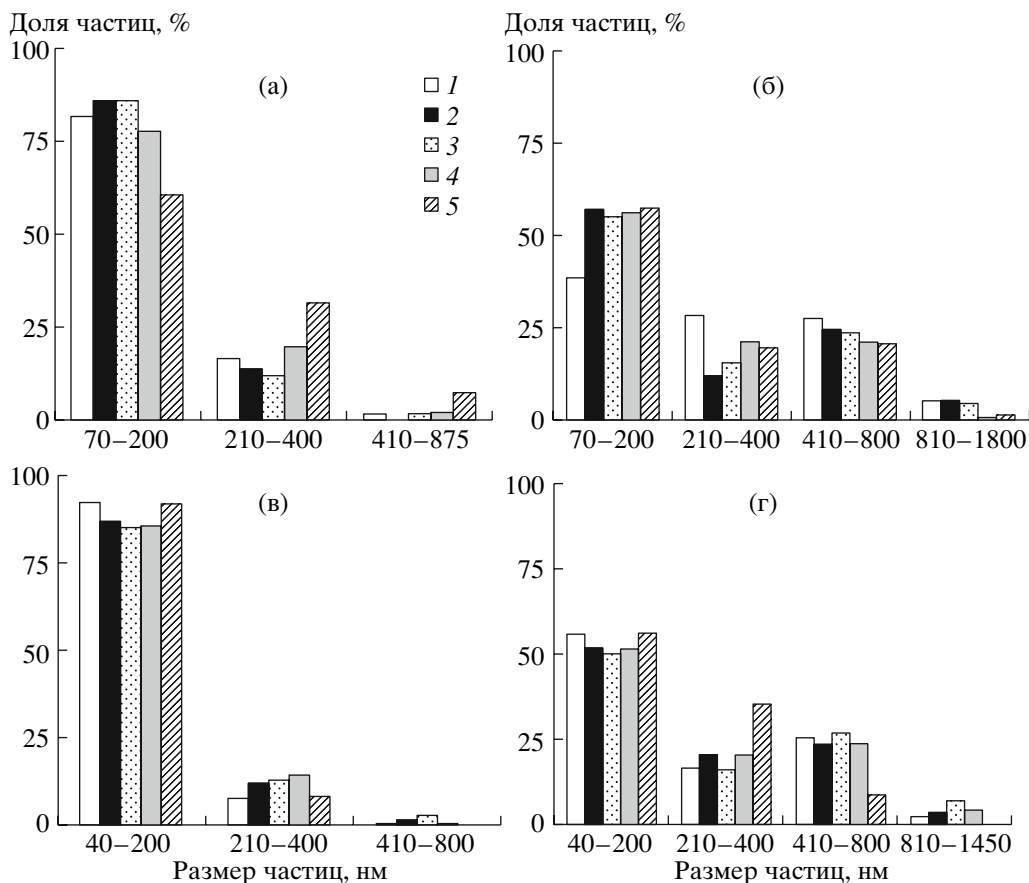


Рис. 2. Распределение частиц в композитах с 5 (а) и 15 об. % (б) nano- CaCO_3 U1S2 ($d = 100$ нм) (а, б) и 312 V ($d = 60$ нм) (в, г). 1 – без ПАВ, 2–5 – в присутствии стеарата кальция (2), тритона X-100 (3), плуроника (4) и ТФС (5).

Влияние частиц nano- CaCO_3 на процесс кристаллизации и кристаллическую структуру ПП

Данные по влиянию содержания nano- CaCO_3 U1S2 и природы ПАВ на теплофизические характеристики полимерной матрицы приведены в таблице. Видно, что температура плавления $T_{\text{пл}}$ и кристалличность полимерной матрицы (рассчитанная, исходя из стандартной теплоты плавления ΔH_0 ПП, равной 209 Дж/г) практически не зависят от состава композиций. В то же время с увеличением содержания наполнителя заметно повышается температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ полимера, что свидетельствует о нуклеирующем действии ультрадисперсных частиц в процессе кристаллизации ПП. Максимальный эффект наблюдался в композитах без ПАВ: в присутствии 15 об. % наполнителя $T_{\text{кр}}$ ПП повышалась со 110.4 до 119.2°C. Присутствие в расплаве ПАВ ослабляет нуклеирующее действие частиц, особенно в

случае ТФС. В композитах с ТФС при всех наполнениях $T_{\text{кр}}$ составляла порядка 114°C. Установленные закономерности влияния ПАВ на процесс кристаллизации ПП из расплава могут отражать изменение термодинамической совместимости полимера с минеральными частицами при введении ПАВ.

Механические свойства нанокомпозитов ПП–nano- CaCO_3

Влияние состава на механические свойства композиций при квазистатическом нагружении. Изменение относительного модуля упругости E композиций с наполнением показано на рис. 3. Видно, что при $\Phi = 15$ об. % возрастание E относительно $E_{\text{ПП}}$ максимально в случае композиций на основе nano- CaCO_3 312V, имеющего меньший размер частиц, и составляет 60–70% в отсутствие ПАВ и в присутствии стеарата кальция, и около 40% – в присутствии тритона X-100 и ТФС. В слу-

Влияние содержания nano-CaCO₃ U1S2 и природы ПАВ на теплофизические характеристики ПП

Содержание наполнителя, об. %	ПАВ	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г ПП}$	Степень кристалличности, %
0	Нет	110	163	95	45
5	Нет	118	165	88	42
	Стеарат кальция	114	163	92	44
	Плюроник	115	163	93	44
	Тритон X-100	115	163	97	46
	ТФС	114	163	93	45
10	Нет	119	164	98	47
	Стеарат кальция	118	164	93	45
	Плюроник	117	162	93	44
	Тритон X-100	117	164	95	45
	ТФС	115	162	92	44
15	Нет	119	163	89	43
	Стеарат кальция	117	164	89	42
	Плюроник	118	164	95	46
	Тритон X-100	118	163	95	46
	ТФС	114	165.7	93	44

чае nano-CaCO₃ U1S2 с $d = 100$ нм увеличение E композиций с 15 об. % наполнителя относительно $E_{ПП}$ составляет 35–40%.

На рис. 4 сравниваются усиливающие эффекты карбоната кальция с ультрадисперсными ча-

стицами и стеклосферического наполнителя с $d = 3$ мкм. Видно, что при введении 15 об. % наполнителя с частицами микронных размеров модуль материала возрастает на 25%. Повышение усиливающего эффекта частиц изодиаметричной формы при переходе к наноразмерам может быть

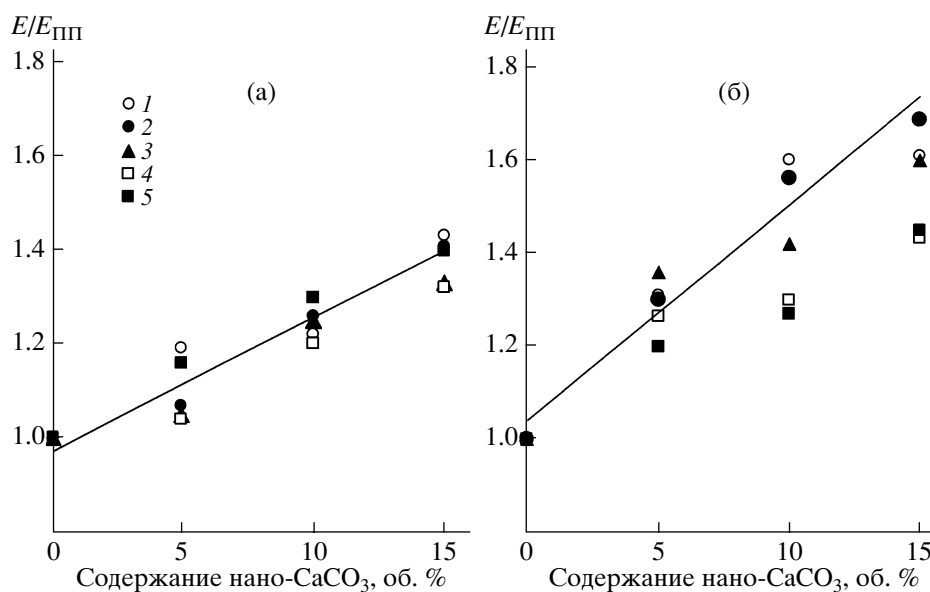


Рис. 3. Зависимости относительного модуля упругости композитов от содержания nano-CaCO₃ U1S2 (а) и 312V (б) без ПАВ (1) и в присутствии стеарата кальция (2), плюроника (3), тритона X-100 (4) и ТФС (5).

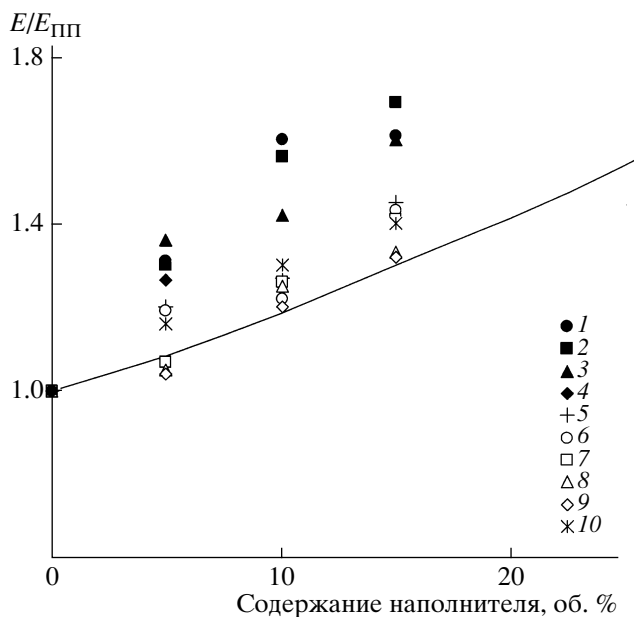


Рис. 4. Сравнение усиливающего эффекта $E/E_{ПП}$ наполнителей с наноразмерными (точки) и микроразмерными изодиаметричными частицами (кривая). 1–5 – 312V, 6–10 – U1S2; 1, 6 – без ПАВ, 2, 7 – стеарат кальция, 3, 8 – плуроник, 4, 9 – тритон X-100 и 5, 10 – ТФС. Кривая – зависимость $E/E_{ПП}$ для композитов ПП со стекло-сферическим наполнителем с $d = 3$ мкм.

связано с высокой поверхностной энергией ультрадисперсных частиц и тенденцией к структурированию с образованием цепочечных (анизотропных) структур (рис. 1), подобных цепочеч-

ным структурам из частиц сажи, или с увеличением доли более жесткого пограничного полимерного слоя. Наблюдаемое различие экспериментальных значений E для композиций с нано- CaCO_3 разного состава может быть следствием влияния природы ПАВ на процесс структурирования частиц в расплаве полимера.

На рис. 5 приведены зависимости предела текучести композиций σ_T и прочности при разрушении σ_p от содержания наполнителя при разных размерах частиц. Штриховой линией показана концентрационная зависимость предела текучести $\sigma_T(\Phi)$ для композита с полностью отслоенными частицами, рассчитанная в соответствии с моделью минимального эффективно нагруженного сечения [20]. Видно, что предел текучести композиций с размером частиц наполнителя $d = 100$ нм снижается с наполнением (рис. 5а), что указывает на отслоение частиц и образование пор на стадии начала макроскопического пластического течения. При этом лучше всего с расчетной концентрационной зависимостью $\sigma_T(\Phi)$ согласуются экспериментальные данные для композиций с тритоном X-100, а наиболее заметно отклоняются данные для композитов без ПАВ. Для композиций с частицами меньшего размера ($d = 60$ нм) при большом содержании включений измеренный предел текучести становится выше расчетного (рис. 5б). Это свидетельствует о том, что часть частиц при нагружении не отслаивается и остается

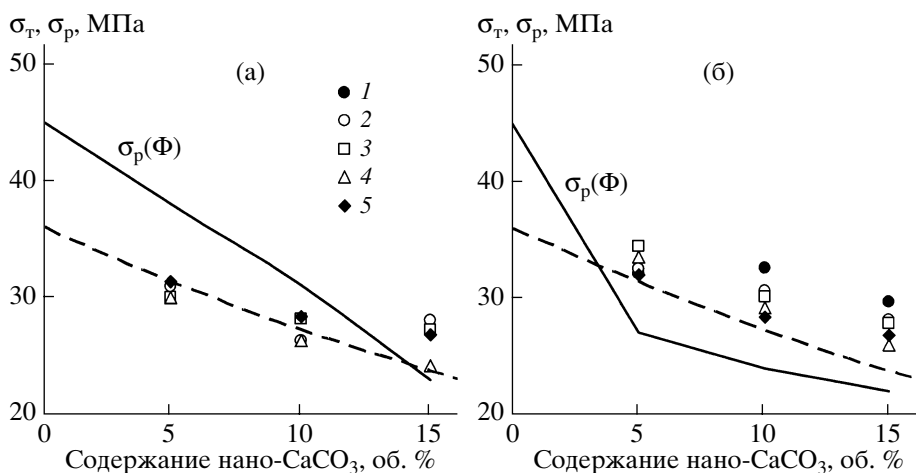


Рис. 5. Зависимости предела текучести композиций σ_T (точки) и прочности при разрушении σ_p (сплошная кривая) от содержания нано- CaCO_3 U1S2 (а) и 312V (б) без ПАВ (1) и в присутствии стеарата кальция (2), плуроника (3), тритона X-100 (4) и ТФС (5). Штриховая кривая – концентрационная зависимость $\sigma_T(\Phi)$ для композита с полностью отслоенными частицами, рассчитанная по модели минимального эффективно нагруженного сечения.

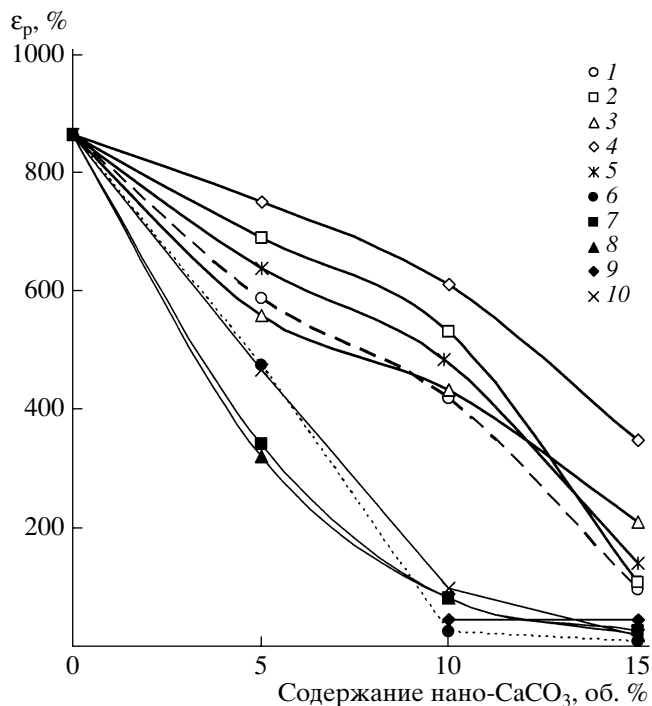


Рис. 6. Зависимость относительного удлинения композиций при растяжении от содержания и размера частиц CaCO_3 U1S2 (1–5) и 312V (6–10) в отсутствие ПАВ (1, 6) и в присутствии стеарата кальция (2, 7), плуроника (3, 8), тритона X-100 (4, 9) и ТФС (5, 10).

адгезионно связанной с полимером. Из приведенных результатов следует, во-первых, что отслоение частиц затрудняется с уменьшением их размера [19], и, во-вторых, что микропроцессы межфазного расслоения и образования пор в наибольшей степени облегчаются в присутствии тритона X-100.

Изменение предельных прочностных (прочность при разрушении σ_p) и деформационных свойств (относительное удлинение ϵ_p) композиций с увеличением содержания наполнителя показано на рис. 5 и 6 соответственно. В случае наполнителя U1S2 с $d = 100$ нм до $\Phi = 10$ об. % прочность при разрушении превышает предел текучести ($\sigma_p > \sigma_T$) (рис. 5а), т.е. сохраняется способность композитов к образованию шейки, деформационному упрочнению и высоким пластическим деформациям (500–700%) при квазистатическом нагружении. При увеличении Φ выше 10 об. % материалы разрушаются на стадии развития шейки. Наиболее резко ϵ_p снижается в композитах без ПАВ ($\epsilon_p < 100\%$), тогда как при добавле-

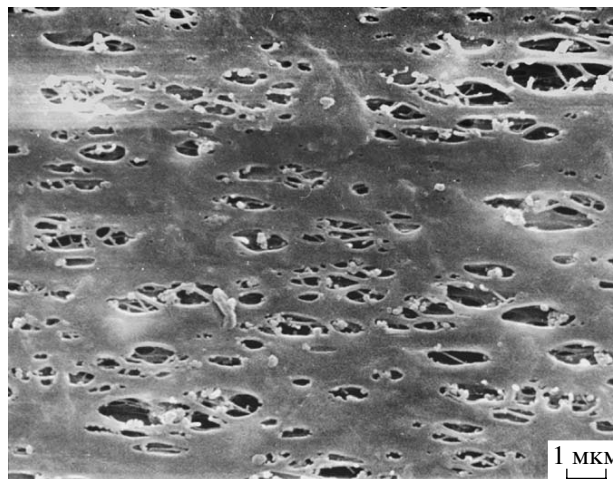


Рис. 7. СЭМ-микрофотография поверхности деформированного образца композита ПП с 15 об. % CaCO_3 U1S2 в присутствии ТФС. Демонстрация образования микропор в области шейки.

нии тритона X-100 значения ϵ_p сохраняются на уровне 300–400%. Микроскопический анализ деформированных материалов в области шейки показал, что в процессе пластического течения происходит отслоение частиц и образование множественных микропор (рис. 7). Более мелкие частицы 312V (с $d = 60$ нм) резко снижают способность полимера к пластическому течению: при $\Phi = 5\%$ композиты разрушаются без упрочнения ($\sigma_p < \sigma_T$) (рис. 5б) на стадии распространения шейки, а уже при $\Phi > 5\%$ имеют тенденцию к охрупчиванию и разрушаются при малых деформациях на начальной стадии формирования шейки (рис. 6).

Влияние состава на ударную вязкость нанокomпозиций. Влияние содержания ультрадисперсного наполнителя и природы ПАВ на ударную вязкость композиций показано на рис. 8. Видно, что при введении в ПП CaCO_3 312V с $d = 60$ нм ударная вязкость композитов слабо изменяется с повышением содержания наполнителя и лишь в присутствии тритона X-100 при $\Phi = 15$ об. % возрастает в 2.3 раза по сравнению с исходным ПП. С другой стороны, в присутствии 10 об. % более крупных частиц U1S2 ($d = 100$ нм) ударная вязкость всех композитов возрастает в 2–2.5 раза. При дальнейшем увеличении содержания CaCO_3 U1S2 до 15 об. % вязкость разрушения композитов без ПАВ и композитов с плуроником падает до уровня таковой у исходного ПП,

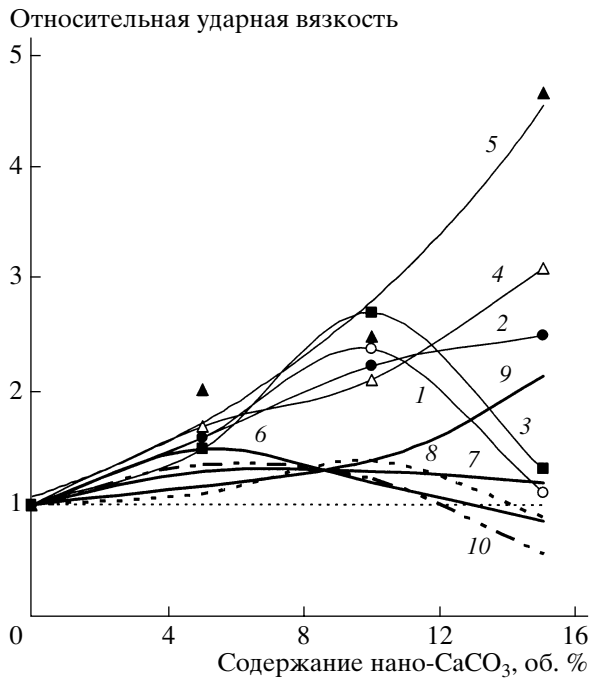


Рис. 8. Зависимость относительной ударной вязкости композитов от содержания частиц CaCO_3 U1S2 (1–5) и 312V (6–10) в отсутствие ПАВ (1, 6) и со стеаратом кальция (2, 7), плуронином (3, 8), тритоном X-100 (4, 9) и ТФС (5, 10).

тогда как в присутствии тритона X-100 и ТФС она продолжает расти и превышает вязкость разрушения исходного ПП в 3 и 4.5 раза соответственно.

Влияние природы ПАВ на степень упрочнения полимера при ударных нагрузках, обусловленную введением 15 об. % U1S2, демонстрируется на рис. 9. Характер поверхностей образцов после разрушения при ударе для композиций с плуронином и с ТФС показан на микрофотографиях (рис. 10). Видно, что в первом случае разрушение происходит хрупко (рис. 10а). Более низкая ударная прочность композита с плуронином связана, по-видимому, с присутствием большего числа крупных агломератов, чем в композите с ТФС, и возникновением крупных пор, приводящих к хрупкому разрушению.

*Температурные зависимости
динамических механических свойств
нанокompозитов*

В работе исследованы динамические механические свойства нанокompозитов в диапазоне



Рис. 9. Влияние природы ПАВ на степень упрочнения композита ПП– nano-CaCO_3 U1S2, содержащего 15 об. % наполнителя, при ударных нагрузках.

–60...+150°C. Полученные температурные зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ для композиций с 15 об. % nano-CaCO_3 U1S2 и 312V и разными ПАВ приведены на рис. 11.

Из температурных зависимостей тангенса угла механических потерь композитов следует, что ультрадисперсные включения и ПАВ не влияют на температуру стеклования T_c полимерной матрицы, составляющую, как и в исходном ПП, около 7°C, при этом интенсивность пика стеклования несколько снижается. Температура максимума менее интенсивного пика релаксационного перехода в высокотемпературной области остается около 80°C, и единственное, что можно отметить, это увеличение интенсивности пика высокотемпературного релаксационного перехода по сравнению с таковой в исходном ПП.

На рис. 2 показано изменение относительного динамического модуля $E'/E'_{\text{ПП}}$ исследованных композиций с повышением температуры. Для обеих систем в диапазоне температур ниже T_c значение $E'/E'_{\text{ПП}}$ практически постоянно и составляет 25–40%. Выше T_c зависимость усиливающего эффекта ультрадисперсных частиц от температуры является экстремальной: эффект возрастает и при 45–50°C составляет 35–75% (в зависимости от природы ПАВ), после чего снижается, до 130°C

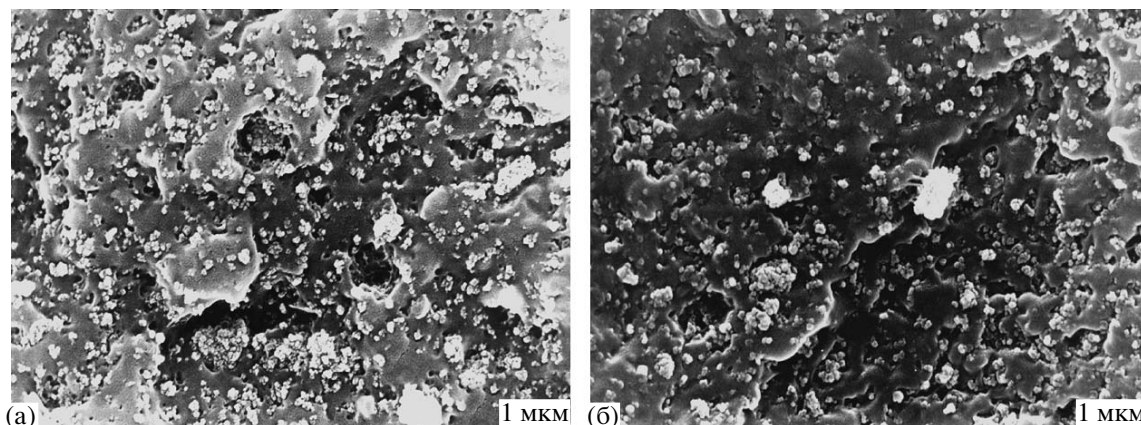


Рис. 10. СЭМ-микрофотографии поверхностей разрушения при ударе образцов композиций с 15 об. % U1S2 с плюронином (а), а также ТФС (б).

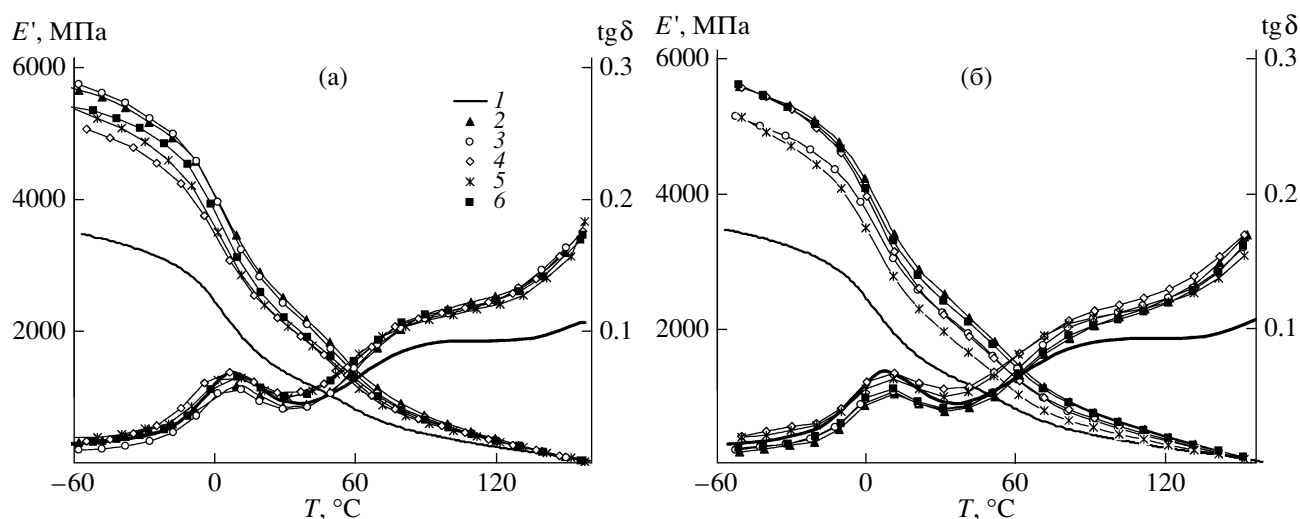


Рис. 11. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ для исходного ПП (1) и композиций с 15 об. % CaCO_3 U1S2 (а) и 312V (б) в отсутствие ПАВ (2) и в присутствии стеарата кальция (3), плюроники (4), тритона X-100 (5) и ТФС (6).

сохраняется практически постоянным и затем снова понижается, но вплоть до температуры, близкой к температуре плавления ПП, остается больше единицы. Максимальное возрастание усиливающего эффекта наблюдается в композициях без ПАВ, и при температуре 50°C отношение $E'/E'_{\text{ПП}}$ достигает значения 70–75%. Минимальное увеличение $E'/E'_{\text{ПП}}$ с повышением температуры выше T_c характерно для композитов с тритоном X-100 и составляет порядка 30–40%. Наблюдаемый эффект возрастания значения $E'/E'_{\text{ПП}}$ означает, что в присутствии жестких ультрадисперсных включений модуль упругости по-

лимерной матрицы в области перехода аморфной фазы из стеклообразного в высокоэластическое состояние снижается с температурой слабее, чем у ненаполненного ПП. Это явление может быть объяснено уменьшением доли свободной аморфной фазы полимера, участвующей в этом переходе, за счет связывания части цепей с поверхностью ультрадисперсных частиц. Такое предположение согласуется с уменьшением интенсивности пика стеклования. Размораживание связанной аморфной фазы полимера с пониженной подвижностью цепей, по-видимому, происходит в диапазоне температур, соответствующих высокотемпературному релаксационному переходу. Однако

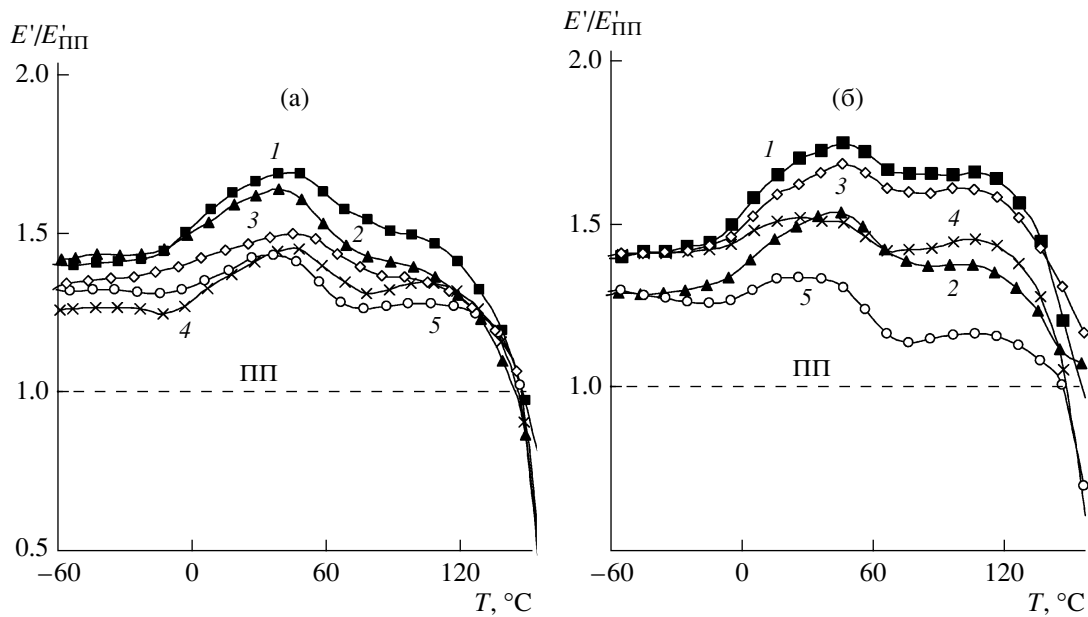


Рис. 12. Температурные зависимости относительного динамического модуля $E'/E'_{\text{ПП}}$ композиций с 15 об. % нано- CaCO_3 U1S2 (а) и 312V (б) без ПАВ (1) и в присутствии стеарата кальция (2), ТФС (3), плуроника (4) и тритона X-100 (5).

подтверждение данного предположения требует более глубокого анализа.

Влияние состава на термостабильность нанокompозитов

В работе изучено влияние содержания и размера ультрадисперсных частиц, а также природы ПАВ на термическую стабильность нанокompозитов ПП–нано- CaCO_3 .

На рис. 13а представлены характерные кривые ТГА в динамических условиях нагревания на воздухе для нанокompозитов ПП–нано- CaCO_3 U1S2 в отсутствие ПАВ, а на рис. 13б – их производные по зависимости температура–скорость разложения ПП–нано- CaCO_3 . Значения температуры максимальной скорости термодеструкции T' были выбраны нами в качестве критерия термостабильности композиций, поскольку они однозначно определяются из условия $\partial^2 m/\partial T^2 = 0$. Из рис. 13б следует, что при введении нано- CaCO_3 U1S2 растет температура, отвечающая максимальной скорости термодеструкции ПП, а следовательно, и термостабильность нанокompозитов. Кривые ТГА композитов с частицами нано- CaCO_3 312V меньшего размера в отсутствие ПАВ показаны на рис. 13в, 13г.

На рис. 14 приведены зависимости T' от степени наполнения для исследованных типов нано- CaCO_3 . Видно, что при введении до 5 об. % ультрадисперсных частиц температура максимальной скорости термодеструкции возрастает на 50°C по сравнению с таковой у исходного ПП, тогда как дальнейшее увеличение концентрации наполнителя слабо влияет на этот параметр. Наблюдаемое затем некоторое снижение T' для композита с более мелкими частицами наполнителя 312V, возможно, объясняется ролью теплопередачи, ускоряющей процессы термодеструкции на границе раздела фаз. Исследования также показали, что присутствие ПАВ практически не влияет на термическую устойчивость нанокompозитов ПП–нано- CaCO_3 .

Эффект термостабилизации, обнаруженный нами в системах ПП–нано- CaCO_3 , заслуживает определенного внимания, поскольку увеличение T' на $50\text{--}63^\circ\text{C}$ невозможно объяснить за счет химического влияния инертного наполнителя CaCO_3 на полимерную матрицу в процессе термоокислительного разложения. Сам нанокarbonат кальция разлагается при температуре около 700°C , поэтому никакого влияния ни он, ни продукты его разложения на полимер, полностью разрушающий до 450°C , оказать не в состоянии. По-видимо-

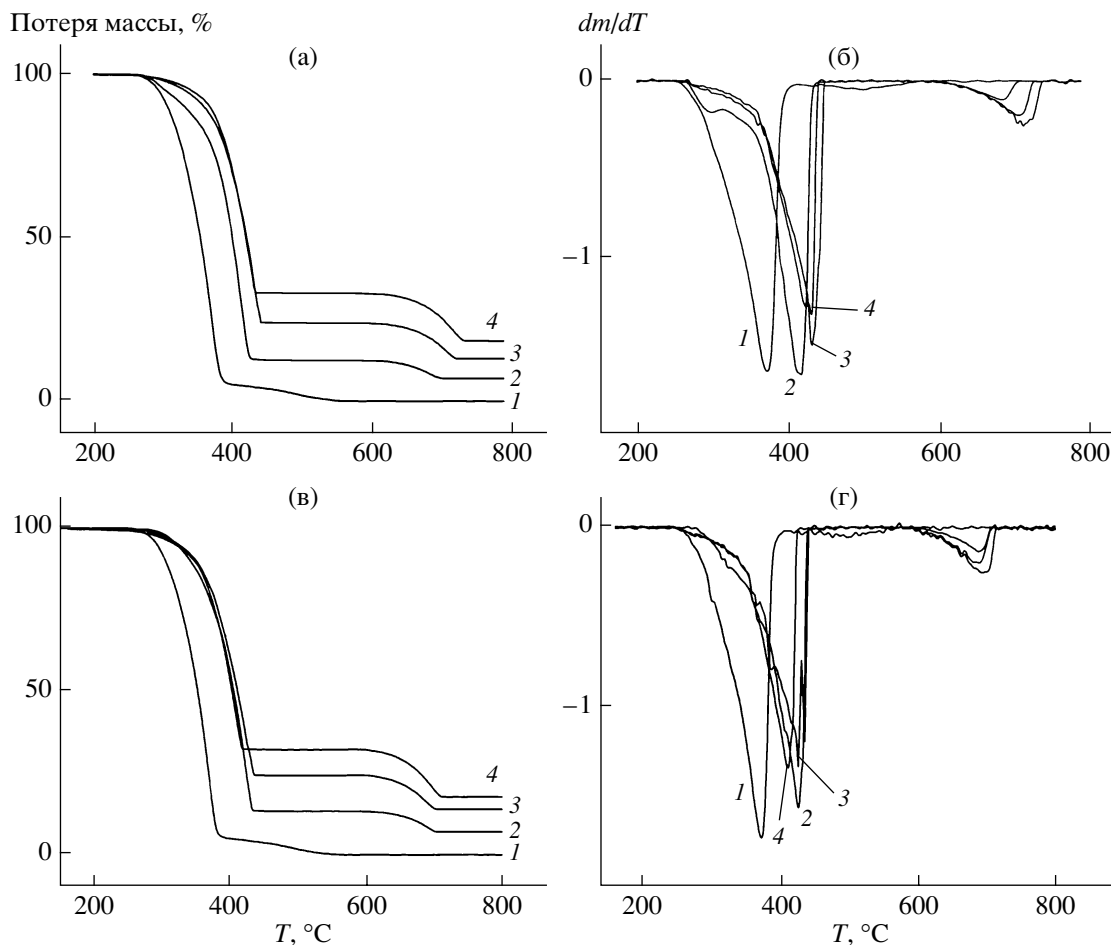


Рис. 13. Температурные зависимости потери массы (а, в) и скорости потери массы (б, г) в процессе ТГА для исходного ПП (1) и композиций с содержанием nano-CaCO₃ U1S2 (а, б) и 312V (в, г) 5 (2), 10 (3) и 15 об. % (4) в отсутствие ПАВ.

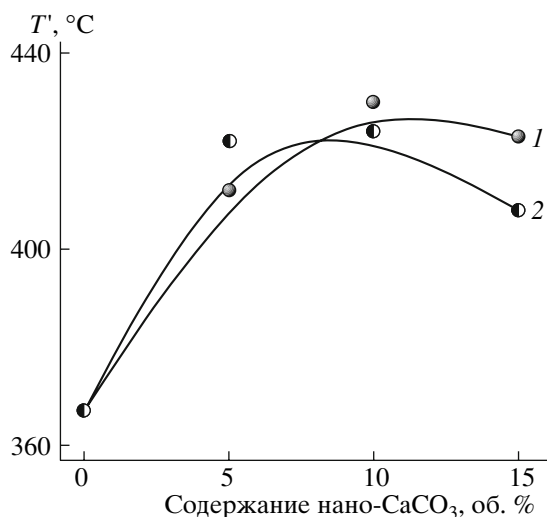


Рис. 14. Зависимость температуры максимальной скорости терморазложения нанокomпозиций T' от содержания nano-CaCO₃: U1S2 (1) и 312V (2) в отсутствие ПАВ.

му, решающее значение на стадии пиролиза полимерных нанокomпозитов ПП–nano-CaCO₃ ($T > 400^\circ\text{C}$) играют диффузионные ограничения, свойственные тиксотропной структуре расплава пиролизата нанокomпозита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние содержания и размера частиц ультрадисперсного CaCO₃, а также природы ПАВ на характер распределения частиц в полимере, теплофизические характеристики полимерной матрицы, механические свойства нанокomпозитов на основе ПП и их стойкость к тепловому воздействию. Тенденция ультрадисперсных частиц к агломерации в процессе смешения в расплаве снижается при использовании ПАВ, при этом наименьшая доля крупных агло-

мератов образуется в присутствии ТФС. Показано повышение $T_{кр}$ полимера от 109 до 114–119°C (в зависимости от природы ПАВ) с увеличением содержания наполнителя, что свидетельствует о нуклеирующем действии ультрадисперсных частиц CaCO_3 в процессе кристаллизации ПП.

Модуль упругости композитов при квазистатическом растяжении максимально возрастает в случае нано- CaCO_3 312V ($d = 60$ нм). При содержании наполнителя 15 об. % усиливающий эффект частиц с $d = 60$ нм составляет 40–70%, а частиц с $d = 100$ нм – 35–40% в зависимости от природы ПАВ. Показана возможность одновременного роста модуля упругости и ударной вязкости ПП за счет введения ультрадисперсных частиц CaCO_3 . Максимальное возрастание ударной вязкости наблюдалось в случае нано- CaCO_3 U1S2 ($d = 100$ нм), и при содержании наполнителя 15 об. % ударная вязкость композитов, содержащих тритон X-100 и ТФС, превышала таковую для исходного ПП в 3 и 4.5 раза соответственно. На основании результатов анализа концентрационных зависимостей деформационно-прочностных характеристик композиционных материалов при квазистатическом растяжении и микроскопического анализа сделано заключение, что повышение энергии разрушения при ударе в композитах с более крупными частицами (U1S2) и в присутствии тритона X-100 и ТФС обусловлено облегченным протеканием микропроцессов межфазного расслоения и низкой долей агломератов частиц с размером более 1 мкм.

Изучение температурных зависимостей динамического модуля упругости композиций с содержанием нано- CaCO_3 15 об. % показало, что усиливающий эффект $E'/E'_{ПП}$ в области $T < T_c$ составляет 30–40% и возрастает до 40–75% с повышением температуры в диапазоне 0–50°C в зависимости от размера частиц и природы ПАВ. Отсюда следует, что динамический модуль упругости полимерной матрицы в присутствии ультрадисперсных включений в области перехода аморфной фазы из стеклообразного в высокоэластическое состояние снижается с температурой слабее, чем модуль исходного ПП. Этот эффект не связан ни с повышением T_c ПП (7°C), ни с увеличением содержания кристаллической фа-

зы полимера. Он может быть объяснен уменьшением доли свободной аморфной фазы полимера, участвующей в переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, за счет связывания части цепей с поверхностью ультрадисперсных частиц.

Обнаружен эффект термостабилизации ПП при введении ультрадисперсных частиц нано- CaCO_3 . По данным ТГА, при введении 5 об. % наполнителя температура максимальной скорости термодеструкции возрастает на 50°C по сравнению с таковой у исходного ПП, а дальнейшее увеличение концентрации наполнителя слабо влияет на этот параметр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 2. P. 487.
2. Usuki A., Hasegawa N., Kato M. // *Adv. Polym. Sci.* 2005. V. 179. № 1. P. 135.
3. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 9. P. 2347.
4. Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 13. P. 3661.
5. Chan C.-M., Wu J., Li J.-X., Cheung Y.-K. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 10. P. 2981.
6. Zhanga Q.-X., Yu Z.-Z., Xie X.-L., Mai Y.-W. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 17. P. 5985.
7. Guo T., Wang L., Zhang A., Cai T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 97. № 4. P. 1154.
8. Lazzeri A., Zabarjad S.M., Pracella M., Cavalier K., Rosa R. // *Polymer*. 2005. V. 46. № 3. P. 827.
9. Chan C.M., Wu J., Li J.-X., Cheung Y.-K. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 10. P. 2981.
10. Mishra S., Mukherji A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 103. № 2. P. 670.
11. Wan W., Yu D., Xie Y., Guo X., Zhou W., Cao J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 104. № 4. P. 3480.
12. Osman M. A., Atallah A. // *Polymer*. 2006. V. 47. № 7. P. 2357.
13. van der Wal A., Nijhof R., Gaymans R.J. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 22. P. 6031.
14. van der Wal A., Gaymans R.J. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 22. P. 6045.

15. *van der Wal A., Verheul A.J.J., Gaymans R.J.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 22. P. 6057.
16. *van der Wal A., Gaymans R.J.* // *Polymer*. 1999. V. 40. № 22. P. 6067.
17. *Dubnikova I.L., Berezina S.M., Antonov A.V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 85. № 9. P. 1911.
18. *Дубникова И.Л., Бerezина С.М., Ошмян В.Г., Кулезнев В.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 9. С. 1494.
19. *Dubnikova I.L., Berezina S.M., Antonov A.V.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 94. № 5. P. 1917.
20. *Нильсен Л.* *Механические свойства полимеров и полимерных композиций.* М.: Химия, 1978.

Preparation and Characteristics of Composites Based on Polypropylene and Ultradispersed Calcium Carbonate

I. L. Dubnikova^a, E. I. Nizhegorodtseva^b, S. M. Lomakin^c,
V. G. Krashenninikov^a, A. Ya. Gorenberg^a, and V. N. Kuleznev^b

^a *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b *Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

^c *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: ild@chph.ras.ru*

Abstract—Feasibility studies directed at the parallel increase in the elastic modulus and impact toughness of polypropylene via introduction of ultradispersed CaCO₃ particles with dimensions of 100 (Socal U1S2) and 60 nm (Socal 312V) have been performed. The effects of the content and dimensions of CaCO₃ particles and the nature of a surfactant on the character of distribution of particles, the thermophysical characteristics of the polymer matrix, and the mechanical characteristics and heat-impact resistance of the nanocomposites are analyzed. Microscopic studies reveal that nanoparticles show a tendency toward structuring. DSC studies have proved the nucleating action of ultradispersed particles during the crystallization of PP. For the composites containing 15 vol % of Socal 312V CaCO₃ nanoparticles, the increase in the tensile elastic modulus achieves its maximum; depending on the nature of the surfactant, the strengthening effect increases by 70–40%. As compared to the initial PP, the presence of ultradispersed particles in the composites prevents a decrease in the storage modulus of PP with increasing temperature from 0 to 50° N; as a result, the strengthening effect increases from 30–40% at temperatures below the glass transition temperature to 40–75% at 50°C. For the nanocomposites with U1S2 in the presence of Triton X-100 or fluorinated telomer alcohol, the impact toughness increases over the entire filler content interval; when the filler concentration is 15 vol %, the impact toughness of nanocomposites is higher than that of the initial PP by factors of 3 and 4.5, respectively. It has been found that nanocomposites containing 5 vol % CaCO₃ nanoparticles show the effect of thermal stabilization, which comes up to about 50°C.

УДК 541.64:535.5

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОКРАСКА
РАДИАЦИОННО МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В БЛОКАХ****© 2008 г. Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Клименко, Д. И. Селиверстов,
А. М. Сергеев, С. А. Хатипов***Государственный научный центр Российской Федерации
Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10*

Поступила в редакцию 04.07.2007 г.

Принята в печать 28.02.2008 г.

Спектрально-люминесцентные исследования показали, что γ -облучение объемных образцов ПТФЭ (блоков) в области 330–340°C инициирует образование тех же оптических центров, что и в тонких пленках. Облученные образцы становятся флуоресцирующими и приобретают окраску от светло-желтого до желтого. Спектральный состав флуоресцентного свечения и окраска образцов зависят от величины поглощенной дозы и температуры облучения. Спектр флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 313 нм лежит в пределах 350–600 нм и определяется разными оптическими центрами испускания. Установлено, что центры флуоресценции и окраски неодинаково распределены по объему образцов. Концентрация оптических центров в приповерхностных слоях образцов (до глубины 0.3–1.0 мм в зависимости от образца) выше, чем в удаленных от поверхности. В последних спектральный состав свечения определяется преимущественно центрами с более коротковолновой флуоресценцией. Центральная зона образцов практически не флуоресцирует и не окрашена. Сделан вывод о том, что неравномерность распределения оптических центров обусловлена градиентом концентрации молекулярного кислорода в объеме образцов, возникающем в процессе их облучения (обедненные – внутренние слои и насыщенные – поверхностные). Получены новые доказательства образования в основной цепи полиеновых фрагментов, ответственных за флуоресцентные свойства и окраску модифицированного ПТФЭ. Их строение описывается структурной формулой $\dots\text{CF}_2-(\text{CF}=\text{CF})_n-\text{CF}_2\dots$ с $n = 4-7$.

ВВЕДЕНИЕ

Долгое время считалось, что ПТФЭ относится к группе полимеров, в которых доминирующим процессом при воздействии ионизирующего излучения является деструкция основных цепей, падение ММ и, как следствие, значительное ухудшение физико-механических свойств [1, 2]. Вместе с тем в последнее время было установлено, что облучение ПТФЭ в области температур выше точки плавления кристаллитов приводит к увеличению модуля упругости, предела текучести и радиационной стойкости [3, 4]. Такие изменения свойств объяснялись радиационно-химическим сшиванием полимерных цепей [3–7]. Кроме того, получе-

ны доказательства разветвления цепей и некоторых других химических изменений [8–11].

Недавно мы показали, что подвергнутые γ -облучению вблизи температуры плавления в условиях вакуума или в атмосфере аргона пленки ПТФЭ (толщиной 95 мкм) приобретают флуоресцентные свойства и окраску [12]. Наиболее ярко флуоресцирующими получились образцы, облученные в атмосфере аргона (дозой 200 кГр) с незначительным содержанием атмосферного кислорода. Установлено, что за флуоресцентные свойства и окраску ответственны образующиеся в полимере оптические центры разного типа, соотношение концентраций которых зависит от условий облучения. Высказана гипотеза о том, что эти центры представляют собой π -сопряженные *транс*-полиены разной длины. Вопрос о том,

E-mail: seliverstov@cc.nifhi.ac.ru (Селиверстов Денис Иванович).

в какой последовательности идет образование и накопление указанных оптических центров, в работе [12] не изучался. И уж вовсе не исследованными остались оптические центры окраски.

Настоящая работа является продолжением работы [12] и посвящена изучению люминесцентных свойств и окраски блочных образцов ПТФЭ, облученных выше температуры плавления. Представляло интерес выяснить особенности формирования оптических центров люминесценции и окраски в объемных образцах больших размеров, в том числе распределение центров по объему образца, зависимость оптических свойств от условий γ -облучения, а также уточнить химическую структуру оптических центров испускания с учетом особенностей абсорбционных и флуоресцентных свойств модельных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили блочные образцы промышленного ПТФЭ (ТУ 6-05-810) высотой 120 мм и диаметром 40–110 мм. Облучение проводили в интервале $T_{\text{обл}} = 330\text{--}340^\circ\text{C}$ на источнике γ -излучения ^{60}Co в термостабилизируемой камере, заполненной аргоном квалификации о.ч. при атмосферном давлении с контролируемой примесью паров воды и молекулярного кислорода на уровне 0.0003 и 0.0002% соответственно.

Мощность поглощенной дозы составляла 5 кГр/ч. Образцы облучали до поглощенных доз 100 и 200 кГр. Спектральные исследования проводили при комнатной температуре на спектрофлуориметре фирмы “Perkin-Elmer” (модель LS-5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные объемные образцы ПТФЭ до облучения имели белый цвет, и у них отсутствовала флуоресценция. После облучения дозами 100 и 200 кГр образцы стали флуоресцирующими, что можно было визуально наблюдать в УФ-лучах.

Образцы ПТФЭ, облученные в интервале $T_{\text{обл}} = 330\text{--}340^\circ\text{C}$ дозой 100 кГр, сохраняют белый цвет и обнаруживают бело-голубую флуоресценцию. При дозе 200 кГр и $T_{\text{обл}} = 330$ и 340°C образ-

цы приобретают светло-желтую и желтую окраску соответственно и обнаруживают такого же цвета флуоресценцию. Ранее [12] нами было показано, что облучение пленочных образцов при дозе 200 кГр в присутствии примеси паров воды и молекулярного кислорода приводит к появлению флуоресценции и окраски. Подобный результат получен в данной работе для блочных образцов.

Изменения оптических свойств облученных пленок ПТФЭ были объяснены образованием разных типов оптических центров [12]. Анализ спектральных характеристик облученных блочных образцов ПТФЭ позволил заключить, что они определяются, как и в случае пленок, различным содержанием четырех основных оптических центров испускания. Центру I с наиболее коротковолновым испусканием соответствует полоса, максимум которой приходится на область 360–380 нм. Максимум полосы флуоресценции у центра II находится в области 425–440 нм, а у центров III и IV – в областях 470–490 и 520–550 нм соответственно [12]. Более точное определение положения максимумов полос испускания отдельных оптических центров затруднено из-за их большой полуширины и взаимного перекрывания полос разных центров.

Ниже будут рассмотрены результаты детального изучения особенностей флуоресцентных свойств и окраски облученных блоков ПТФЭ на примере трех типичных образцов: 1 – белого цвета, 2 – светло-желтого, 3 – желтого. На рис. 1а представлены спектры флуоресценции этих образцов, полученные при возбуждении светом с длиной волны 313 нм. Спектры испускания рассматриваемых образцов представляют собой бесструктурные полосы с максимумами при 400 (для первого образца), 435 (для второго) и 445 нм (для третьего). Спектр образца 1 представляет собой суперпозицию полос, в основном относящихся к центрам I и II. В спектре образца 2 вклад полосы центра I несколько меньше. Основной вклад в него вносят полоса центра II и полоса центра III, причем вклад последней несколько меньше. Вид спектра образца 3 определяется преимущественно суперпозицией полос центров II и III. Кроме того, отчетливо проявляется полоса центра IV в виде перегиба при длине волны 520 нм. Полученные данные свидетельствуют о том, что на первой стадии облучения образуются в основном

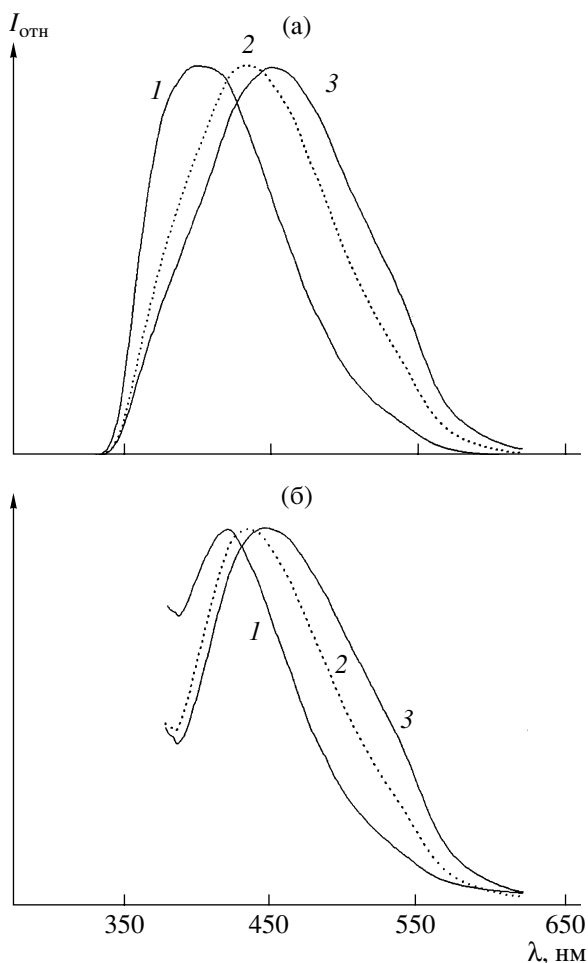


Рис. 1. Спектры флуоресценции облученных образцов ПТФЭ при возбуждении светом с длиной волны 313 (а) и 365 нм (б). Номера спектров соответствуют номерам образцов.

центры с более коротковолновой полосой испускания. На следующей стадии часть этих центров, по-видимому, превращается в центры с более длинноволновыми полосами испускания.

Свет с длиной волны 365 нм не поглощается оптическим центром I. Поэтому в спектре флуоресценции тех же образцов соответствующая ему полоса отсутствует (рис. 1б). Основной максимум при 425 нм в спектре образца 1 на рис. 1б определяется флуоресценцией центра II. Вклад полос центров III и IV в рассматриваемый спектр заметно меньше, чем в спектры образцов 2 и 3. Они ответственны за его медленно спадающий длинноволновый край. Спектры образцов 2 и 3 определяются главным образом вкладом полос центров III и IV. Наиболее отчетливо центры III и IV про-

являются при возбуждении флуоресценции светом с длиной волны 440 и 490 нм соответственно. В данном случае центры I и II не возбуждаются, и их флуоресценция в спектрах образцов не проявляется.

Исследование блоков ПТФЭ позволило изучить распределение центров окраски и флуоресценции по объему образца. Оказалось, что центры окраски под действием ионизирующего излучения образуются в поверхностном слое (толщиной порядка одного миллиметра). Формирование центров флуоресценции происходит более эффективно в поверхностном слое, а также в приповерхностных слоях. Это хорошо видно визуально при освещении образца УФ-лучами. На рис. 2 представлены фотографии сечения облученного образца, полученные при освещении УФ-лучами (рис. 2а) и дневным светом (рис. 2б). На снимке в УФ-лучах центральная область образца выглядит темной. Иными словами, указанный участок не содержит флуоресцирующих центров. В дневном свете сечение образца за исключением окрашенного тонкого поверхностного слоя имеет белый цвет (т.е. такой же, как и цвет поверхности исходного образца).

Более подробная информация о распределении оптических центров по объему образца была получена путем исследования спектров флуоресценции слоев в зависимости от глубины их залегания относительно поверхности. На рис. 3 приведены спектры флуоресценции различных слоев для образцов 1 и 2, записанные при возбуждении светом с длиной волны 313 нм. Для образца 1 наиболее интенсивным получился спектр флуоресценции поверхностного слоя (кривая 1 на рис. 3а). Максимум этого спектра приходится на длину волны 410 нм. По мере увеличения глубины залегания слоя соответствующий ему спектр флуоресценции оказывается менее интенсивным, а максимум – смещенным в коротковолновую сторону. Так, интенсивность спектра слоя, отстоящего от поверхности на 1 мм, составляет 25% от интенсивности флуоресценции спектра поверхностного слоя, а его максимум (375 нм) смещен на 35 нм. Это указывает на то, что в приповерхностных слоях с увеличением глубины уменьшается содержание оптических центров испускания, при-

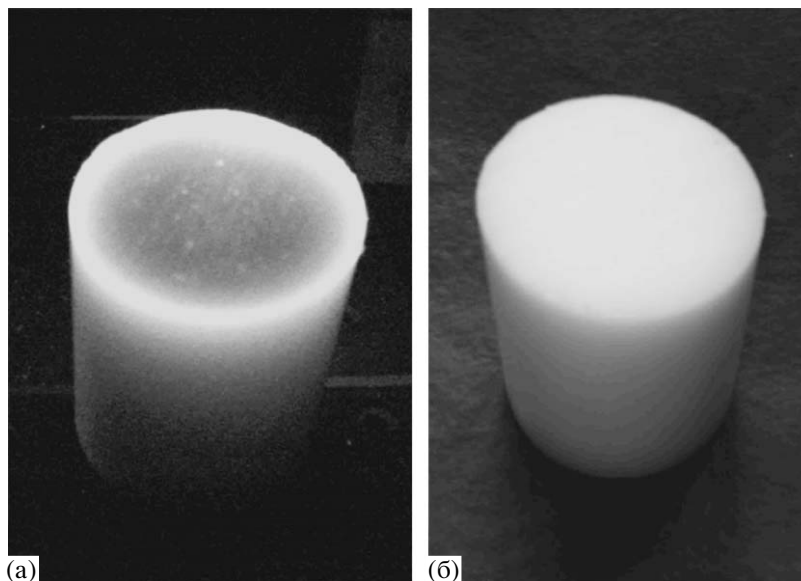


Рис. 2. Образец 2 в УФ-лучах (а) и в видимом свете (б).

чем более заметно снижается доля центров с более длинноволновым испусканием.

Спектр флуоресценции поверхностного слоя образца 2 (рис. 3б, кривая 1) имеет максимум при 425 нм, что свидетельствует об основном вкладе в спектр полосы центра II. Максимумы спектров флуоресценции приповерхностных слоев образца 2 также смещены по отношению к максимуму испускания поверхностного слоя в коротковолновую сторону. Величина смещения монотонно возрастает по мере увеличения глубины залегания слоя. Максимум спектра слоя, залегающего на глубине 0.9 мм, расположен на длине волны 380 нм. Следовательно, в данном слое концентрация центра I преобладает по сравнению с концентрацией других центров испускания. Зависимость интенсивности спектров флуоресценции от глубины залегания слоя отличается от той, которая наблюдается для образца 1. Наиболее интенсивным является спектр слоя, находящегося на глубине 0.2 мм. При этом максимум его спектра приходится на длину волны 410 нм, т.е. совпадает с максимумом спектра слоя 0.0 образца 1. Спектры имеют сходный вид, что указывает на одинаковый характер распределения в них оптических центров свечения.

Максимум спектра флуоресценции поверхностного слоя образца 3 при возбуждении светом

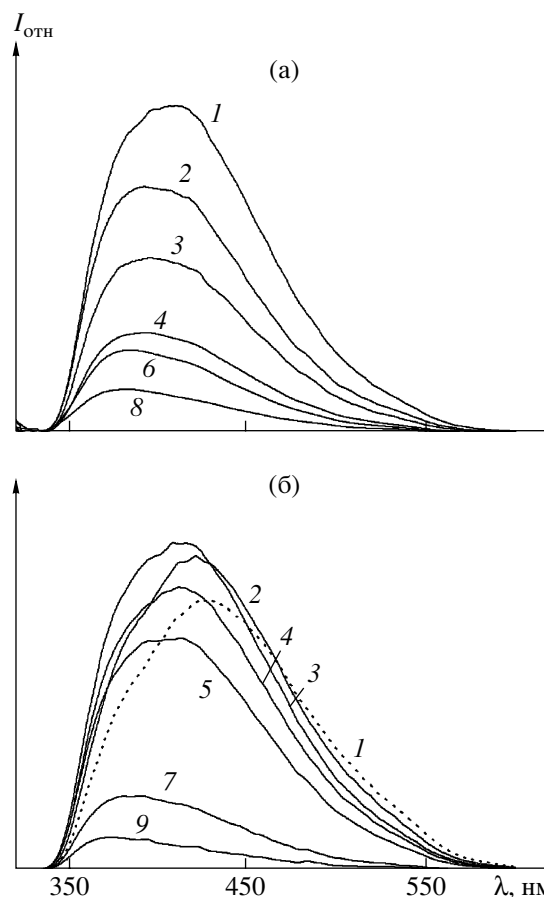


Рис. 3. Спектры флуоресценции поверхностного слоя (1) и приповерхностных срезов (2–9) образцов 1 (а) и 2 (б) при возбуждении светом 313 нм. Глубина залегания слоя 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.9 (7), 1.0 (8) и 2.0 мм (9).

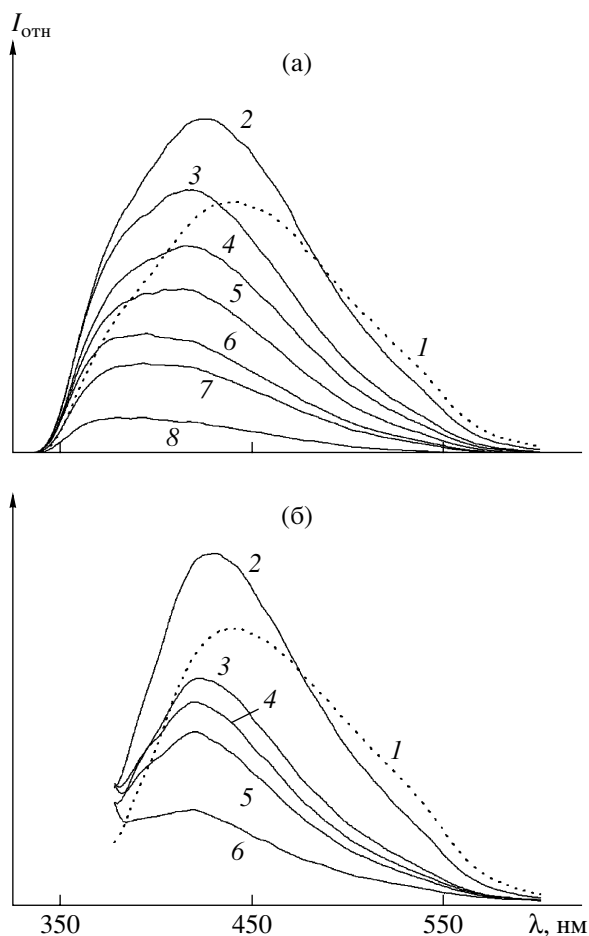


Рис. 4. Спектры флуоресценции поверхностного слоя (1) и приповерхностных срезов (2–8) образца 3 при возбуждении светом 313 (а) и 365 нм (б). Глубина залегания слоя 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.9 (6), 1.0 (7) и 2.0 мм (8).

313 нм приходится на длину волны 445 нм (рис. 4а). Это свидетельствует о том, что наблюдаемый спектр сформирован преимущественно суперпозицией полос испускания центров II, III и IV. Максимум спектра слоя с глубиной залегания 0.1 мм смещен в более коротковолновую сторону ($\lambda_{\text{макс}} = 425$ нм), что вызвано более высоким содержанием в слое центров II. И для данного образца с увеличением глубины залегания слоя длина волны максимума флуоресценции смещается к более коротким длинам волн. Для слоев, залегающих на глубине 1 и 2 мм соответственно, максимум расположен на длине волны 380 нм. В этих слоях наибольшее содержание имеет центр I. Зависимость интенсивности спектров флуоресценции от глубины залегания слоя в образце 3 подобна той, которая наблюдается для образца 2. Наи-

более интенсивным является спектр слоя с глубиной залегания 0.1 мм. Спектр немного смещен в длинноволновую область по сравнению со спектрами поверхностного слоя образца 1 и слоя с глубиной залегания 0.2 мм образца 2, что указывает на больший вклад в него полосы центра III.

На рис. 4б представлены спектры флуоресценции разных слоев образца 3, которые получены при возбуждении светом с длиной волны 365 нм. Максимум спектра поверхностного слоя расположен в той же области, что и при возбуждении светом 313 нм, а у приповерхностных слоев он постепенно смещается в коротковолновую область. У наиболее интенсивного спектра, отвечающего слою с глубиной залегания 0.1 мм, максимум приходится на длину волны 420 нм. Последующие слои характеризуются слабой флуоресценцией, а у слоев, расположенных на глубине 0.9 мм и глубже, она вовсе отсутствует.

Таким образом, при облучении ПТФЭ флуоресцирующие центры образуются преимущественно в поверхностном и приповерхностных слоях образцов до глубины 0.5 мм. Причем, если для образца 1 наиболее интенсивным является спектр поверхностного слоя, то для образцов 2 и 3 наиболее интенсивны спектры приповерхностных слоев. Интенсивность спектров у слоев с глубиной залегания 0.1 и 0.2 мм в образце 2 на ~20%, а у слоя, расположенного на глубине 0.1 мм в образце 3, на ~30% больше интенсивности флуоресценции спектра поверхностного слоя. При этом для всех образцов с увеличением глубины залегания слоя возрастает относительный вклад центров с коротковолновой флуоресценцией.

Соображения о строении и механизме образования оптических центров флуоресценции были высказаны в предыдущей работе [12]. Предполагалось, что γ -излучение инициирует в ПТФЭ различные химические превращения и, в частности, такие, которые завершаются образованием ненасыщенных сопряженных фрагментов в основной цепи полиенового типа $-(CF=CF)_x-\dots-(CF=CF)_n-x-\dots$. Такое предположение подтверждают факты образования полиеновых фрагментов в основной цепи полимеров, состоящих из углеродных атомов $(-C-C-C-C-)$. Некоторые участки цепи превращаются во фрагменты $(-C=C-C=C-)$ при термо-

обработке или под воздействием УФ-света. Примерами являются поливиниловый спирт [13], полистирол [14] и другие полимеры.

Подходящими модельными соединениями для этих сопряженных структур могут служить алкилполиены с общей формулой $H_3C-(CH=CH)_n-CH_3$. Применение молекул полиенов в качестве моделей к фторированным ненасыщенным фрагментам цепи ПТФЭ вполне оправдано. Известно, что полосы поглощения и флуоресценции сопряженных углеводородов различного строения практически не меняются при фторировании молекул полиенов. Об этом свидетельствуют данные по фторзамещенным ароматическим цепочечным углеводородам – стильбену и дистирилбензолу [15]. Соотнесение оптических центров ПТФЭ с соответствующей моделью было проведено ранее [12] по совпадению положения полосы поглощения соединения указанного ряда с положением полосы возбуждения флуоресценции определенного центра. Однако в этом подходе не были учтены особенности абсорбционных и флуоресцентных свойств полиенов.

Согласно литературным данным [16], в *транс*-полиенах с числом двойных связей 4-7 низшее синглетное возбужденное электронное состояние имеет симметрию A_g и переход в такое состояние запрещен в дипольном приближении. Разрешенным является переход во второе возбужденное состояние–переход $S_0(A_g) \rightarrow S_2(B_u)$. Интенсивная длинноволновая полоса в спектрах поглощения и возбуждения флуоресценции соответствует именно этому переходу, а полоса поглощения, связанная с переходом в первое возбужденное состояние ($S_1(A_g)$), крайне слаба по интенсивности. Флуоресцентный переход в указанных полиенах ($S_1(A_g) \rightarrow S_0(A_g)$) разрешается в результате электронно-колебательных взаимодействий с участием низкочастотных ($\sim 100\text{ см}^{-1}$) колебаний, и с ним связана довольно интенсивная флуоресценция [17–20]. Именно из-за того, что присутствующая в спектрах поглощения длинноволновая полоса относится к электронному переходу $S_0 \rightarrow S_2$, для этих соединений наблюдается значительный стоксов сдвиг между спектрами поглощения и флуоресценции. Для гексадекагептаена он составляет 6000 см^{-1} (максимум длинноволновой

Области свечения оптических центров испускания и положение максимумов флуоресценции модельных соединений $R-(CH=CH)_n-R$

Оптический центр	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм	n	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм
I	360–375	4	370; 393 [16]
II	420–440	5	407; 438 [17]
III	450–490	6	460; 495 [18]
IV	510–550	7	512; 557 [19]

полосы поглощения расположен на длине волны 390 нм [21], а электронный 0–0-переход в спектре флуоресценции – на длине волны 510 нм [20]). Между тем разность энергий между максимумом длинноволновой полосы в спектрах возбуждения флуоресценции и максимумом флуоресценции обнаруженных нами ранее оптических центров в облученном ПТФЭ значительно меньше ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$ для центра IV). Иначе говоря, скорее всего, в спектрах возбуждения флуоресценции в работе [12] проявляется электронный переход в низшее возбужденное синглетное состояние (переход $S_0 \rightarrow S_1$). Это может быть связано с разрешенным характером перехода $S_0 \rightarrow S_1$, например, вследствие искажения конфигурации молекул и понижения ее симметрии. Таким образом, идентификация образующихся в облученном ПТФЭ оптических центров путем сопоставления их спектров возбуждения флуоресценции и спектров поглощения модельных полиенов может привести к ошибке, а именно, завышению длины цепи сопряжения. Правильнее в данном случае опираться на спектры флуоресценции.

Идентификация химической структуры оптических центров с учетом указанных соображений дана в таблице. Наблюдаемую нами самую коротковолновую флуоресценцию в области 365–380 нм (центр I) следует приписать структуре – $(CF=CF)_{4-}$, модельным соединением которой является тетраен [17]. Центр II с полосой флуоресценции в области 410–430 можно отнести к излучению фрагментов пентаенового строения [18]. Наконец, длинноволновая флуоресценция (450–490 нм (центр III) и 520–550 нм (центр IV) по поло-

жению совпадает с излучением соединений с гексаеновой [19] и гептаеновой [20] структурой соответственно.

Также необходимо обратить внимание на то, что в таблице отсутствуют структуры с двумя и тремя двойными связями. Это связано с тем, что бутадиен и гексатриен обладают крайне слабой флуоресценцией, как полагают в работе [22], из-за сильного искажения геометрии указанных молекул в низшем возбужденном состоянии, так что выявить их флуоресцентными методами не представляется возможным. Однако естественно ожидать, что они также образуются в облученном ПТФЭ как промежуточные структуры при формировании цепей с четырьмя и более двойными связями $C=C$.

Рассмотрим вопрос о возникновении окраски у облученных образцов ПТФЭ. Наличие цвета у объекта означает, что он содержит оптические центры, поглощающие определенную часть видимого света. Полосы поглощения, отвечающие структурам с $n = 4-6$, расположены в ближней УФ-области спектра. Поэтому у облученных образцов ПТФЭ, содержащих оптические центры I–III, не возникает окраски и они белого цвета, как и необлученный образец. Структура с $n = 7$ имеет интенсивную полосу поглощения, длинноволновый край которой простирается в область 380–420 нм. Когда облученный образец содержит эту структуру (оптический центр IV) в достаточно большой концентрации, он приобретает желтоватую или желтую окраску. При небольшой концентрации таких центров, как в образце 1, они не влияют на цвет, и образец остается белым. В образце 2 содержание центров IV выше, чем в образце 1, благодаря чему он приобретает светло-желтую окраску. В образце 3 доля этих центров еще больше, что вызывает углубление окраски – данный образец имеет насыщенный желтый цвет.

Неоднородное распределение центров флуоресценции и окраски по объему образца непосредственно связано с механизмом радиационно-химических процессов, приводящих к образованию *транс*-полиеновых фрагментов в полимерной цепи ПТФЭ, и важной ролью молекулярного кислорода в протекании этих процессов.

В предыдущей работе [12] нами было показано, что в пленочных образцах толщиной 100 мкм образование полиеновых структур наблюдается при наличии в реакционной камере примеси молекулярного кислорода (в концентрации 10^{-8} – 10^{-6} моль/л), способного диффундировать в объем облучаемого образца. Причем как увеличение, так и уменьшение содержания кислорода в реакционной камере за пределы указанного интервала приводило к ослаблению флуоресценции вплоть до ее исчезновения.

В настоящей работе исследованы блочные образцы, которые облучали в инертной среде с примесью молекулярного кислорода на уровне 5×10^{-8} моль/л. При данной концентрации кислорода, согласно работе [12], должно наблюдаться эффективное образование длинных цепей сопряжения. Кроме того, естественно ожидать, что в объеме блочных образцов в отличие от пленок при ограниченном притоке кислорода возникает градиент концентрации за счет расходования кислорода в радиационно-химических реакциях в приповерхностных слоях. Снижение содержания кислорода с глубиной образца должно приводить к уменьшению концентрации и длины полиеновых структур. В результате, по мере увеличения глубины залегания слоя соответствующий ему спектр флуоресценции оказывается менее интенсивным, а максимум – смещенным в коротковолновую сторону.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе установлено, что под воздействием γ -лучей на объемные образцы ПТФЭ в атмосфере аргона при температуре порядка 330°C у них появляется флуоресценция и изменяется их цвет.

Изменение цвета и спектральный состав флуоресценции зависят от поглощенной дозы и температуры облучения. При дозах, не превышающих 100 кГр, и $T_{\text{обл}} = 330$ – 340 °C окраска остается белой, а флуоресценция имеет светло-голубой цвет. При дозе 200 кГр образцы приобретают цвет от светло-желтого при $T_{\text{обл}} = 330$ °C до желтого при $T_{\text{обл}} = 340$ °C и такого же цвета флуоресценцию. Оптические центры окраски возникают

лишь в поверхностном слое образцов толщиной не более 1 мм.

Флуоресценция облученных образцов определяется наличием четырех основных оптических центров испускания. Оптические центры неравномерно распределены по объему. Более ярко флуоресцируют поверхностный и приповерхностный слои. У более глубоко расположенных слоев интенсивность флуоресценции быстро уменьшается с увеличением глубины их залегания. Сделан вывод о том, что неравномерность распределения оптических центров, образующихся в радиационно-химических реакциях с участием молекулярного кислорода, обусловлена градиентом его концентрации в объеме образцов (обедненные – внутренние слои и насыщенные – поверхностные).

Установлено, что спектральный состав флуоресценции меняется в зависимости от величины поглощенной дозы и температуры облучения. Эти изменения вызваны тем, что первоначально появляются центры с более коротковолновой флуоресценцией (350–400 нм), а с увеличением дозы происходит накопление центров с более длинноволновым испусканием (400–550 нм). Получены новые доказательства образования в основной цепи полиеновых фрагментов, ответственных за флуоресцентные свойства модифицированного ПТФЭ. Их строение описывается структурной формулой $\dots\text{CF}_2-(\text{CF}=\text{CF})_n-\text{CF}_2\dots$ с $n = 4-7$. Найдено объяснение отсутствия центров флуоресценции с испусканием в области 250–350 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фторполимеры / Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. под ред. И.Л. Кнуянца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975.
2. Янова Л.П., Таубман А.Б. // Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы / Под ред. В.А. Каргина. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T. // Radiat. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 2. P. 269.
4. Oshima A., Ikeda S., Seguchi T., Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem. 1997. V. 49. № 2. P. 279.
5. Oshima A., Seguchi T., Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem. 1999. V. 55. № 1. P. 61.
6. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. // Radiat. Phys. Chem. 1999. V. 54. № 2. P. 165.
7. Tabata Y., Ikeda S., Oshima A. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2001. V. 185. № 1–4. P. 169.
8. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 59. № 3. P. 317.
9. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 6. P. 1571.
10. Lappan U., Geißler U., Haußler L., Jehnichen D., Pompe G., Lunkwitz K. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 2001. V. 185. № 1–4. P. 178.
11. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. // Radiat. Phys. Chem. 1999. V. 54. № 2. P. 165.
12. Хатинов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 263.
13. Maruyama K., Akahoshi H., Kobayashi M., Tanizaki Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1985. V. 58. P. 2923.
14. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
15. Васильева И.А., Нурмухаметов Р.Н., Киселева Н.А. // Оптика и спектроскопия. 2005. Т. 98. № 5. С. 820.
16. Granville M.F., Kohler B.E., Snow J.B. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 3765.
17. Gavin R.M., Weisman C., McVey J.K., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 522.
18. Christensen R.L., Kohler B.E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 1837.
19. Auerbach R.A., Christensen R.L., Cranville M.F., Kohler B.E. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 4.
20. Simpson J.H., McLaughlin L., Smith D.S., Christensen R.L. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 3360.
21. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
22. Hudson B.S., Kohler B.E. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1974. V. 25. P. 437.

Luminescence and Color of Radiation-Modified Polytetrafluoroethylene in Blocks

R. N. Nurmukhametov, V. G. Klimenko, D. I. Seliverstov,
A. M. Sergeev, and S. A. Khatipov

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

e-mail: seliverstov@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—Spectral–luminescent analysis has shown that γ -irradiation of bulky PTFE samples (blocks) in the range 330–340°C initiates generation of the same optical centers as in thin films. The irradiated samples become fluorescent and acquire a color ranging from light yellow to yellow. The spectral composition of fluorescence and the color of the samples depend on the absorbed dose and the irradiation temperature. The spectrum of fluorescence excited at a wavelength of 313 nm lies within 350–600 nm, and it is determined by various optical emitting centers. The fluorescence and color centers are distributed over the bulk of the samples in different ways. The concentration of optical centers in the near-surface layers of the samples (to a depth of 0.3–1.0 mm, depending on the sample) is higher than that in layers remote from the surface. In the latter layers, the spectral composition of fluorescence is primarily determined by shorter wavelength fluorescence centers. Almost no fluorescence is emitted from the central zone of the sample, and this zone is colorless. It is inferred that the nonuniform distribution of optical centers is related to the concentration gradient of molecular oxygen in the bulk of the samples appearing in the course of their radiation treatment (the inner layers are depleted of oxygen, while the surface layers are enriched in oxygen). New evidence is derived that polyene structures responsible for the fluorescent behavior and color of the modified PTFE are formed in main chains. The structure of these moieties is described by the structural formula $\dots\text{CF}_2-(\text{CF}=\text{CF})_n-\text{CF}_2\dots$, where $n = 4-7$.

УДК 541.64:539.3:532.72

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ¹

© 2008 г. С. А. Удра, В. И. Мащенко, **Л. А. Казарин**, В. И. Герасимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 24.10.2007 г.

Принята в печать 25.03.2008 г.

Исследовано влияние сдвиговых полей на скорость физического гелеобразования в полуразбавленных растворах сверхвысокомолекулярного полиакрилонитрила в пропиленкарбонате, а также на структурные особенности получаемых при этом гелей. Показано, что при 30–70°C в однородном сдвиговом поле с ростом величины напряжения сдвига индукционный период гелеобразования уменьшается от нескольких часов до нескольких секунд. Ход данных зависимостей достаточно близок при напряжениях сдвига выше 20 Па, заметные различия при указанных температурах наблюдаются лишь при низких напряжениях сдвига – меньше 15 Па. Обнаружено, что в зависимости от напряжения сдвига можно выделить два типа структурообразования при 70°C. При напряжениях до 15 Па выделяющаяся в процессе сдвиговой деформации полимерная фаза выстраивается вдоль линий сдвига, и образец макроскопически неоднороден, при более высоких напряжениях сдвига образуется однородная по всему объему образца структура.

ВВЕДЕНИЕ

Гели, представляющие собой трехмерные сети с узлами различной природы, благодаря своей структуре и свойствам давно привлекают внимание исследователей как промежуточное звено между жидким и твердым состоянием [1, 2]. Общепринята следующая классификация полимерных гелей в зависимости от природы связей между макромолекулами в узлах [2, 3]: химические гели, узлы которых образованы в результате сшивок между собой отдельных макромолекул ковалентными связями, и физические (термообратимые) гели, в которых узлы образованы за счет межмолекулярного ван-дер-ваальсова взаимодействия параллельно расположенных сегментов макромолекул или водородных связей. В зависимости от типа фазового разделения полимерного раствора в качестве узлов физических гелей могут выступать кристаллиты при кристалличе-

ском типе фазового разделения или обогащенная по полимеру фаза при жидкостном разделении [2, 3].

Существующий повышенный интерес к физическим гелям связан, кроме прочего, еще и с тем, что одной из важных стадий формирования полимерных волокон с высокими механическими свойствами является стадия, где прядильный раствор находится в геле-состоянии [4]. Эффективность использования геле-метода во многом зависит от свойств формируемого раствора, в частности, от скоростей протекания в нем фазового разделения. Хорошо известно, что одним из факторов, влияющих на скорость и характер протекания фазового разделения в растворах, являются внешние сдвиговые или растягивающие механические поля [5–9].

В этой связи представляется важным для управления структурой и свойствами гелей установление количественных корреляций между характеристиками внешних полей и кинетическими параметрами фазовых превращений, приводящих к образованию гелей в исследуемых растворах.

Ранее для системы высокомолекулярный ПАН–пропиленкарбонат были определены тем-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32711 и 05-03-08025) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: udras@mail.ru (Удра Сергей Александрович).

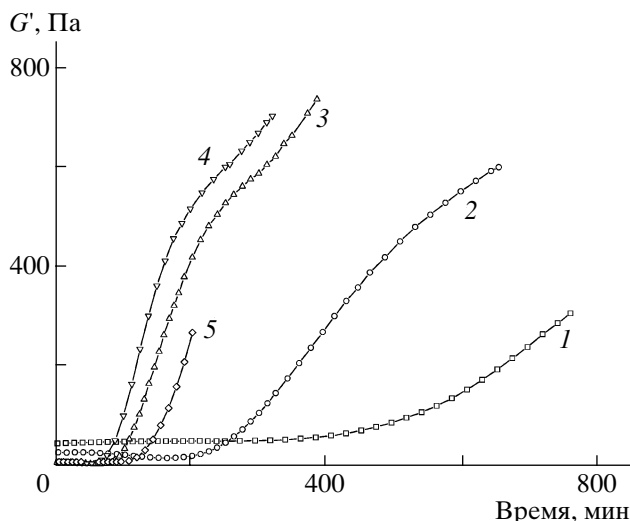


Рис. 1. Изменение модуля накопления G' во времени для системы ПАН–пропиленкарбонат при 30 (1), 45 (2), 60 (3), 70 (4) и 90°C (5). Частота колебаний 1 Гц.

пературно-временные условия протекания фазовых переходов в отсутствие внешних механических полей, и было показано, что фазовое разделение в растворе с концентрацией в пределах 0.5–5% происходит с образованием термообратимых гелей [10–12].

В данной работе впервые рассмотрено влияние однородных сдвиговых полей на процесс физического гелеобразования в подобной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован ПАН с $M_n = 2.5 \times 10^6$, полученный в Государственном научном центре Российской Федерации “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова” (Обнинский филиал) методом радиационной эмульсионной полимеризации [13, 14]. Растворителем служил пропиленкарбонат квалификации х. ч., плотность $\rho = 1.19 \text{ г/см}^3$, $T_{кр} = -55^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 240^\circ\text{C}$.

Раствор готовили по методике, описанной ранее [12], путем нагревания с перемешивания до 145°C и выдерживания при этой температуре, что обеспечивало однородность раствора. Для исследования процессов гелеобразования раствор охлаждали и термостатировали при требуемых температурах в течение времени проведения эксперимента.

Реологические свойства системы (вязкоупругие свойства и вязкость) изучали с помощью реометра RheoStress-600 (Германия), используя программное обеспечение “НААКЕ RheoWin”. В термостатируемую рабочую ячейку реометра конус–плоскость (диаметр конуса 35 мм, угол 2°) помещали необходимое количество раствора ПАН–пропиленкарбонат и выдерживали в течение 5 мин для установления температурного равновесия, после чего изучали поведение системы в заданном режиме при постоянной температуре. Для исследования вязкоупругих свойств системы применяли режим малоамплитудных крутильных колебаний, в процессе которых фиксировали значения модуля накопления G' , обусловленного упругой составляющей, и модуля потерь G'' , отражающего вязкую составляющую системы. При этом амплитуда колебаний соответствовала относительной вращательной деформации образца на 1%, при которой не происходило нарушение структуры гелей и изменение их вязкоупругих свойств. Частота колебаний соответствовала 1 Гц. Второй режим реализовывали путем задания с помощью реометра в системе постоянного напряжения сдвига τ требуемой величины. При этом фиксировали изменение вязкости системы η во времени.

Рентгенографические исследования образцов выполняли на установке УРС-55 (плоская кассета; излучение, фильтрованное никелем – $\text{CuK}\alpha$; $U = 40 \text{ кВ}$; $I = 20 \text{ мА}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика образования геля без сдвигового поля (в статических условиях)

Прежде чем рассматривать поведение системы в сдвиговом поле, в качестве исходной точки рассмотрим процесс гелеобразования в системе ПАН–пропиленкарбонат в статических условиях.

Как известно [15], процесс гелеобразования в полимерных растворах сопровождается ростом модуля накопления G' , который количественно характеризует упругие свойства системы.

На рис. 1 представлены изотермы изменения во времени G' для ряда температур в 2.5%-ном растворе ПАН–пропиленкарбонат в статических условиях [12]. За индукционный период гелеобразования $t_{инд}$ принято время, соответствующее на-

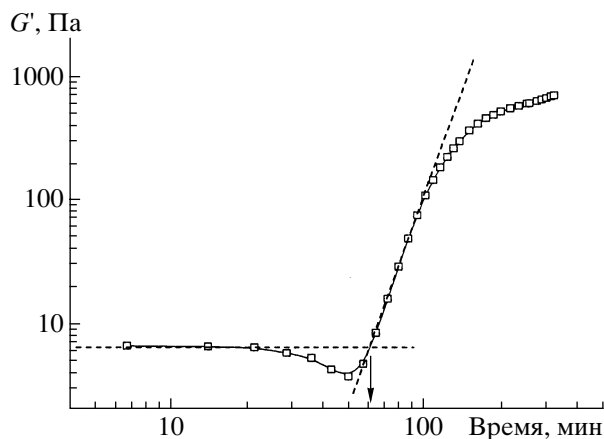


Рис. 2. Зависимость модуля накопления G' от времени при 70°C (частота колебаний 1 Гц). Начало роста изотермы G' , связанное с началом образования геля в системе, находили по пересечению линейных участков на кривой G' .

чалу роста G' (на рис. 2 оно указано как пересечение штриховых прямых для изотермы 4). Зависимость $t_{\text{инд}}$ от температуры представлена на рис. 3.

Данные рис. 1 и 3 свидетельствуют о том, что температурная зависимость времени начала образования геля в растворе (без сдвигового воздействия) имеет экстремальный характер с минимумом при 70°C [10–12].

Кинетика образования геля в однородном сдвиговом поле

Рассмотрим влияние сдвигового поля на скорость гелеобразования. Для исследования поведения системы ПАН–пропиленкарбонат в однородном сдвиговом поле использовали реометр с рабочей ячейкой конус–плоскость. Кинетику гелеобразования для системы ПАН–пропиленкарбонат в сдвиговом поле изучали в режиме постоянного напряжения сдвига (5–100 Па) и фиксировали изменение вязкости η во времени. Изучение гелеобразования в статических условиях показало, что существенные различия в структуре и свойствах гелей достигается при температурах гелеобразования 30 и 70°C [12], поэтому наиболее интересным представлялось исследовать влияние механических полей на структурообразование именно при данных температурах.

Типичная зависимость вязкости η от времени воздействия постоянного сдвигового напряжения приведена на рис. 4. Как видно, индукционный пе-

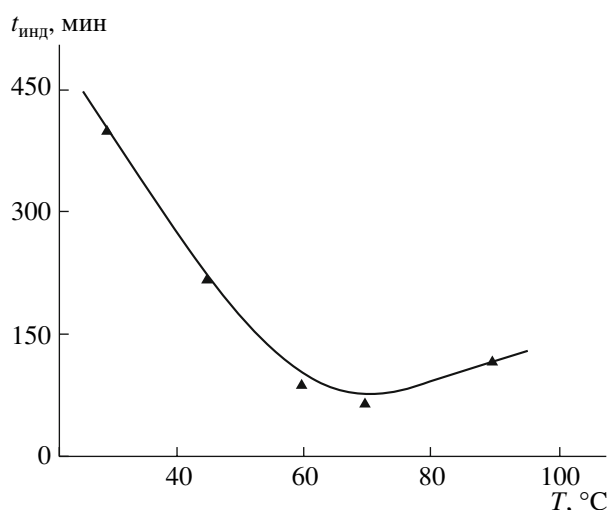


Рис. 3. Температурная зависимость индукционного периода гелеобразования $t_{\text{инд}}$ в системе 2.5 мас.% ПАН–пропиленкарбонат.

риод $t_{\text{инд}}$ (стадия I) характеризуется незначительным изменением вязкости во времени. Резкое возрастание вязкости (стадия II) свидетельствует о формировании в системе устойчивых межмолекулярных связей, приводящих к образованию геля. Падение вязкости после достижения максимума (стадия III) связано с макроскопическим разрушением геля. Длительность стадий I и II зависит от температуры и величины приложенного напряжения. Это следует из рис. 5, где приведены зависимости вязкости системы от времени воз-

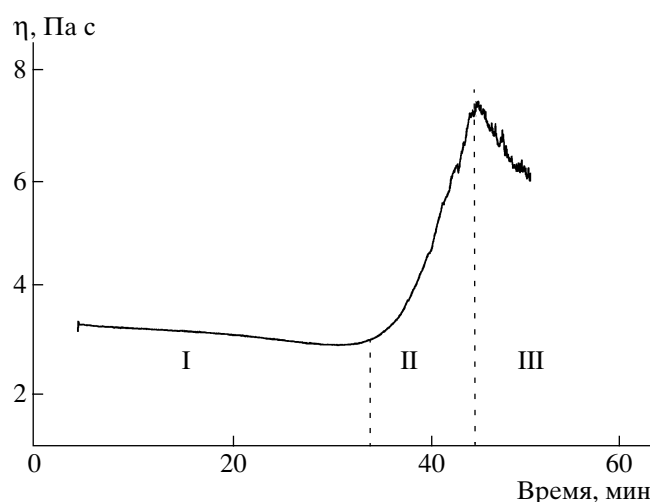


Рис. 4. Изменение вязкости раствора во времени в режиме однородного сдвига в системе ПАН–пропиленкарбонат при 70°C и сдвиговом напряжении 5 Па. Пояснения в тексте.

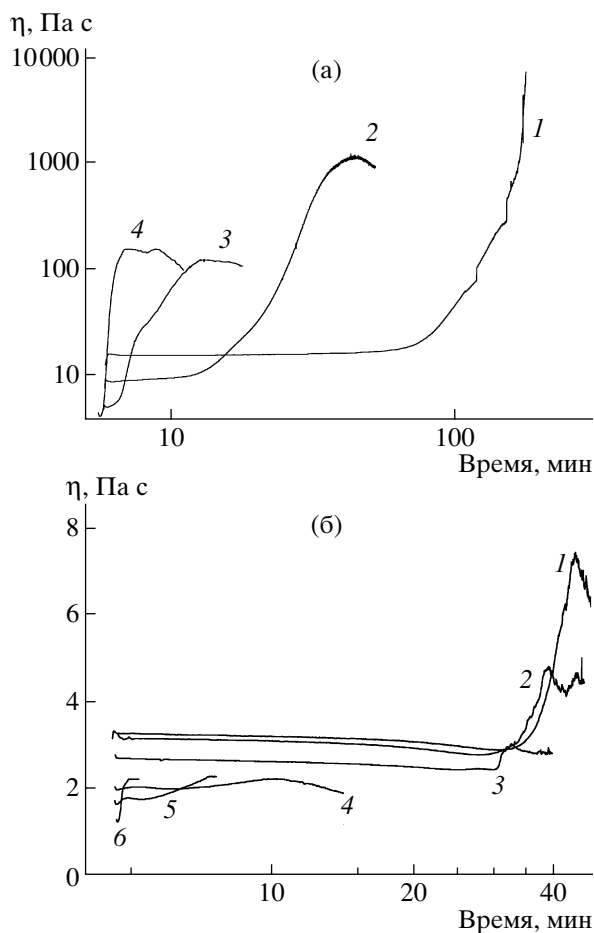


Рис. 5. Зависимость вязкости от времени воздействия различного по величине напряжения сдвига τ в системе ПАН–пропиленкарбонат при 30 (а) и 70°C (б). а: $\tau = 5$ (1), 20 (2), 50 (3), 100 Па (4); б: $\tau = 5$ (1), 10 (2), 15 (3), 30 (4), 50 (5), 100 Па (6).

действия сдвигового поля при 30 и 70°C. При 30°C длительность стадии I достаточно сильно уменьшается с увеличением приложенного напряжения: от 65 мин при 5 Па до 8 мин при 20 Па и 2 мин при 50 Па. При этом вязкость на стадии II возрастает более чем на два порядка (рис. 5а). При 70°C длительность стадии I при сдвиговом напряжении до 15 Па изменяется слабо и составляет 28 мин для 5 Па и 25 мин для 15 Па. Большие напряжения приводят к значительному уменьшению длительности стадии I. Так, при 20 Па длительность стадии I составляет 4 мин, при 50 Па – 2 мин. Вязкость на стадии II увеличивается в 1.5–2 раза (рис. 5б).

На рис. 6 приведены зависимости индукционного периода гелеобразования $t_{\text{инд}}$ от напряжения сдвига τ при 30 и 70°C, полученные из рис. 5. Как

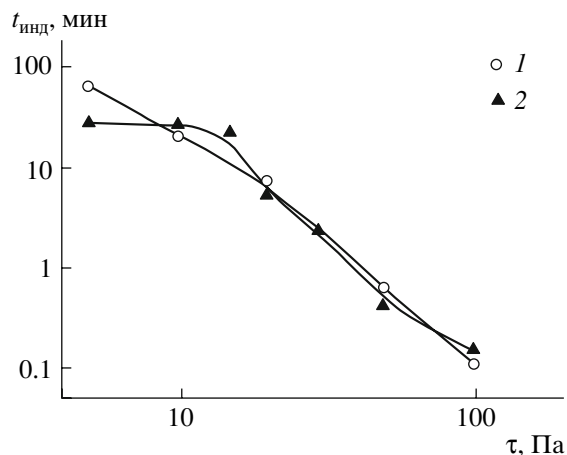


Рис. 6. Зависимость индукционного периода гелеобразования $t_{\text{инд}}$ в системе ПАН–пропиленкарбонат от напряжения сдвига при 30 (1) и 70°C (2).

видно, при 30°C наблюдается значительное уменьшение $t_{\text{инд}}$ на всем изученном интервале напряжений сдвига. Оно связано, очевидно, с тем, что механическое воздействие приводит к ориентации макромолекул, увеличению межмолекулярных взаимодействий и ускорению процесса фазового разделения [5]. При 70°C для небольших τ индукционный период слабо зависит от напряжения. Это может быть обусловлено высокой подвижностью макромолекул в растворе при 70°C и, как следствие, малой ориентационной способностью механического воздействия. При напряжении сдвига более 20 Па значительно уменьшается индукционный период гелеобразования с увеличением напряжения сдвига. Отметим, что на ход зависимостей $t_{\text{инд}}$ от напряжения сдвига при напряжениях выше 20 Па температурный фактор оказывает слабое влияние в изученном интервале температур 30–70°C.

Структура гелей, формирующихся в однородном сдвиговом поле

Структурные особенности гелей, получаемых в сдвиговом поле, определяются величиной действующего сдвигового напряжения и температурой. Как видно на рис. 5, гель сохраняет сплошность только при сдвиговом напряжении до 5 Па при 30°C. В остальных рассматриваемых случаях происходит разрушение геля под воздействием сдвигового поля. В связи с этим для дальнейшего исследования строения и свойств гелей сдвиговую

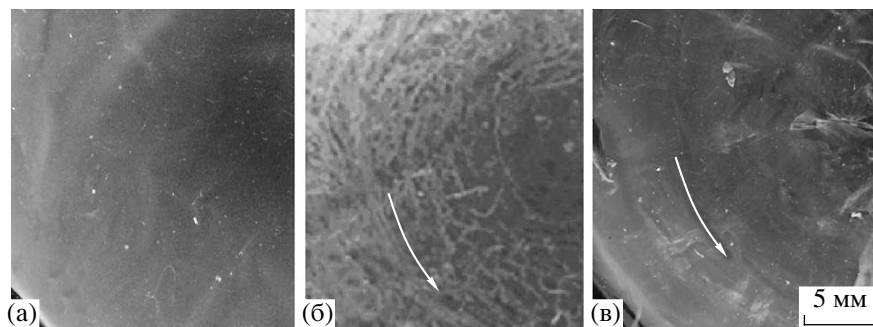


Рис. 7. Внешний вид гелей, полученных при 70°C в статических условиях (а) и в условиях постоянного сдвигового напряжения 5 Па (б) и 100 Па (в) (до максимальной вязкости). Стрелкой показано направление сдвиговой деформации.

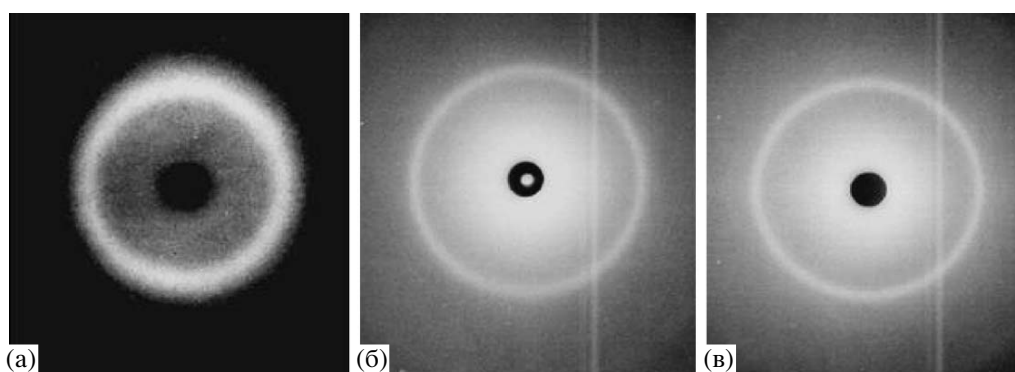


Рис. 8. Рентгенограммы геля ПАН–пропиленкарбонат (а), а также ксерогелей, приготовленных из гелей, сформированных в статических условиях (б) и в сдвиговом поле с напряжением 100 Па (в).

нагрузку перед участком III (рис. 4) убирала, и далее систему выдерживали в статических условиях до ее упрочнения за счет протекания гелеобразования в статических условиях. Затем созревший гель извлекали из ячейки реометра. Отметим, что при такой процедуре получаемая структура геля значительно отличается от структуры, формирующейся в процессе течения, поскольку без сдвиговой нагрузки происходит релаксация напряжения.

Фотографии образцов гелей, сформированных при 70°C в статических условиях, а также в сдвиговом поле с напряжением 5 и 100 Па представлены на рис. 7. Как видно, при небольших сдвиговых напряжениях полимерная фаза выстраивается вдоль линий сдвигового поля в виде макроскопических тяжей. При высоких сдвиговых напряжениях в образце формируется более однородная структура. Такое поведение можно объяснить следующим образом. При небольших сдвиговых напряжениях за достаточно длитель-

ный период перехода системы в гель частицы новой фазы вырастают до довольно крупных размеров, которые в процессе сдвига выстраиваются вдоль сдвиговых линий, что приводит к макроскопическим неоднородностям. В свою очередь при высоких сдвиговых напряжениях за счет ориентации макромолекул значительно возрастает скорость образования зародышей полимерной фазы, в результате чего формирующаяся структура макроскопически выглядит однородной.

На рентгенограммах в больших углах для всех гелеобразных образцов наблюдалось только диффузное рассеяние, характерное для пропиленкарбоната в отсутствие ПАН (рис. 8а), что, по-видимому, связано с низкой концентрацией полимера в исследованных системах.

Для характеристики влияния сдвиговой деформации на структуру материалов на основе гелей методом дифракции рентгеновских лучей изучали также ксерогели (гели без растворителя). Для

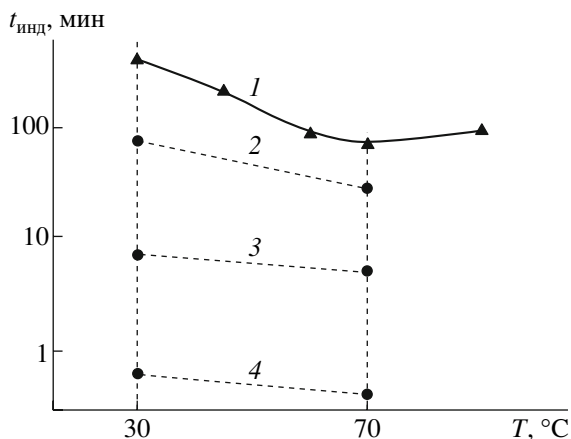


Рис. 9. Сравнение кинетических характеристик процессов гелеобразования в статических условиях и в сдвиговом поле в системе 2.5 мас. % ПАН–пропиленкарбонат. $\tau = 0$ (1), 5 (2), 20 (3) и 50 Па (4).

формирования ксерогелей образцы гелей помещали в избыток осадителя. Затем образцы высушивали при комнатной температуре в вакууме. Ксерогели готовили из гелей, полученных в статических условиях и под действием сдвигового поля. Пучок рентгеновских лучей наводили как в направлении, перпендикулярном сдвиговому линиям, так и в параллельном направлении. На рентгенограммах ксерогелей отчетливо обнаруживается кристаллическая структура ПАН (рис. 8б, 8в), в то же время ориентация на молекулярном уровне в образцах, сформированных как в сдвиговых, так и в статических условиях, практически отсутствует.

В заключение приведем обобщенные данные о времени начала гелеобразования (индукционном периоде) в системе ПАН–пропиленкарбонат, определенные для сдвиговых и статических условий (рис. 9). Сплошная линия – индукционный период гелеобразования в отсутствие сдвиговой деформации в зависимости от температуры раствора (данные рис. 3). Вертикальные штриховые линии при 30 и 70°C – температуры, при которых исследовали процессы гелеобразования при наложении сдвиговых полей. Точки на штриховых линиях отражают зависимость индукционного периода гелеобразования от величины сдвигового напряжения. Как видно на рис. 9, сдвиговое воздействие во всех случаях значительно ускоряет процесс формирования геля. Например, при 70°C в статических условиях индукционный пери-

од составляет 62 мин, а при напряжении сдвига 20 Па – 5 мин. Как известно [5], значительное ускорение процесса фазового разделения в сдвиговом поле характерно для кристаллизационного типа фазового разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Слонимский Г.А. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.
2. Панков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
3. Te Nijenhuis K. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 130. P. 1.
4. Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 2. P. 500.
5. Вишивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.
6. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
7. Ono K., Murakami K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1977. V. 15. № 8. P. 507.
8. De Carvalho W., Djabourov M. // Rheol. Acta. 1997. V. 36. № 6. P. 591.
9. Bashir Z., Atureliya S.K., Church S.P. // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. № 10. P. 2721.
10. Герасимов В.И., Казарин Л.А., Гонonenko А.В., Миронова А.А., Луховицкий В.И., Поликарпов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 325.
11. Гонonenko А.В. Дис. ... канд. хим. наук: М.: МГУ, 2000.
12. Удра С.А., Казарин Л.А., Маценко В.И., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1858.
13. Поликарпов В.В., Луховицкий В.И., Поздеева Р.М., Карнов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 10. С. 2207.
14. Луховицкий В.И., Поликарпов В.В. Технология радиационной эмульсионной полимеризации. М.: Атомиздат, 1980.
15. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.

Gelation in Solutions of High-Molecular-Mass Polyacrylonitrile under Shear Deformation

S. A. Udra, V. I. Mashchenko, **L. A. Kazarin**, and V. I. Gerasimov

Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

e-mail: udras@mail.ru

Abstract—The effect of shear fields on the rate of physical gelation in semidilute solutions of ultra-high-molecular-weight polyacrylonitrile in propylene carbonate and on the structural features of the resulting gels has been studied. At 30–70°C in the uniform shear field, the induction period of gelation decreases from several hours to several seconds with an increase in the shear stress. The patterns of these dependences are rather close at shear stresses above 20 Pa, while significant differences are observed at these temperatures only at low shear stresses (below 15 Pa). Depending on the shear stress, two types of gelation can be distinguished at 70°C. At stresses below 15 Pa, the polymer phase emerging in the course of shear deformation is aligned along shear lines and the sample is macroscopically nonuniform. At higher shear stresses, the structure of the sample is uniform throughout its bulk.

УДК 541.64:532.135

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСТЯНУТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ: АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹

© 2008 г. Н. К. Балабаев*, И. П. Бородин**, Т. Н. Хазанович***

*Институт математических проблем биологии Российской академии наук
142290 Пуцино, ул. Институтская, 4

**Костромской государственный технологический университет
156005 Кострома, ул. Дзержинского, 17

***Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 01.11.2007 г.

Принята в печать 07.07.2008 г.

Методом столкновительной молекулярной динамики изучена вязкоупругость растянутых полимерных цепей. С этой целью моделируются временные корреляционные функции флуктуаций микроскопического тензора напряжений, через которые выражаются релаксационные модули. Ранее для вычисления этих корреляционных функций в растянутых полимерных сетках была разработана приближенная теория, на основании которой были найдены деформационные зависимости модуля потерь. Показано, что рассчитанные зависимости качественно согласуются с результатами измерений в широкой области растяжений, включающей предразрывные деформации. Для проверки теории проведено сопоставление временных корреляционных функций флуктуаций тензора напряжений в одиночной растянутой цепи, найденных с помощью компьютерного моделирования и рассчитанных на основе существующей аналитической теории. Принята простая модель полимерной молекулы, представляющая собой цепь из N атомов, соединенных свободносочлененными упругими связями. Первый и N -й атомы присоединены гармоническими пружинами к неподвижным точкам, разделенным заданным расстоянием. Найдено, что затухание исследуемых временных корреляционных функций можно разделить на три стадии. После короткого начального участка, определяемого локальными движениями, наблюдается область степенного затухания, которая на больших временах сменяется моноэкспоненциальным спадом. Сравнение результатов моделирования с предсказаниями аналитической теории демонстрирует общее согласие. Некоторые расхождения проявляются прежде всего в зависимости показателя степенной релаксации от растяжения цепи.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] был сделан вывод, что эксперименты, в которых на статически растянутый эластомер накладывается малая осциллирующая деформация, могут дать уникальную информацию о наиболее растянутых (несущих нагрузку) цепях в деформированной полимерной сетке. Одна из возможных реализаций такого эксперимента – измерение скорости и поглощения звука в растянутой полоске резины. Из этих измерений могут быть определены компоненты комплексного модуля Юнга при разных степенях растяже-

ния. Чтобы извлечь из деформационных зависимостей вязкоупругих свойств информацию о строении и динамике цепей в полимерных сетках, нужна соответствующая молекулярная теория. Такая теория развивалась в работах [1–4] (см. также обзор [5]). Она основана на выражении модуля потерь через временные корреляционные функции флуктуаций микроскопического тензора напряжений (тензорного вириала, тензора потока импульса). При кратности статического растяжения λ вдоль оси x это выражение имеет вид

$$E''(\omega, \lambda) = \frac{\rho\omega}{k_B T} \int_0^{\infty} \left[K_{xxxx}(t, \lambda) + \frac{1}{2} K_{yyyy}(t, \lambda) + \frac{1}{2} K_{yyzz}(t, \lambda) - 2K_{xxyy}(t, \lambda) \right] \cos(\omega t) dt, \quad (1)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32814).

E-mail: balabaev@impb.psn.ru (Балабаев Николай Кириллович), khaz@center.chph.ras.ru (Хазанович Теодор Натанович).

где ρ – числовая плотность атомов в системе, ω – круговая частота, k_B – постоянная Больцмана, T – температура и $K_{\alpha\beta\mu\nu}$ – временные корреляционные функции:

$$K_{\alpha\beta\mu\nu}(t, \lambda) = \langle S_{\alpha\beta}(t)S_{\mu\nu}(0) \rangle_\lambda - \langle S_{\alpha\beta} \rangle_\lambda \langle S_{\mu\nu} \rangle_\lambda \quad (2)$$

Здесь $\alpha, \beta, \mu, \nu = \{x, y, z\}$; угловые скобки с индексом λ означают усреднение со статистическим распределением, равновесным при данном λ ; $S_{\alpha\beta}$ – компоненты микроскопического тензора потока импульса (тензора напряжений).

При вычислении затухания временных корреляционных функций (2) пренебрегается кинетической частью микроскопического тензора потока импульса, т.е. рассматриваются такие времена, за которые в пространстве импульсов устанавливается равновесие. Соответственно выражение для микроскопического тензора напряжений $S_{\alpha\beta}$ имеет вид [6]

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_{j\alpha} F_{j\beta}, \quad (3)$$

где $r_{j\alpha}$ – проекция радиуса-вектора j -го атома на ось α декартовой системы координат; $F_{j\beta}$ – проекция на ось β силы, действующей на j -й атом.

Внутрицепные движения, масштаб которых мал по сравнению с размерами цепей, но велик по сравнению с размерами мономеров, как надежно установлено [7], ответственны за диссипацию в переходной зоне частот от стеклообразного состояния к высокоэластическому. В ненабухших эластомерах и полимерных расплавах такие полуплокальные движения макромолекул хорошо описываются известной моделью Рауза. В этой модели цепь представляет собой последовательность броуновских частиц (бусин), связанных линейными (гармоническими) пружинами с нулевой равновесной длиной. В работе [4] было показано, что, согласно этой модели, модуль потерь в сетке любой структуры не зависит от деформации.

Однако при больших статических деформациях существенную роль играет конечная растяжимость цепей. В этом случае линейные пружины заменяются на нелинейные с потенциальной энергией

$$W(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}|) = -k_B T \ln P(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}|) \quad (4)$$

($P(\mathbf{r})$ – равновесное распределение расстояний между соседними бусинами).

Как и в твердых телах, каждый атом упруго-активной цепи в полимерной сетке имеет свое среднее положение в пространстве. Поэтому бусины в процессе микроброуновского движения флуктуируют около своих средних положений. Данное обстоятельство и трудность решения нелинейных уравнений заставили ввести в работе [1] квазираузовскую модель линейных пружин с анизотропными жесткостями, зависящими от равновесных расстояний между соседними бусинами. Помимо этого коэффициенты трения бусин полагались не зависящими от деформации цепей.

Надежды, которые возлагаются на исследования деформационных зависимостей вязкоупругости, требуют всесторонней проверки предпосылок, лежащих в основе теории. В настоящее время для такой проверки может быть применено компьютерное моделирование. В данной работе методом столкновительной молекулярной динамики [8, 9] моделируются временные корреляционные функции $K_{xxxx}(t)$ (x – направление растяжения) и $K_{yyyy}(t)$ при различных растяжениях цепи. Сравнение будет сделано для простейшей модели полимерной цепи, состоящей из атомов, связанных свободносочлененными упругими пружинами. Результаты моделирования будут сопоставлены с этими же временными корреляционными функциями, вычисленными в квазираузовском приближении. Таким образом, главная цель настоящей работы – проверка квазираузовского приближения. Следует также отметить, что нам неизвестны другие работы, в которых были бы вычислены и(или) смоделированы временные корреляционные функции тензоров напряжения в растянутых цепях.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Динамика системы описывается уравнениями Ньютона, включающими члены, которые учитывают взаимодействия частиц цепи с виртуальной средой (столкновительным термостатом) [8, 9]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_k \mathbf{p}_{i,k} \delta(t - t_{i,k}),$$

где $i = 1, \dots, N$; $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака; $\mathbf{p}_{i,k}$ – стохастический импульс силы, действующей на i -ю частицу со стороны виртуальной частицы в случайный момент времени $t_{i,k}$; $U = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – потенциальная энергия системы.

Виртуальные частицы массы m_0 подчиняются максвелловскому распределению по скоростям:

$$P(\mathbf{v}_0) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 \mathbf{v}_0^2}{2k_B T} \right)$$

(\mathbf{v}_0 – скорость виртуальной частицы, T – температура внешней среды, k_B – постоянная Больцмана). Столкновения атомов цепи с виртуальными частицами генерируются с помощью случайного пуассоновского процесса со средней частотой столкновений μ .

Полимерная молекула моделируется цепочкой из N атомов, положение которых определяется радиус-векторами $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Соседние атомы связаны упругими связями с потенциалом

$$U_b(r) = \frac{1}{2} k_b (r - b)^2 \quad (5)$$

Здесь b – равновесная длина связи, r – ее текущее значение, k_b – силовая постоянная, определяющая жесткость связи. Концевые частицы (1 и N) связаны с неподвижными точками \mathbf{r}_1^0 и \mathbf{r}_N^0 , расположенными на оси x на расстоянии d , гармонически пружинами нулевой длины. Соответствующий потенциал имеет вид

$$U_f = \frac{1}{2} k_f [(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0)^2 + (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_N^0)^2] \quad (6)$$

Растяжение цепи характеризуется расстоянием $d = |\mathbf{r}_1^0 - \mathbf{r}_N^0|$.

В качестве основных единиц при моделировании взяты длина, масса и энергия. Все другие единицы – производные основных. Моделирование было проведено для цепей из 25 и 100 бусин при следующих значениях параметров: длина связи $b = 1$, масса бусины $m = 1$, температура $k_B T = 1$, упругие константы $k_b = 100$, $k_f = 100$.

Параметры термостата m_0, μ связаны с вязкостью среды и должны удовлетворять условию, чтобы временные корреляционные функции, по-

лучаемые при моделировании, не зависели от этих параметров после перенормировки единицы времени. Для проверки этого условия временная корреляционная функция K_{xxxx} была вычислена для следующих наборов параметров: $m_0 = 1, \mu = 10$; $m_0 = 0.1, \mu = 100$; $m_0 = 1, \mu = 100$. Результаты моделирования для этих наборов представлены на рис. 1а. Взяв первый набор параметров в качестве основного, изменим шкалу времени для остальных вариантов, положив $t_k = t_0 \eta_k / \eta_1$, где номер набора параметров $k = 1, 2, 3$; коэффициент трения бусины в столкновительной среде $\eta = 2\mu m_0 / (m + m_0)$ [8]. В нашем случае это приводит к умножению на 1 для первого набора, на 1.818 для второго набора и на 10 для третьего набора. Как следует из рис. 1б, такая перенормировка дает совпадение спадов K_{xxxx} на сравнительно больших временах. В следующем разделе эти времена будут определены более подробно с использованием параметров $m_0 = 1, \mu = 10$.

Необходимо также отметить, что изменение упругой постоянной k_f в формуле (6) в 5 раз не повлияло сколько-нибудь заметно на результаты моделирования.

Программное обеспечение включает параллельные вычисления траекторий ансамбля независимых полимерных молекул (10^2 – 10^3 цепей). Для нахождения временных корреляционных функций и других структурных и динамических характеристик производится усреднение по траекториям и по ансамблю независимых молекул. Длина отдельной траектории обычно составляла $\sim 10^5 t_0$ (или $\sim 10^7$ шагов).

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Затухание временных корреляционных функций флуктуаций тензора напряжений при разном относительном растяжении цепи $u = d/(N-1)b$ показано на рис. 2 в логарифмических (а, в) и полул로그арифмических координатах (б, г). Здесь и далее мы ограничиваемся рассмотрением продольных $K_{xxxx} = K_l$ и поперечных $K_{yyyy} = K_c$ временных корреляционных функций, для остальных функций, входящих в правую часть формулы (1), характерно промежуточное поведение.

Как следует из рис. 1 и 2, имеются три области спада временных корреляционных функций: об-

ласть малых времен, промежуточная область степенного затухания и моноэкспоненциальное затухание при больших временах. Расхождения кривых в области малых времен на рис. 1 связаны с инерционными эффектами. В степенной области зависимость временных корреляционных функций от времени может быть представлена в виде

$$K_l = B_l(u)t^{-S_l(u)}, \quad K_c = B_c(u)t^{-S_c(u)} \quad (7)$$

Соответственно в экспоненциальной области

$$\begin{aligned} K_l &= C_l(u)\exp[-d_l(u)t], \\ K_c &= C_c(u)\exp[-d_c(u)t] \end{aligned} \quad (8)$$

Коэффициенты $B_l(u)$, $B_c(u)$, $C_l(u)$ и $C_c(u)$, показатели $S_l(u)$ и $S_c(u)$ и скорости релаксации $d_l(u)$ и $d_c(u)$ определены из спада временной корреляционной функции в соответствующих координатах.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

В работе [1] для поперечной и продольной временных корреляционных функций получены соотношения, которым можно придать вид

$$K_c = 2(k_B T)^2 \sum_{k=1}^N \exp(-t/\tau_{kc}) \quad (9)$$

$$K_l = 2(k_B T)^2 \sum_{k=1}^N [C_l \exp(-t/\tau_{kl}) + C_c \exp(-t/\tau_{kc})] \quad (10)$$

В квазираузовском приближении времена релаксации τ_{kl} и τ_{kc} и предэкспоненциальные множители C_l и C_c зависят от степени растяжения цепи. В данном приближении сохраняется интерпретация бусин как величин, огрубленно характеризующих положения субцепей, состоящих из многих атомов. Поэтому суммирование в выражениях (9) и (10) должно было идти до $n = N/g$, где g – число атомов в субцепи [2]. Однако на сравнительно больших временах, на которых наблюдается степенной спад, вклад членов с $k > n$ мал, и для того, чтобы не увеличивать число параметров, мы положили $g = 1$.

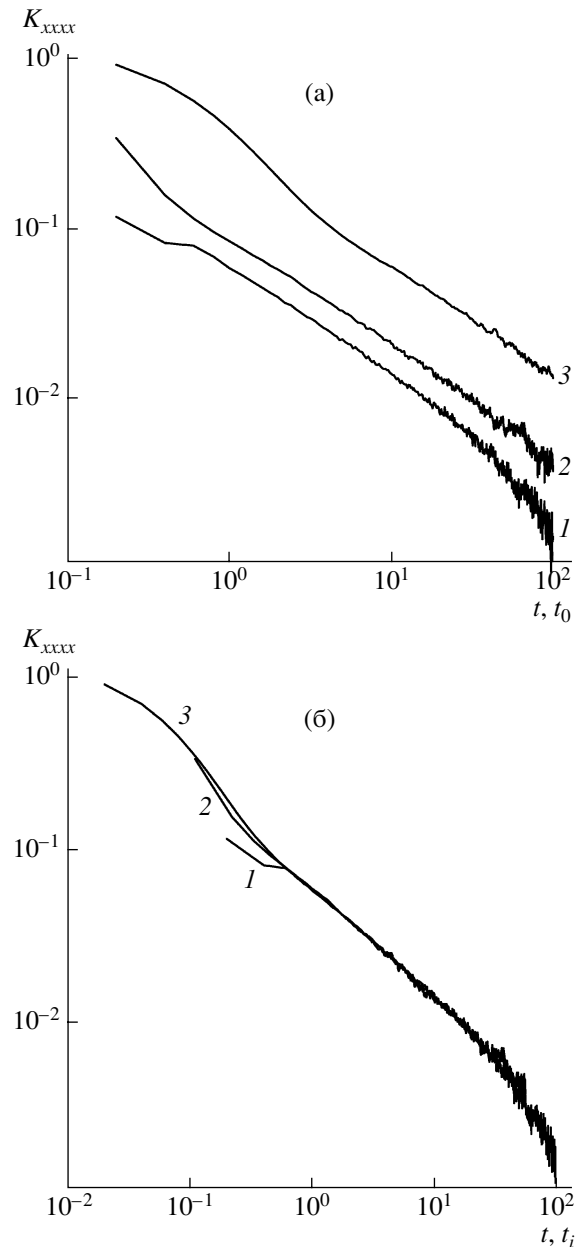


Рис. 1. Временные корреляционные функции K_{xxxx} (компьютерное моделирование) при параметрах столкновительного термостата: $m_0 = 1$, $\mu = 1$ (1); $m_0 = 0.1$, $\mu = 100$ (2); $m_0 = 1$, $\mu = 100$ (3); а – в одной и той же шкале времени t_0 , б – для перенормированных единиц времени: $t_1 = t_0$; $t_2 = 1.818t_0$; $t_3 = 10t_0$. $N = 25$, $u = 0.4$.

В квазираузовском приближении времена релаксации и предэкспоненциальные множители выражаются через приведенную безразмерную силу натяжения цепи, концы которой разделены расстоянием d :

$$f(u) = \frac{b}{k_B T} W'[(N-1)bu] \quad (11)$$

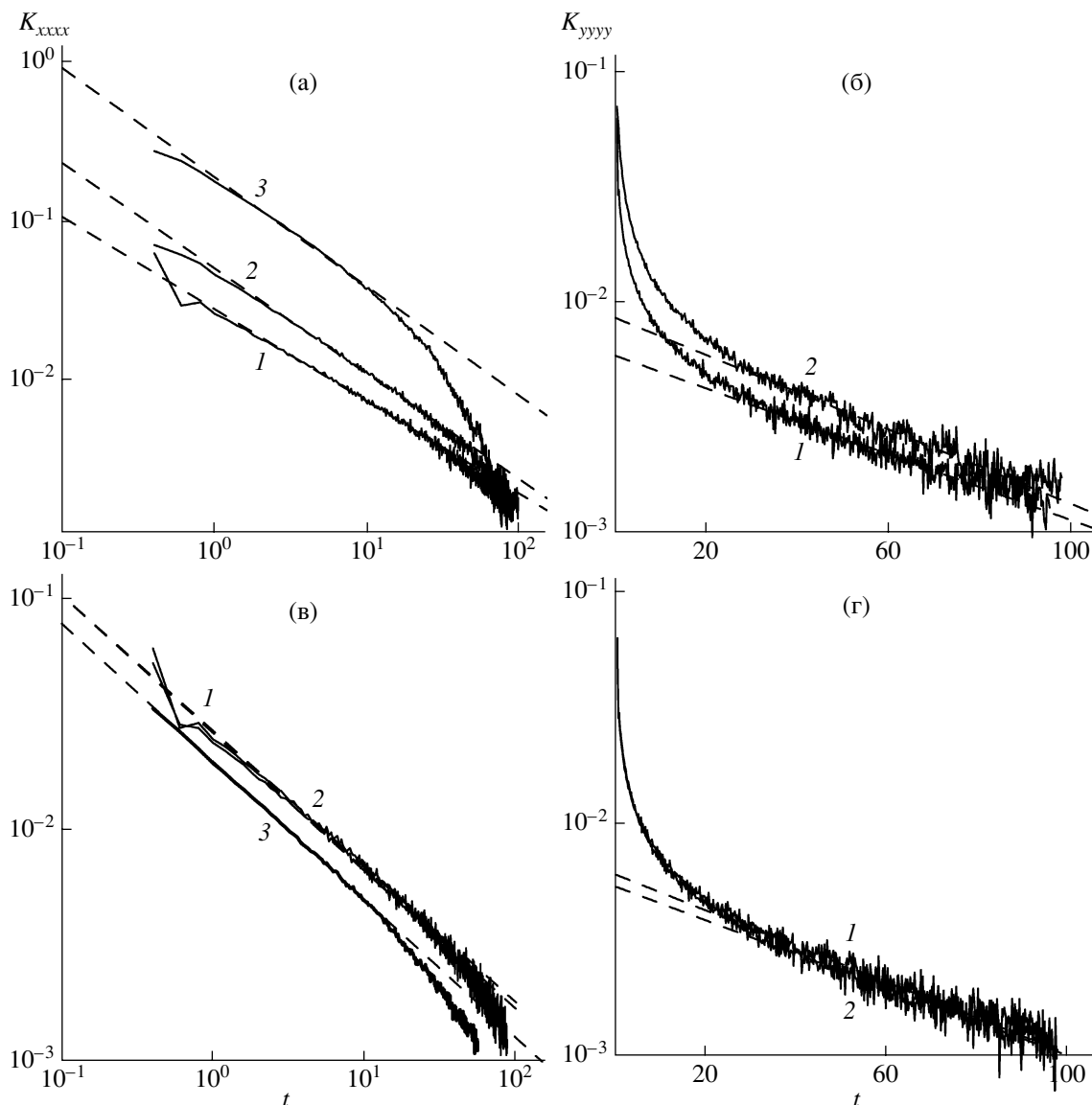


Рис. 2. Временные корреляционные функции K_{xxxx} (а, б) и K_{yyyy} (в, г) (компьютерное моделирование) при различной кратности растяжения цепи u . Штриховые прямые аппроксимируют спад в степенной (а, в) и в экспоненциальной (б, г) областях. $N = 25$. а, в: $u = 0.08$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3); б, г: $u = 0.08$ (1), 0.4 (2).

На основании соотношений, выведенных в работе [1], имеем

$$\tau_{kl}(u) = \frac{3}{f'(u)}\tau_k, \quad \tau_{kc}(u) = \frac{3u}{f(u)}\tau_k \quad (12)$$

Здесь $\tau_k = \tau_N/\sin^2(\pi k/2N)$ – время релаксации k -й раузовской моды, выраженное через минимальное время релаксации τ_N ;

$$C_l = \left(1 + \frac{uf''(u)}{2f'(u)}\right)^2, \quad C_c = \frac{1}{2}\left(\frac{uf'(u)}{f(u)} - 1\right)^2 \quad (13)$$

(Соотношения (12) были выведены также в работе [10].)

Чтобы стало возможным сравнение временных корреляционных функций, полученных моделированием, с вычисленными по формулам (9)–(13), нужно найти “уравнение состояния” $f(u)$ для той же модели упругих свободносочлененных сегментов (5), на основании которой были проведены расчеты. С этой целью воспользуемся приемом, широко применявшимся для модели жестких свободносочлененных сегментов: найдем относительное растяжение u для цепи, концы

которой растягиваются постоянной силой F . Выразив силу F через приведенную силу $f = bF/k_B T$, получим функцию $u(f)$. С точностью до флуктуаций, которые для длинных цепей малы, можно считать обратную функцию $f(u)$ искомым “уравнением состояния”. Функции $u(f)$ для упругих свободносочлененных сегментов можно придать вид [11]

$$u = \frac{f}{\varepsilon} - \frac{1}{f} + \frac{(1 + \varepsilon)\text{cth}(f) + f}{\varepsilon + f\text{cth}(f)}, \quad (14)$$

где безразмерный параметр жесткости сегментов

$$\varepsilon = k_b b^2 / k_B T \quad (15)$$

При выводе формулы (14) предполагалось, что $\varepsilon \gg 1$. В пределе $\varepsilon \rightarrow \infty$ выражение (14) переходит в известную функцию Ланжевена: $u = \text{cth}(f) - 1/f$. Поэтому соотношение (14) можно назвать обобщенной функцией Ланжевена для цепи свободносочлененных сегментов высокой, но конечной жесткости.

Подстановка в формулу (15) параметров, описанных выше, дает значение $\varepsilon = 100$.

Зависимости временной корреляционной функции от времени, построенные на основании соотношений (9)–(14) для $\varepsilon = 100$, как и при моделировании, имеют три области затухания и характерный вид, аналогичный кривой на рис. 1б. Разумеется, сравнивать области начального затухания, полученные при моделировании временной корреляционной функции, с результатами аналитических расчетов не имеет смысла, поскольку в этой области квазираузовская модель неприменима. В работе [11] показано, что зависимость $f(u)$, получаемая обращением функции (14), совпадает с результатами компьютерного моделирования тем точнее, чем длиннее цепь.

Область степенного спада. В области степенного спада теоретические временные корреляционные функции аппроксимируются соотношениями вида (7), но с показателем S , не зависящим от степени растяжения цепи. Однако он убывает, приближаясь к 0.5, при увеличении ее длины. Так, при $N = 25$ параметр $S = 0.6$, а при $N = 100$ $S = 0.54$. Напротив, данные моделирования демонстрируют (рис. 3) зависимость показателя от степени

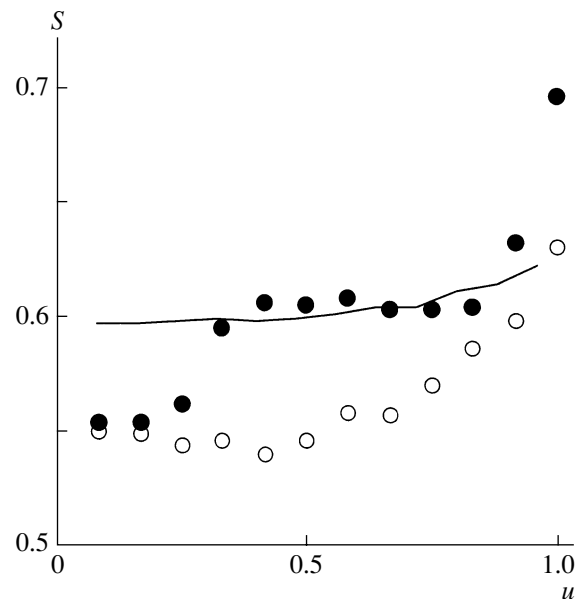


Рис. 3. Зависимость показателей степенного спада временной корреляционной функции от растяжения цепи u . Результаты моделирования для K_{xxxx} (темные точки) и для K_{yyyy} (светлые), сплошная линия – аналитическая теория. $N = 25$.

растяжения, причем для временных корреляционных функций K_l и K_c она разная. Можно предположить, что зависимость $S(u)$ связана с влиянием концов цепи, которое должно уменьшаться с ростом ее длины. Например, величина $S(1) - S(0)$ при $N = 25$ в ~ 2 раза больше, чем при $N = 100$.

В качестве границ области степенного спада были приняты точки, для которых в логарифмических координатах относительное отклонение от линейной аппроксимации составляло 1%. Ширина области степенного спада растет с увеличением N , с растяжением уменьшается и смещается в область коротких времен. Это поведение иллюстрируется на рис. 4. Масштабный множитель a позволяет все кривые разместить на одном рисунке.

Аналогичные закономерности наблюдаются для результатов, полученных моделированием (рис. 2а, 2в).

Сравнение зависимостей коэффициентов B_l и B_c от степени растяжения u , полученных при моделировании, с результатами, вытекающими из соотношений (9)–(15), представлено на рис. 5. Произвольность единиц времени приводит к тому, что коэффициенты B_l и B_c определяются с

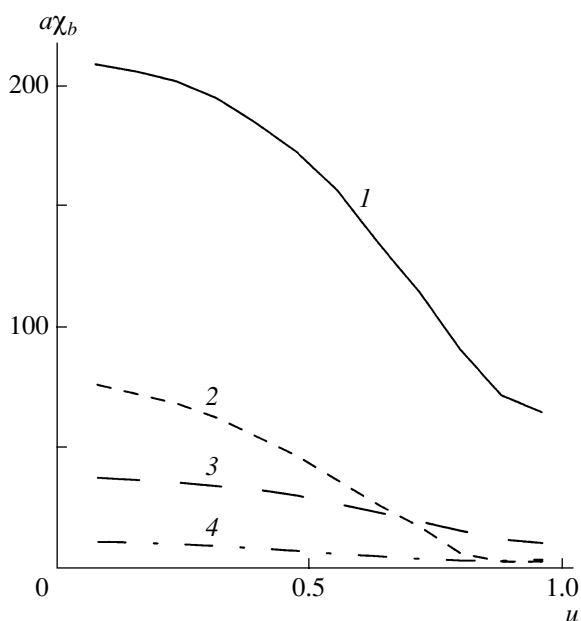


Рис. 4. Зависимость границ области степенного спада $\chi_b = t_b/\tau_N$ временной корреляционной функции K_{xxx} от растяжения цепи и ее длины: 1 – нижняя граница, 2 – верхняя граница при $N = 100$; 3 – нижняя граница, 4 – верхняя граница при $N = 25$; масштабный множитель $a = 1$ (1, 3), 20 (2) и 10 (4).

точностью до постоянного множителя, поэтому кривые на рисунке совмещались умножением полученных при моделировании величин B_l на 1.23×10^3 и B_c на 671.5. Как видно, совпадение вплоть до значений u , близких к единице, можно считать очень хорошим.

Область экспоненциального спада. Рассмотрим вначале более простую поперечную временную корреляционную функцию. В соответствии с выражением (9) ее зависимость от степени растяжения определяется только поперечными временами релаксации τ_{kc} . При больших временах спад K_c со временем становится моноэкспоненциальным с максимальным временем релаксации, зависимость которого от растяжения определяется, согласно формуле (13), соотношением

$$\tau_{max,c} = \frac{3u}{f} \tau_{max}, \quad (16)$$

где τ_{max} – максимальное время релаксации в модели Рауза. Результаты моделирования для максимального времени релаксации и предэкспоненциального множителя, фигурирующих во втором

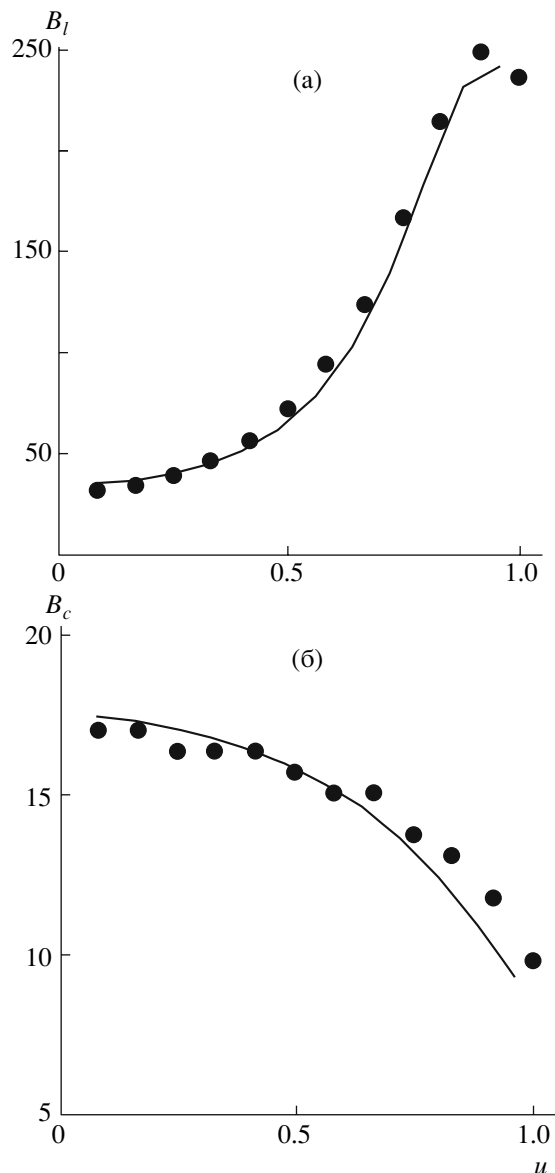


Рис. 5. Зависимость от степени растяжения u коэффициентов степенной аппроксимации спада временных корреляционных функций K_{xxx} (а) и K_{yyy} (б), точки – компьютерное моделирование, сплошные линии – аппроксимация аналитического соотношения. $N = 25$.

выражении (8), сопоставлены с теоретическими результатами на рис. 6. В широкой области значений u множитель C_c не меняется (см. формулу (9)). Резкое снижение C_c при предельных степенях растяжения теорией не описывается. Возможно, что такое снижение представляет собой артефакт, вызванный большим изменением τ_{max} в этой области. Аналитическая зависимость $\tau_{max,c}$ от u , даваемая соотношениями (16) и (12), хорошо

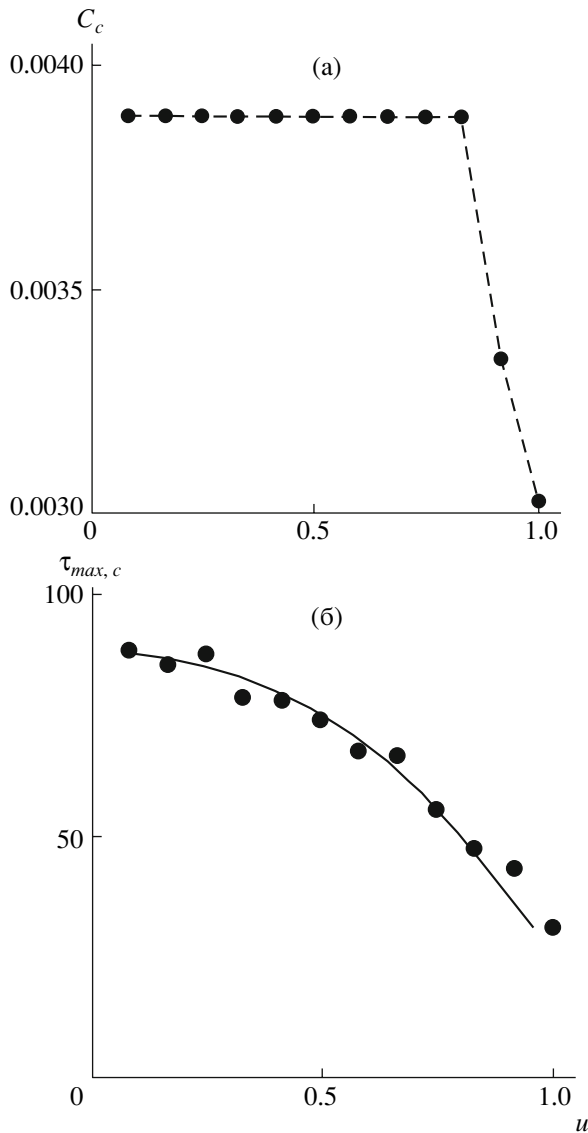


Рис. 6. Сравнение результатов компьютерного моделирования и аналитической теории в области экспоненциального спада для временной корреляционной функции K_{yyyy} : а – зависимость предэкспоненциального множителя от растяжения цепи u по результатам вычислительных экспериментов (штриховая линия проведена для наглядности); б – зависимость максимального поперечного времени релаксации от u (точки – компьютерное моделирование, сплошная кривая – аналитическая теория). $N = 25$.

соотносится с кривой, полученной при моделировании (рис. 6б). Граница области экспоненциального спада смещается с растяжением в сторону малых времен (рис. 7). Заметим, что и из аналитической теории и из компьютерного эксперимента следует

$$K_{yyyy} = 2K_{yzyz}$$

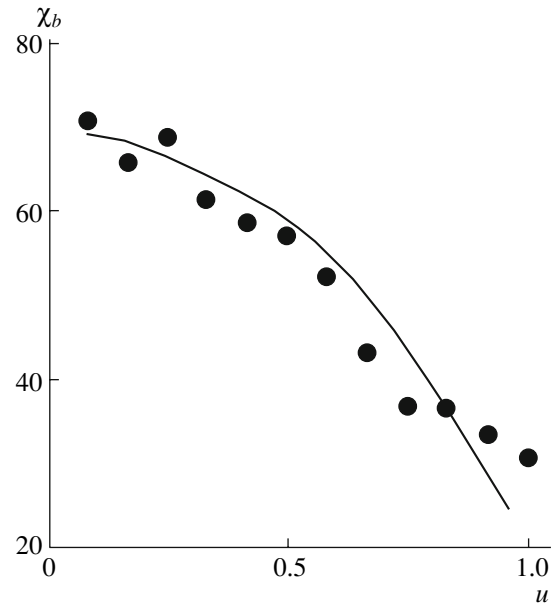


Рис. 7. Зависимость границы экспоненциального спада и $\chi_b = t_b/\tau_N$ временной корреляционной функции K_{yyyy} от растяжения цепи u : точки – компьютерный эксперимент, кривая – аналитическая теория. $N = 25$.

Ситуация с продольной временной корреляционной функцией более сложная. Из выражения (10) следует, что в K_l вносят вклад и продольные, и поперечные времена релаксации. Кроме того, от растяжения зависят предэкспоненциальные множители. Проанализируем зависимость (10), представив ее в виде суммы двух вкладов:

$$K_l = K_{xxxx}^l + K_{xxxx}^c \quad (17)$$

Для максимального продольного времени релаксации, согласно первому выражению (12), имеем

$$\tau_{max,l} = \frac{3}{f^1} \tau_{max} \quad (18)$$

На рис. 8 построены кривые, вытекающие из уравнений (10)–(14) для временной корреляционной функции, в зависимости от приведенного времени $\chi = t/\tau_N$ при разной степени растяжения цепи, где τ_N – минимальное время релаксации в модели Рауза.

Сопоставление с данными моделирования деформационных зависимостей максимальных времен релаксации (выражения (16) и (18)) и предэкспоненциальных множителей (формула (13) с

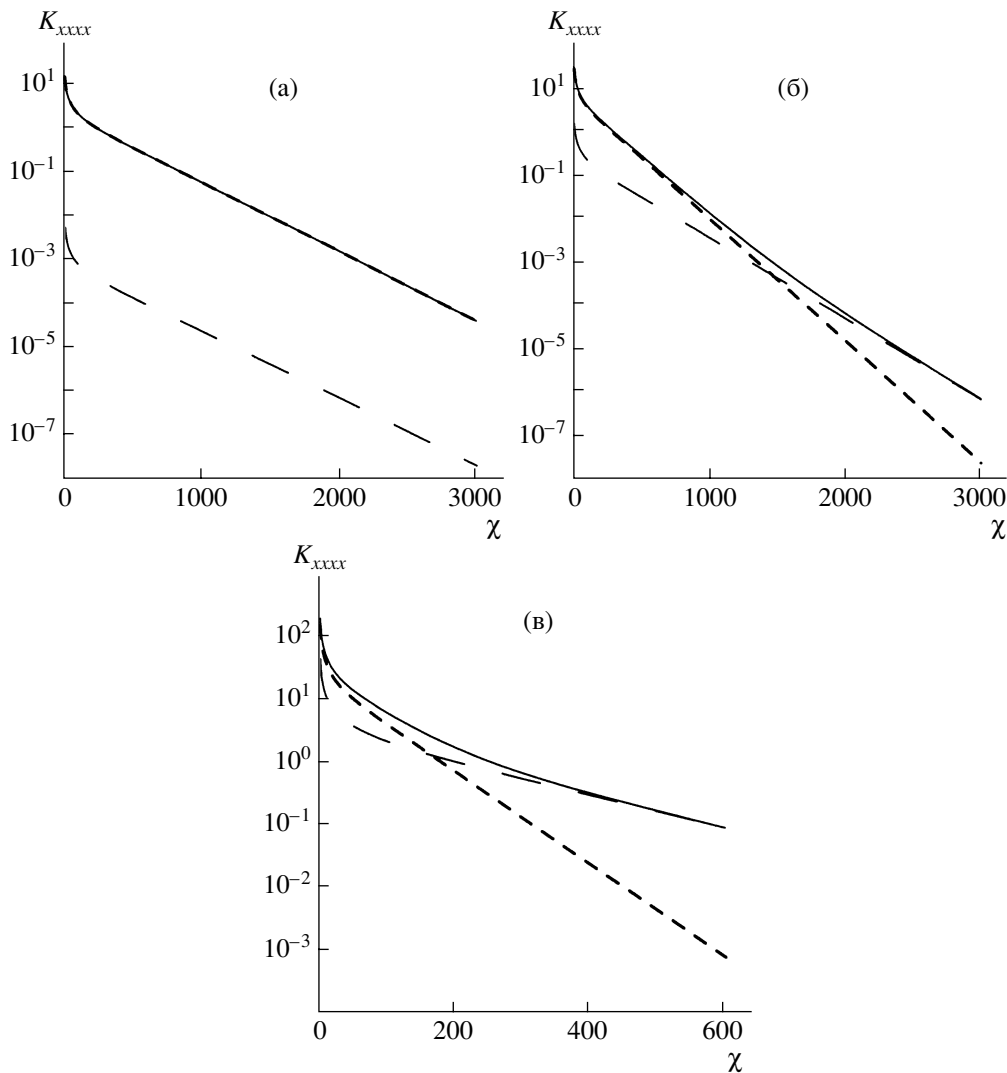


Рис. 8. Аналитические зависимости K_{xxxx} (сплошная линия), K_{xxxx}^l (пунктирная), K_{xxxx}^c (штриховая) от $\chi = t/\tau_{N+1}$. $u = 0.16$ (а), 0.56 (б) и 0.8 (в). $N = 25$.

учетом (11)) в области моноэкспоненциального спада K_l представлено на рис. 9.

При малой степени растяжения вклад K_{xxxx}^c незаметен (рис. 8а). Это связано с малостью предэкспоненты C_c (рис. 9а), определяемой вторым выражением (13). Времена релаксации, продольные и поперечные, при этом еще близки (рис. 9б). В промежуточной области между большими и малыми величинами степени растяжения, согласно теории, появляются две разделенные во времени области экспоненциального спада (рис. 8б). Данные моделирования иллюстрируют это обстоятельство (рис. 10). При большой степени растяжения спад временной корреляционной функции

определяется вкладом K_{xxxx}^c , поскольку продольные времена релаксации уменьшаются намного быстрее поперечных времен (рис. 9б), что ведет к быстрому убыванию вклада K_{xxxx}^l (рис. 8в). Масштабный коэффициент на рис. 9а и 9б одинаков для обеих теоретических зависимостей.

Результаты сравнения аналитических зависимостей максимальных времен релаксации и зависимостей, вытекающих из компьютерного эксперимента (рис. 6 и 9), позволяют полагать, что для крупномасштабных движений цепи изменения времен релаксации с растяжением в основном определяются изменением ее жесткости. Это со-

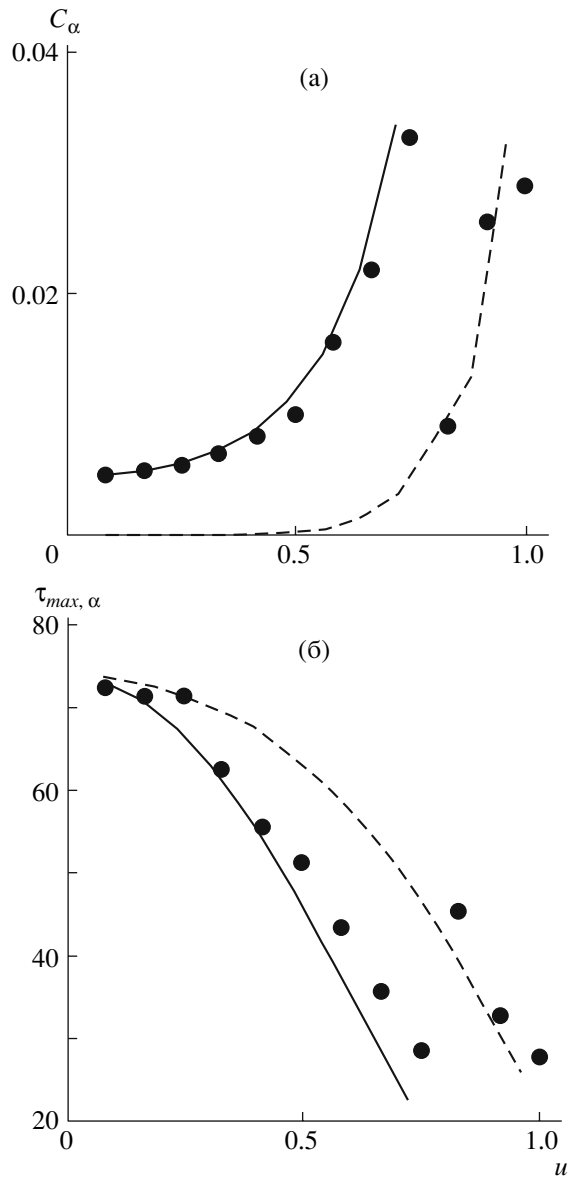


Рис. 9. Сравнение результатов компьютерного моделирования (точки) и аналитической теории (кривые) в области экспоненциального спада для зависимостей предэкспоненциальных множителей C_α временной корреляционной функции K_{xxx} и максимальных времен релаксации $\tau_{max, \alpha}$ ($\alpha = l, c$) от u . а: сплошная линия – C_l , штриховая – C_c ; б: сплошная линия – $\tau_{max, l}$, штриховая – $\tau_{max, c}$. $N = 25$.

гласуется с результатами, полученными методом броуновской динамики в работе [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследуемый вклад в релаксационные модули в растянутых цепях из упругих свободносочле-

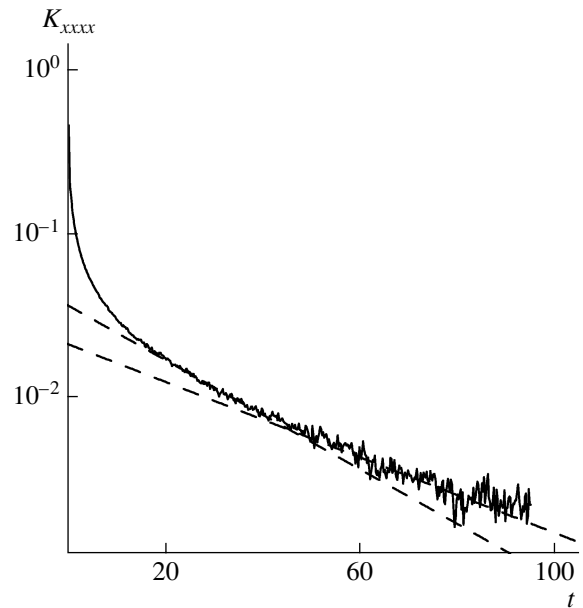


Рис. 10. Временная корреляционная функция K_{xxx} , полученная компьютерным моделированием при растяжении цепи $u = 0.72$; $N = 25$. Штриховые линии указывают на существование двух областей экспоненциального спада, следующих из формулы (17).

ненных сегментов зависит от времени, степени растяжения цепи u , а также от длины цепи и жесткости сегментов. Основное внимание в данной работе уделено зависимостям временных корреляционных функций флуктуаций микроскопического тензора напряжений от времени и степени растяжения. Сравнение предсказаний аналитической теории, основанной на квазираузовском приближении, введенном в работах [1, 2], с результатами компьютерного моделирования показывает, что теория с удивительной точностью описывает зависимости продольных и поперечных временных корреляционных функций от степени растяжения. Напротив, о совпадении временных зависимостей говорить можно не всегда, однако многие особенности затухания временных корреляционных функций теория описывает в согласии с результатами моделирования. К таким особенностям относится разделение спада этих функций на три области, причем в промежуточной области наблюдается степенное затухание, а в длинновременной – моноэкспоненциальное. Область степенного спада с растяжением цепи сужается и смещается в сторону коротких времен; область экспоненциального спада, наоборот,

с растяжением увеличивается, а ее граница также смещается в сторону малых времен.

Зависимость показателей степенного затухания от степени растяжения представляет собой наиболее заметное расхождение теории и результатов моделирования, что указывает на необходимость дальнейшего уточнения теории.

Основные расчеты, представленные в настоящей работе, были проведены в Межведомственном суперкомпьютерном центре РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бородин И.П., Хазанович Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2121.
2. *Borodin I.P., Khazanovich T.N.* // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1044.
3. *Боднева В.Л., Бородин И.П., Хазанович Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 676.
4. *Хазанович Т.Н.* // Механика полимеров. 1969. № 6. С. 980.
5. *Khazanovich T.N.* // Constitutive Models for Rubber / Ed. by P.-E. Austrel, L. Kari. London: Taylor and Francis Group, 1996. V. 4. P. 209.
6. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
7. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* // Molec. Simul. 1995. V. 15. № 4. P. 203.
9. *Lemak A.S., Balabaev N.K.* // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. № 15. P. 1685.
10. *Hartfield J.W., Quake S.R.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 3548.
11. *Балабаев Н.К., Хазанович Т.Н.* // Тез. докл. научной конференции "Полимеры 2008". М.: ИХФ РАН, 2008. С. 5.
12. *Неелов И.М., Люлин А.В., Торчинский Ф.И., Даринский А.А., Кук Р.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1394.

Viscoelasticity of Stretched Polymer Chains: Analytical Theory and Computer-Aided Simulation

N. K. Balabaev^a, I. P. Borodin^b, and T. N. Khazanovich^c

^a Institute of Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences,
ul. Institutskaya 4, Pushchino, Moscow oblast, 142290 Russia

^b Kostroma State Technological University,
ul. Dzerzhinskogo 17, Kostroma, 156005, Russia

^c Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

e-mail: balabaev@impb.psn.ru; khaz@center.chph.ras.ru

Abstract—The viscoelasticity of stretched polymer chains has been studied by the method of collisional dynamics. To this end, time correlation functions of the fluctuations of the microscopic stress tensor are modeled and relaxation moduli are expressed. Before, for stretched polymer networks, correlation functions used to be calculated in terms of an approximate theory that allowed one to estimate the strain dependences of loss modulus. The calculated dependences are shown to agree qualitatively with the results of measurements performed over a wide interval of strains, including prefracture strains. This theory is verified by comparing the time correlation functions of stress tensor fluctuations for a single stretched chain; these functions are found by computer-aided simulation and calculated on the basis of the existing analytical theory. In this case, a simple theory is adopted according to which a polymer molecule represents a chain composed of N atoms connected by freely jointed elastic bonds. The first and N th atoms of this chain are attached by harmonic springs to immobile points located at a fixed distance. The decay of time correlation functions under study can be resolved into three stages. After a short initial interval provided by local motions, one can observe a region of power-law decay, which is followed by monoexponential decay at long times. The results of computer-aided simulation generally agree with the predictions of analytical theory. Certain discrepancies primarily concern the dependences of the exponent of power-law relaxation on the degree of chain stretching.

УДК 541.64:536.7

ПРИМЕНЕНИЕ СТЕПЕННЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ В ТЕРМОДИНАМИКЕ СЖИМАЕМЫХ МАРКОВСКИХ СОПОЛИМЕРОВ¹

© 2008 г. Ш. А. Шагинян*, А. Н. Иванова**, Л. И. Маневич*

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

***Институт проблем химической физики
Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Поступила в редакцию 05.09.2007 г.

Принята в печать 11.02.2008 г.

Проблема построения фазовых диаграмм сжимаемого расплава бинарного марковского сополимера сводится к системе нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных с трансцендентными связями. При помощи степенных разложений выведена замкнутая система нелинейных дифференциальных уравнений, обеспечивающая возможность аналитического исследования. Проанализированы собственные числа линеаризованной системы, позволяющие определять границы термодинамической устойчивости расплава. Получены нелинейные уравнения в нормальных координатах, сводящиеся для симметричных расплавов к одному уравнению методом адиабатического исключения мелкомасштабных переменных. Кривые бинодали распада рассчитаны на тех решениях последнего уравнения, на которых достигается минимум свободной энергии расплава. Найдены поправки, отражающие влияние асимметрии расплава. Результаты применены к сополимерам, близким по составу к смеси гомополимеров, к диблок-сополимерам, случайным и регулярно чередующим сополимерам. Построены спинодали и бинодали, соответствующие микрофазному разделению.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ фазового разделения гетерополимерных жидкостей – одна из актуальных и малоизученных проблем физики полимеров. В связи с трудностями, возникающими при теоретическом исследовании этой проблемы, большая часть работ относится к несжимаемым жидкостям в окрестности критической точки [1–7]. В последнее десятилетие появились первые работы, в которых оба упомянутых ограничения снимаются в предположении, что химическая структура полимерных цепей может быть описана марковской статистикой, а объем зародышей новой фазы относительно мал [8–12]. В таких расплавах однородное состояние в низкотемпературной области становится неустойчивым относительно роста концентрационных неоднородностей как с нуле-

вым, так и конечным волновыми числами. Границы же сосуществования фаз определяются теми, в общем случае неоднородными, объемными долями, на которых функционал свободной энергии расплава достигает глобального минимума. Соответствующая математическая модель оказывается чрезвычайно сложной, поскольку она сводится к системе нелинейных дифференциальных уравнений, дополненной трансцендентными соотношениями, которые связывают искомые решения указанных уравнений с концентрациями мономерных звеньев. Поэтому в рамках такой модели аналитическое описание фазовых диаграмм невозможно, и единственным средством анализа оказывается численное исследование, также требующее преодоления значительных вычислительных трудностей.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда CRDF (грант RC-2398-MO-02).

E-mail: shagenas@mail.ru (Шагинян Шаген Амбарцумович).

Между тем, в рассматриваемой проблеме можно выделить ряд предельных случаев, включающих важные для приложений гетерополимерные

системы. При слабых неоднородностях указанные выше неявные трансцендентные связи удается разрешить и построить замкнутую систему нелинейных уравнений, допускающую аналитическое описание диаграмм фазового разделения. При этом в задаче формируются параметры, характеризующие близость состояния расплава к пределу несжимаемого расплава, симметричному и стационарному состояниям марковских цепей расплава, к границам термодинамической устойчивости однородного состояния расплава по отношению к однородным и неоднородным возмущениям. Наличие этих параметров служит основой выделения изучаемых предельных систем.

Цель настоящей работы – асимптотический анализ упомянутой модели по малым параметрам, характеризующим близость состояния гетерополимера к спинодали, к границе несжимаемости расплава и к расплаву с бесконечно длинными цепями, а также отклонение системы от симметричного случая, применительно к бинарному сополимеру с химической структурой, описываемой цепью Маркова.

Для сополимера, близкого по составу к смеси гомополимеров, проведено сопоставление аналитических данных и численного решения исходной задачи.

МОДЕЛЬ

Аналитическое описание фазовых диаграмм и микрофазного разделения при охлаждении жидких расплавов сополимеров основывается на моделировании линейной связанности различных типов звеньев вдоль макромолекулы случайным процессом Бернулли [1], или однородным марковским процессом с несколькими состояниями [2–12]. Важным упрощающим описанием приближением служит предположение о стационарности марковского процесса, позволяющее получать строгие результаты для расплавов с бесконечными цепями [2–7] и использовать полученные результаты в случае монодисперсных сополимеров с достаточно длинными (хотя и конечными) цепями.

Вариационная и дифференциальная формулировки общей задачи нахождения фазовых диаграмм и описания микрофазного разделения полидисперсного расплава линейного сополимера

даны в работах [8–12] для цепей с произвольным числом типов звеньев. Полидисперсность расплава задается распределением Пуассона, характерным для поликонденсационного механизма синтеза полимеров. Строение цепей таких сополимеров характеризуется элементами $Q_{\alpha\beta}$ – матрицы вероятностей переходов между невозвратными состояниями, которые соответствуют звеньям типа α и β . Цепи же Маркова однозначно определяются заданием матрицы вероятностей перехода – Q вместе с компонентами вектора начальных состояний цепи c_α , причем $\sum_\alpha c_\alpha = 1$.

Функционал свободной энергии расплава линейного марковского сополимера, полностью определяющий термодинамические свойства расплава и заданный на неравновесном распределении объемных долей ϕ_α , поддерживаемых внешними полями s_α , согласно общей теории [8, 9] имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta F[\phi_1, \phi_2] = & T \int d\mathbf{r} \left\{ \phi + \ln(1 - \phi) + \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} \phi_\alpha \phi_\beta - \phi_0 \sum_\alpha s_\alpha u_\alpha v_\alpha \right\} + \\ & + T \phi_0 \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Lambda^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) (u_\alpha(\mathbf{r}) - \xi_\alpha) \times \\ & \times Q_{\alpha\beta}^{-1} (v_\beta(\mathbf{r}') - \eta_\beta), \end{aligned} \quad (1)$$

где для оператора линейной связанности Λ , имеющего сильно локализованное ядро радиуса a , используется приближение

$$\int d\mathbf{r}' \Lambda^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \approx \psi(\mathbf{r}) - \frac{a^2}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}),$$

а вспомогательные поля $u_\alpha(\mathbf{r})$ и $v_\alpha(\mathbf{r})$ подчиняются уравнениям

$$\begin{aligned} \nabla^2 u_\alpha - u_\alpha + \sum_j Q_{j\alpha} s_j u_j + \xi_\alpha &= 0 \\ \nabla^2 v_\alpha - v_\alpha + \sum_j Q_{\alpha j} s_j v_j + \eta_\alpha &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\chi_{\alpha\beta} = \frac{\gamma_{\alpha\beta}}{T}$ – приведенный к температуре параметр парного взаимодействия звеньев типа α и β ; T – температура в единицах энергии; ϕ_α и s_α – локальные объемная доля и относительная активность звеньев типа α соответственно; $\phi = \sum_\alpha \phi_\alpha$ – объемная доля вещества расплава; ϕ_0 – объемная доля вещества в однородном состоянии; ξ_α – доля цепей, начинающихся со звена типа α ; η_α – вероятность гибели цепи на звене типа α .

Объемная доля ϕ_α и относительная активность s_α звеньев типа α определяются через поля u_α и v_α неявными связями

$$\begin{aligned} \phi_\alpha &= \phi_0 s_\alpha u_\alpha v_\alpha, \quad \phi = \sum_\alpha \phi_\alpha \\ s_\alpha &= \frac{1-\phi}{1-\phi_0} \exp\left\{ \sum_k \chi_{\alpha k} (\phi_k - \phi_k^0) \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Таким образом, проблема построения фазовых диаграмм для линейных марковских сополимеров сводится к системе нелинейных дифференциальных уравнений (2), дополненной трансцендентными связями (3), на решениях которых функционал свободной энергии может быть представлен как

$$\begin{aligned} \Delta F[\phi_1, \phi_2] &= T \int d\mathbf{r} \left\{ \phi + \ln(1-\phi) + \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} \phi_\alpha \phi_\beta - \right. \\ &\quad \left. - \phi_0 \sum_\alpha \eta_\alpha s_\alpha u_\alpha \right\} \end{aligned}$$

Далее ограничимся рассмотрением марковских сополимеров, цепи которых состоят из звеньев только двух типов. Применительно к бинарному линейному марковскому сополимеру система уравнений (2) в однородном состоянии принимает вид $\xi_\alpha = Y_0 c_\alpha = X_\alpha - \sum_k X_k Q_{k\alpha}$, $\eta_\alpha = 1 - \sum_k Q_{\alpha k}$ и вместе с выражением (3) допускают тривиальное решение (здесь и далее все индексы двузначные и равны 1, 2):

$$\begin{aligned} s_\alpha|^{TP} &= 1, \quad \phi|^{TP} = \phi_0, \quad \phi_\alpha|^{TP} = \phi_\alpha^0 = \phi_0 X_\alpha, \\ u_\alpha|^{TP} &= X_\alpha, \quad v_\alpha|^{TP} = 1 \end{aligned} \quad (4)$$

Соответствующие мольные доли звеньев определяются из данных уравнений формулами

$$\begin{aligned} X_1 &= (Q_{21} + c_1 \eta_2) \frac{Y_0}{D_Q}, \quad X_2 = (Q_{12} + c_2 \eta_1) \frac{Y_0}{D_Q} \\ D_Q &= 1 - q_0 + Q_0, \quad Y_0 = \frac{D_Q}{Q_{12} + Q_{21} + c_1 \eta_2 + c_2 \eta_1}, \end{aligned}$$

где след и определитель матрицы Q обозначены как $q_0 = Q_{11} + Q_{22}$, $Q_0 = Q_{11}Q_{22} - Q_{12}Q_{21}$. Их можно обратить и представить связи между c_α и X_α следующим образом:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{X_1 \eta_1 - \xi_0}{Y_0}, \quad c_2 = \frac{X_2 \eta_2 + \xi_0}{Y_0}, \\ \xi_0 &= X_2 Q_{21} - X_1 Q_{12} \end{aligned}$$

Кроме того, $\sum_\alpha X_\alpha = 1$, $Y_0 = \sum_\alpha \xi_\alpha = \sum_\alpha X_\alpha \eta_\alpha$.

Система уравнений (2) с трансцендентными связями (3) не допускает аналитического исследования. Однако вблизи однородного состояния (4) при малых отклонениях $u_\alpha(\mathbf{r}) = X_\alpha(1 - \delta u_\alpha(\mathbf{r}))$, $v_\alpha(\mathbf{r}) = 1 - \delta v_\alpha(\mathbf{r})$ неявно заданные связи могут быть разрешены и построены однозначные разложения s_α и ϕ_α по $\delta u_\alpha(\mathbf{r})$, $\delta v_\alpha(\mathbf{r})$ (они приведены в Приложении 1).

Если локальное состояние расплава характеризовать четверкой координат, определяемой как

$$\rho_\alpha = 2 - v_\alpha - \frac{u_\alpha}{X_\alpha} = \delta u_\alpha + \delta v_\alpha,$$

$$z_\alpha = v_\alpha - \frac{u_\alpha}{X_\alpha} = \delta u_\alpha - \delta v_\alpha,$$

а вместо несимметричной матрицы Маркова Q ввести новые, симметризуемые (q_{jk}) и антисимметризуемые (\bar{q}_{jk}) матрицы, с элементами

$$(q_{\alpha j}) = \frac{1}{2} \left\| \frac{X_j}{X_\alpha} Q_{j\alpha} + Q_{\alpha j} \right\| = (Q_{11}, q_{12})$$

$$(\bar{q}_{\alpha j}) = \frac{1}{2} \left\| \frac{X_j}{X_\alpha} Q_{j\alpha} - Q_{\alpha j} \right\| = (0, \bar{q}_{12})$$

и свойствами

$$X_1 q_{12} = X_2 q_{21} = \frac{1}{2}(X_1 Q_{12} + X_2 Q_{21})$$

$$X_1 \bar{q}_{12} = -X_2 \bar{q}_{21} = \frac{1}{2}(X_2 Q_{21} - X_1 Q_{12}) = \frac{1}{2} \xi_0,$$

то получаются замкнутые нелинейные дифференциальные уравнения относительно координат $\{\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}), z_1(\mathbf{r}), z_2(\mathbf{r})\}$:

$$\nabla^2 \rho_\alpha - \sum_j (\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j}) \rho_j + \sum_j \bar{q}_{\alpha j} z_j - \Omega_\alpha = 0 \quad (5)$$

$$\nabla^2 z_\alpha + \sum_j \bar{A}_{\alpha j} \rho_j - \sum_j (\delta_{\alpha j} - q_{\alpha j}) z_j - \bar{\Omega}_\alpha = 0,$$

где нелинейные поправки могут быть представлены как

$$\Omega_\alpha = \sum_{jk} A_{jk}^\alpha \rho_j \rho_k - \sum_{jk} \bar{b}_{jk}^\alpha \rho_k z_j + \sum_j b_{\alpha j} z_j^2 +$$

$$+ \sum_{jk} A_{jkl}^\alpha \rho_j \rho_k \rho_l + \sum_{jk} B_{jk}^\alpha (\rho_j z_k^2 + \rho_k z_j^2) -$$

$$- \frac{1}{4} \sum_{jk} b_{jk}^\alpha \rho_j z_k^2 + \frac{1}{4} \sum_{jk} \bar{b}_{jk}^\alpha z_j (\rho_k^2 - z_k^2) - \sum_{jkl} \bar{B}_{jkl}^\alpha z_j \rho_k \rho_l$$

$$\bar{\Omega}_\alpha = \sum_{jk} \bar{A}_{jk}^\alpha \rho_j \rho_k - \sum_{jk} b_{jk}^\alpha \rho_k z_j + \sum_{jk} \bar{b}_{\alpha j} z_j^2 +$$

$$+ \sum_{jk} \bar{A}_{jkl}^\alpha \rho_j \rho_k \rho_l + \sum_{jk} \bar{B}_{jk}^\alpha (\rho_j z_k^2 + \rho_k z_j^2) -$$

$$- \frac{1}{4} \sum_{jk} \bar{b}_{jk}^\alpha \rho_j z_k^2 + \frac{1}{4} \sum_{jk} b_{jk}^\alpha z_j (\rho_k^2 - z_k^2) - \sum_{jkl} B_{jkl}^\alpha z_j \rho_k \rho_l$$

Выражения для коэффициентов этих уравнений вынесены в Приложение 1. В качестве граничных условий принимаются условия периодичности или затухания на бесконечности.

Функционал полной свободной энергии в новых координатах и на решениях системы (5) принимает вид

$$\Delta F[\phi_1, \phi_2] = TV\phi_0(1 - Y_0) + T \int d\mathbf{r} \left\{ \phi + \ln(1 - \phi) + \right. \quad (6)$$

$$\left. + \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} \phi_\alpha \phi_\beta - \phi_0 \sum_\alpha X_\alpha s_\alpha - \phi_0 \sum_\alpha X_\alpha \delta u_\alpha (1 - s_\alpha) \right\}$$

Разложение свободной энергии в этих координатах вынесено в Приложение 2.

Рассматриваемая в настоящей статье модель марковских сополимеров в виде управляющих уравнений (5) и свободной энергии (6) эквивалентна дифференциальной формулировке задачи (1)–(3), по крайней мере, при близости ветвей бинодали и спинодали. Переход к новым координатам $\{\rho_\alpha(\mathbf{r}), z_\alpha(\mathbf{r})\}$ не ограничивает применимость модели (5), (6) и в том числе применимость к предельным случаям расплавов марковских сополимеров. В зависимости от значений параметров ϕ_0, ξ_0, Y_0 могут быть выделены три таких предельных расплава, модели которых заметно упрощаются для аналитического исследования.

Прежде всего это предел несжимаемого расплава ($\phi_0 = 1$), когда сильно упрощаются выражения для всех коэффициентов. При этом локальное состояние расплава определяется всей четверкой координат $\{\rho_\alpha(\mathbf{r}), z_\alpha(\mathbf{r})\}$. Учет слабой сжимаемости (при малых $\epsilon_0 = 1 - \phi_0$) требует введения громоздких поправок ко всем коэффициентам.

Симметричные сополимеры выделяются условиями $u_\alpha = X_\alpha v_\alpha$ и $u_\alpha \eta_\alpha = v_\alpha \xi_\alpha$, вместе с $\xi_0 = X_2 Q_{21} - X_1 Q_{12} = 0$. Такие “сильные” условия симметричности приводят к сокращению описания расплавов – их локальное состояние может быть задано лишь парой координат. В качестве таковых могут быть рассмотрены кроме переменных $\{\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})\}$ локальные объемные доли звеньев, вывод уравнений для которых вынесен в Приложение 3.

Ниже показано, что влияние слабой несимметричности ($\xi_0 \neq 0$) на поведение $\{\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})\}$ отражается квадратичными поправками.

В модели (5), (6) можно также выделить несимметричные расплавы, для которых $\rho_\alpha^2 = z_\alpha^2$. Для них описание локального состояния расплава снова сокращается. Более того, и в этом случае можно построить уравнения для объемных долей

звеньев (Приложение 3). Заметим, что в пределе несжимаемого расплава описание состояния, приведенное в Приложении 3, сокращается в еще большей степени, так что остается лишь одно уравнение для мольной доли звеньев в каждом из двух указанных предельных случаев.

Условием $Y_0 = 0$ в изучаемой модели выделяются расплавы с бесконечными цепями (когда $\eta_1 = \eta_2 = 0$). При этом возникает связь между еще двумя параметрами строения марковских цепей: $q_0 = Q_0 + 1$ (условие стационарности цепей Маркова). Большинство работ по марковским сополимерам посвящено изучению именно этого предельного случая. Настоящая же модель может быть использована и для расплавов с короткими цепями – олигомерами.

НОРМАЛЬНЫЕ КООРДИНАТЫ

В линейном по ρ_α, z_α приближении уравнения (5) принимают вид

$$\nabla^2 \rho_\alpha - \sum_j (\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j}) \rho_j + \sum_j \bar{q}_{\alpha j} z_j = 0 \quad (7)$$

$$\nabla^2 z_\alpha + \sum_j \bar{A}_{\alpha j} \rho_j - \sum_j (\delta_{\alpha j} - q_{\alpha j}) z_j = 0 \quad (8)$$

В предельном случае симметричного расплава ($\xi_0 = 0$, так что $\bar{q}_{\alpha j} = \bar{A}_{\alpha j} = 0$) система уравнений (7), (8) расщепляется по переменным ρ_α, z_α . При этом поведение решений расщепленных уравнений (8) относительно z_α определяется собственными числами матрицы $(\delta_{\alpha j} - q_{\alpha j})$, которые всегда (при всех температурах) положительны,

$$\lambda_{z,\alpha} = 1 - \frac{1}{2} q_0 + (-1)^\alpha \sqrt{B_1} > 0, \quad B_1 = \frac{1}{4} q_0^2 - Q_0$$

Уравнения же для ρ_α (7) в свою очередь допускают диагонализацию. В новых переменных (нормальных координатах) $x_\alpha = \sum_j K_{\alpha j} \rho_j$ уравнения (7) принимают вид $\nabla^2 x_\alpha - \lambda_\alpha x_\alpha = 0$, где λ_α – собственные числа матрицы $(\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j})$, температурная зависимость которых формируется соотношением температурных зависимостей следа и определителя этой матрицы (детали и обозначения см. в Приложении 4). В зависимости от взаим-

ного расположения их нулей χ_B, χ_{sp} и сингулярности χ_c при изменении температуры, а также от знака параметра $D_\chi = Q_0 \{ Q_0 + (1 - Y_0)(1 - Y_0 - q_0) \}$ собственные числа λ_α обнаруживают три различных типа поведения по температуре.

При $D_\chi < 0$ и $\chi_B \neq \chi_{sp}$ (условие существования только тривиальной спинодали, характеризующей неустойчивость однородного расплава относительно однородных возмущений) собственные числа можно представить в виде

$$\lambda_1 = -\Lambda_1(\chi - \chi_{sp}) + \dots$$

$$\lambda_2 = 2\beta_0 + L_2(\chi - \chi_{sp}) + \dots,$$

где χ_{sp} есть “спинодальное” значение параметра парного взаимодействия, обратно пропорционального температуре (см. пояснение к формуле (2)). Нуль первого собственного числа соответствует этому значению (при пересечении спинодали собственное число меняет знак). Подобную температурную зависимость обнаруживают данные собственные числа и при $D_\chi = 0$, когда $\chi_B \neq \chi_{sp}$.

При $D_\chi = 0$, когда $\chi_B = \chi_{sp}$ (условие существования в расплаве сополимера точки Лифшица), собственные числа равны

$$\lambda_1 = -\bar{\Lambda}_1(\chi - \chi_L) + \dots$$

$$\lambda_2 = -\bar{\Lambda}_2(\chi - \chi_L) + \dots$$

Стягивание к точке Лифшица со стороны тривиальной спинодали имеет место при стремлении $\chi_k \rightarrow \chi_B$, где χ_k – соответствует точке касания температурных кривых следа и определителя.

При $D_\chi > 0$ (условие наличия в расплаве только нетривиальной спинодали – локальной неустойчивости однородного расплава относительно неоднородных возмущений) собственные числа равны

$$\lambda_{1,2} = B_0 \frac{\chi_B - \chi}{\chi_c - \chi} \mp \sqrt{B_1} \frac{\sqrt{\chi_p - \chi} \sqrt{\chi_g - \chi}}{\chi_c - \chi}$$

Здесь χ_p определяется как параметр, соответствующий температуре нетривиальной спинодали, вблизи которой можно построить разложения $\lambda_{1,2} = -\beta_0^* \mp \beta_1^* \sqrt{\chi - \chi_p} + \dots$. При $\chi > \chi_p$, т.е. внутри спинодали (в области неустойчивости), собствен-

ные числа отрицательные. При $\chi < \chi_p$, т.е. в области метастабильности (вне спинодали), собственные числа комплексные $\lambda_{1,2} = -\beta_0^* \mp i\beta_1^* \sqrt{\chi_p - \chi} + \dots$. Величины χ_{sp} и χ_p – обратные приведенные температуры, которые соответствуют тривиальной и нетривиальной ветвям спинодали; они определяются соотношениями

$$\chi_B = \chi_c \left(\frac{6 - 2Y_0}{1 + q_0} - 1 \right), \quad \chi_{sp} = \chi_c \frac{3 - q_0 - Q_0 - 2Y_0}{1 + q_0 + Q_0}$$

$$\chi_p = \frac{\chi_c}{B_1} \left\{ \frac{1}{2} q_0 \left(1 - \frac{1}{2} q_0 - Y_0 \right) + \sqrt{D_\chi} \right\},$$

$$\chi_s = \frac{\chi_c}{B_1} \left\{ \frac{1}{2} q_0 \left(1 - \frac{1}{2} q_0 - Y_0 \right) - \sqrt{D_\chi} \right\}$$

Элементы диагонализующей матрицы $K_{\alpha j}$ при $\lambda_1 \neq \lambda_2$ могут быть представлены в виде

$$K_{11} = A_{21}, \quad K_{12} = \lambda_1 - 1 - A_{11}$$

$$K_{21} = \frac{A_{21}}{\lambda_2 - \lambda_1}, \quad K_{22} = \frac{\lambda_2 - 1 - A_{11}}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

Если же собственные числа совпадают ($\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda_0$), то элементы диагонализующей матрицы становятся равными:

$$K_{11} = A_{21}, \quad K_{12} = \lambda_0 - A_{11}$$

$$K_{21} = 0, \quad K_{22} = 1,$$

так что уравнения (7) преобразуются к жордановой форме

$$\nabla^2 x_1 = \lambda_0 x_1$$

$$\nabla^2 x_2 = \lambda_0 x_2 + x_1$$

При слабой несимметричности расплава (параметр ξ_0 мал) отличны от нуля величины z_1, z_2 . Чтобы получить поправки к собственным числам λ_1, λ_2 при малых значениях параметра несимметрич-

ности ξ_0 для частных решений $z_j = \bar{z}_j \exp(r\sqrt{\lambda_j})$, следует найти из уравнений (8) линейные связи между полями z_1, z_2 и ρ_1, ρ_2

$$z_\alpha = \sum_j \bar{B}_{\alpha j} \rho_j$$

Подстановка полученных связей в систему (7) приводит к уравнениям, с перенормированными коэффициентами

$$\nabla^2 \rho_\alpha - \sum_j \left(\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j} - \sum_k \bar{q}_{\alpha k} \bar{B}_{kj} \right) \rho_j = 0,$$

где собственные числа матрицы $(\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j} - \sum_k \bar{q}_{\alpha k} \bar{B}_{kj})$ будут содержать поправки к собственным числам λ_1, λ_2 по малым значениям параметра несимметричности ξ_0 (см. Приложение 5).

В предельном случае расплавов со стационарными цепями Маркова ($\eta_1 = \eta_2 = 0$ и $Y_0 = 0, q_0 = Q_0 + 1$) температурные зависимости собственных чисел существенно упрощаются

$$\lambda_1 = q_0 \frac{\chi_{p1} - \chi}{\chi_c - \chi}, \quad \chi_{p1} = \chi_c \frac{2 - q_0}{q_0}$$

$$\lambda_2 = 2$$

Параметр q_0 принимает значения на отрезке $[0, 2]$ (левая граница соответствует сополимеру с альтернирующими звеньями вдоль цепей, а правая – бинарной смеси гомополимеров). Характеристический параметр $D_\chi = Q_0 \{ Q_0 + (1 - Y_0)(1 - Y_0 - q_0) \} = 0$, т.е. у этих расплавов отсутствует нетривиальная ветвь спинодали.

Полученные результаты описывают также различные частные случаи расплавов сополимеров [8]. Отметим основные из них. Случай $Q_{12} = Q_{21} = 0$ отвечает бинарной смеси линейных полидисперсных гомополимеров. Для таких полимерных расплавов средняя степень полимеризации цепей определяется параметром $\eta_\alpha^{-1} = N_\alpha$. При этом нетривиальная ветвь спинодали отсутствует, а тривиальная ветвь спинодали в пределе

несжимаемого расплава соответствует модели Флори–Хаггинса:

$$\chi_{sp} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{N_1 X_1} + \frac{1}{N_2 X_2} \right)$$

Случай $Q_{11} = Q_{22} = 0$ отвечает сополимерам с регулярно чередующимися звеньями вдоль цепей, для которых существует только тривиальная спиноподаль.

Случайные (бернуллиевские) сополимеры выделяются условиями $Q_{11} = Q_{21}$, $Q_{12} = Q_{22}$ (при этом $Q_{11}Q_{22} - Q_{12}Q_{21} = 0$) и $\eta_1 = \eta_2 = \eta_0$. Для симметричных и несжимаемых расплавов параметр χ_{sp} , соответствующий тривиальной спиноподали, совпадает с χ_c . Учет слабой несимметричности расплава смещает только ветвь тривиальной спиноподали, определяемой соотношением

$$\chi_{sp} = \chi_c - \frac{\chi_c^2 \xi_0^2}{2 - \eta_0}$$

В последних двух системах нетривиальные ветви спиноподали появляются при учете сжимаемости.

Полидисперсные диблок-сополимеры могут быть выделены условиями $Q_{21} = 0$, $\eta_1 = 0$, $c_2 = 0$. Здесь в качестве независимых параметров можно выбрать композицию расплава X_α и среднюю длину цепей $N = \frac{1}{Q_{12}} + \frac{1}{\eta_2} = Y_0^{-1}$. Учет слабой несимметричности по параметру ξ_0 оказывает незначительное влияние на температуру тривиальной спиноподали.

Мультиблочные сополимеры выделяются условием $Q_{11}Q_{22} \gg Q_{12}Q_{21}$. В этом случае даже в пределе $\phi_0 = 1$ и $\xi_0 = 0$ все четыре параметра строения и состава задачи q_0 , Q_0 , Y_0 и X_1 остаются независимыми, в отличие от перечисленных частных случаев, характеризуемых только двумя из них.

РАСПЛАВ ВБЛИЗИ ГРАНИЦ НЕУСТОЙЧИВОСТЕЙ

Температурные нули избыточной свободной энергии на ее экстремалиях определяют фазовую

границу (биноподаль) расплава. Экстремали удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} \nabla^2 \rho_\alpha &= \sum_j (\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j}) \rho_j + \sum_{jk} A_{jk}^\alpha \rho_j \rho_k + \\ &+ \sum_{jkl} A_{jkl}^\alpha \rho_j \rho_k \rho_l \end{aligned} \quad (9)$$

Нетривиальные решения этих уравнений ищем в одномодовом приближении в виде

$$\rho_\alpha = h_\alpha + H_\alpha \Psi_\Gamma(\mathbf{r})$$

Амплитуды h_α и H_α , при решении по методу Галеркина, должны подчиняться системе уравнений

$$\begin{aligned} \sum_j (\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j}) h_j + \sum_{jk} A_{jk}^\alpha h_j h_k + \sum_{jkl} A_{jkl}^\alpha h_j h_k h_l + \\ + \gamma_3 \sum_{jkl} A_{jkl}^3 H_j H_k H_l + \gamma_2 \left\{ \sum_{jk} A_{jk}^\alpha H_j H_k + \right. \\ \left. + \sum_{jkl} A_{jkl}^\alpha (h_j H_k H_l + h_k H_j H_l + h_l H_j H_k) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \sum_j (k^2 \delta_{\alpha j} + \delta_{\alpha j} - A_{\alpha j}) H_j + \sum_{jk} A_{jk}^\alpha (h_j H_k + h_k H_j) + \\ + \sum_{jkl} A_{jkl}^\alpha (h_j h_k H_l + h_j h_l H_k + h_k h_l H_j) + \\ + \frac{\gamma_4}{\gamma_2} \sum_{jkl} A_{jkl}^3 H_j H_k H_l + \frac{\gamma_3}{\gamma_2} \left\{ \sum_{jk} A_{jk}^\alpha H_j H_k + \right. \\ \left. + \sum_{jkl} A_{jkl}^\alpha (h_j H_k H_l + h_k H_j H_l + h_l H_j H_k) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь использованы следующие интегральные характеристики функции $\Psi_\Gamma(\mathbf{r})$ (ниже V – объем расплава):

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \Psi_\Gamma(\mathbf{r}) = 0, \quad \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \Psi_\Gamma^2(\mathbf{r}) \equiv \gamma_2,$$

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \Psi_\Gamma^3(\mathbf{r}) \equiv \gamma_3, \quad \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \Psi_\Gamma^4(\mathbf{r}) \equiv \gamma_4$$

$$\frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \psi_{\Gamma}(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_{\Gamma}(\mathbf{r}) \equiv -\gamma_2 k^2$$

Функция $\psi_{\Gamma}(\mathbf{r})$ в свою очередь характеризует возможные пространственно неоднородные структуры в расплаве. В настоящей работе сделана попытка определения границы сосуществования фаз для трех традиционных для сополимеров структур.

1. Ламелярные структуры с единственной базисной функцией $\psi_L(\mathbf{r}) = \cos(\mathbf{k}_L \mathbf{r}) = \cos(k_L z)$ (ось z перпендикулярна плоскостям ламелей) и характеристиками $\gamma_2 = 1/2$, $\gamma_3 = 0$, $\gamma_4 = 3/8$.

2. Гексагональные структуры с тремя базисными функциями $\psi_{\Gamma}(\mathbf{r}) = \cos(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{k}_2 \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{k}_3 \mathbf{r})$, определяемые волновыми векторами

$$\mathbf{k}_1 = k_* [1, 0, 0], \quad \mathbf{k}_2 = \frac{1}{2} k_* [-1, \sqrt{3}, 0],$$

$$\mathbf{k}_3 = \frac{1}{2} k_* [-1, -\sqrt{3}, 0], \quad \mathbf{k}_1^2 + \mathbf{k}_2^2 + \mathbf{k}_3^2 = 3k_*^2$$

и параметрами $\gamma_2 = 3/2$, $\gamma_3 = 3/2$, $\gamma_4 = 45/8$.

3. Объемно-центрированные кубические структуры с шестью базисными функциями

$$\Psi_{BCC}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^6 \cos(\mathbf{k}_j \mathbf{r}),$$

волновыми векторами

$$\mathbf{k}_1 = \frac{k_*}{\sqrt{2}} [1, 1, 0], \quad \mathbf{k}_2 = \frac{k_*}{\sqrt{2}} [-1, 1, 0],$$

$$\mathbf{k}_3 = \frac{k_*}{\sqrt{2}} [1, 0, 1], \quad \mathbf{k}_4 = \frac{k_*}{\sqrt{2}} [1, 0, -1],$$

$$\mathbf{k}_5 = \frac{k_*}{\sqrt{2}} [0, 1, 1], \quad \mathbf{k}_6 = \frac{k_*}{\sqrt{2}} [0, 1, -1],$$

$$\sum_{\alpha=1}^6 \mathbf{k}_{\alpha}^2 = 6k_*^2$$

и параметрами $\gamma_2 = 3$, $\gamma_3 = 6$, $\gamma_4 = 87/4$.

Когда в расплаве нет пространственной неоднородности ($H_j = 0$), система уравнений (10), (11) существенно упрощается

$$\sum_j (\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j}) h_j + \sum_{jk} A_{jk}^{\alpha} h_j h_k + \sum_{jkl} A_{jkl}^{\alpha} h_j h_k h_l = 0$$

Дальнейшее упрощение возможно в случае, когда матрица коэффициентов линейного приближения допускает диагонализацию, т.е. когда собственные числа этой матрицы различны. Это предположение справедливо в окрестности температуры тривиальной спинодали. К такому же результату можно придти, если начинать с приближения адиабатического исключения.

Нелинейная система уравнений (9) представима в нормальных координатах x_{α} следующим образом:

$$\begin{aligned} \nabla^2 x_1 &= \lambda_1 x_1 + \Omega_1 \\ \nabla^2 x_2 &= \lambda_2 x_2 + \Omega_2 \end{aligned} \quad (12)$$

Вблизи тривиальной спинодали расплава, когда $\chi_{sp} < \chi_B < \chi_c$, собственные числа линейной подсистемы имеют вид

$$\lambda_1 \approx -\Lambda_1 (\chi - \chi_{sp}) - \dots$$

$$\lambda_2 \approx 2\beta_0 + \Lambda_1 (\chi - \chi_{sp}) + \dots,$$

где $\Lambda_1 > 0$ и $\beta_0 > 0$. В спектре расплава наблюдается иерархия собственных чисел $\lambda_2 > \lambda_1$, в результате чего x_2 изменяется заметно быстрее, чем x_1 , и, следовательно, на больших масштабах поведение x_1 остается единственно существенным при формировании фазовых неоднородностей ($\nabla^2 x_2 \ll \nabla^2 x_1$). Данное предположение позволяет использовать метод адиабатического исключения несущественных (быстро изменяющихся) неоднородностей. Полагая, что $\nabla^2 x_2 = 0$, из второго уравнения (12) можно получить связь $\lambda_2 x_2 = -E_{11}^2 x_1^2 - E_{111}^2 x_1^3$, причем в Ω_2 величина x_2 рассматривается как малая по сравнению с x_1 . Подставляя эту связь в первое уравнение (12) и ограничиваясь кубическим приближением, получаем уравнение

$$\nabla^2 x_1 = \lambda_1 x_1 + e_0 x_1^2 + E_0 x_1^3, \quad (13)$$

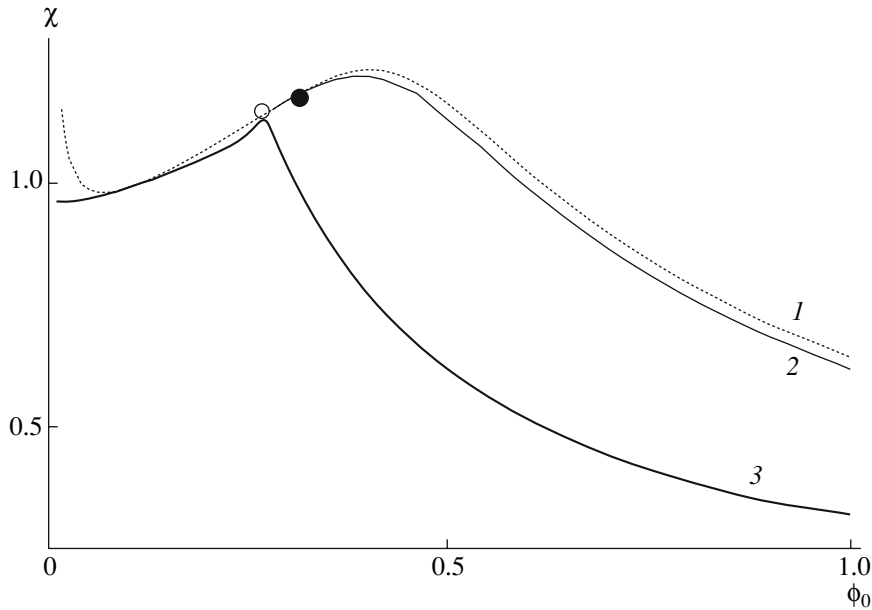


Рис. 1. Фазовые характеристики расплава со структурной матрицей $\begin{pmatrix} 0.99 & 0.01 & 0 \\ 0 & 0.95 & 0.05 \end{pmatrix}$ и матрицей взаимо-

действия $\begin{pmatrix} 1.2 & 1 \\ 1 & 1.5 \end{pmatrix}$, выраженной через приведенные величины γ_{ij}/γ_{12} : 1 – тривиальная спиноподаль, 2 – не-тривиальная спиноподаль, 3 – однородная биноподаль, темная точка – точка Лифшица, светлая – критическая точка.

в котором $e_0 = E_{11}^1$, $E_0 = E_{111}^1 - (E_{12}^1 + E_{21}^1) \frac{E_{11}^2}{\lambda_2}$ (обозначения даны в Приложении 1).

высокотемпературному однородному состоянию расплава), два ненулевых решения,

$$h_{(\mp)} = \left\{ -\frac{1}{e_0} \lambda_1 + \dots, \frac{e_0}{E_0} + \frac{1}{e_0} \lambda_1 + \dots \right\}$$

В этом случае тоже используется одномодовое приближение: крупномасштабная экстремаль $x_1(r)$ аппроксимируется функцией $x_1(\mathbf{r}) = h + H\psi_{\Gamma}(\mathbf{r})$, а уравнения, определяющие амплитуды h и H , построены методом Галеркина. Выражение для полной свободной энергии при перечисленных приближениях можно записать в виде

На первой из этих экстремалей определяется тривиальная биноподаль расплава. Так, полная свободная энергия при отсутствии пространственной неоднородности может обращаться в нуль на биноподали макрофазного разделения, когда температура достигает значения

$$-\frac{1}{TV\phi_0} \Delta F = A_0 h + \frac{1}{2} B_0 h^2 + \frac{1}{6} D_0 h^3 + \frac{1}{2} \gamma_2 (B_0 + D_0 h) H^2 + \frac{1}{6} \gamma_3 D_0 H^3 + \dots$$

$$\chi_b = \chi_{sp} - \frac{2e_0}{D_0 \Lambda_1} (B_0 - \sqrt{B_0^2 - 12A_0 D_0})$$

Здесь коэффициенты не сингулярны по температуре. Их выражения приведены в Приложении 2. Снова, когда в расплаве отсутствуют пространственные неоднородности $H_{(0)} = 0$ и возможными решениями уравнений экстремали являются, кроме тривиального ($h_{(0)} = 0$, которое соответствует

Одномерное уравнение (13) допускает солитоноподобное решение в метастабильной области (где $\chi < \chi_{sp}$, $\lambda_1 > 0$), которое трансформируется в периодическое при переходе в область неустойчивости (когда $\chi > \chi_{sp}$, $\lambda_1 < 0$). Это решение опре-

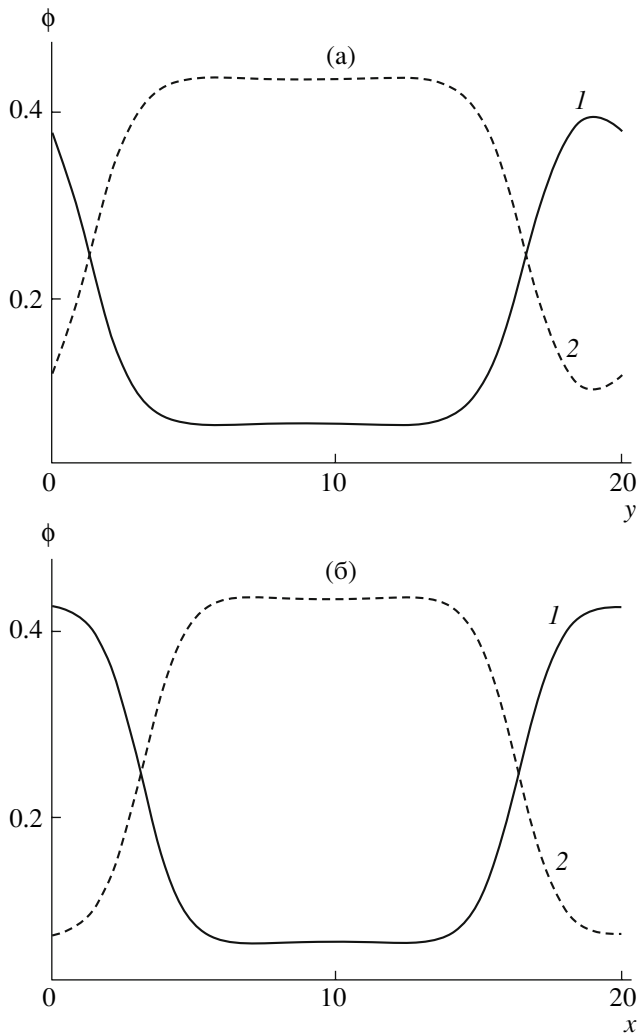


Рис. 2. Профили объемных долей ϕ_1 (1) и ϕ_2 (2) расплава сополимера в неоднородной фазе с гексагональной структурой для вертикального $x = 0$ (а) и горизонтального $y = 0$ (б) сечений. Структурная матрица та же, что на рис. 1, плотность $\phi_0 = 0.5$, температура $2\gamma_{12}/T = 0.6383$.

деляется дополнительными условиями на коэффициенты (см. Приложение 6).

Вблизи нетривиальной ветви спинодали, когда $\chi_B < \chi_{sp} < \chi_c$, собственные числа линейной подсистемы могут быть представлены в виде разложений

$$\lambda_1 \approx -\beta_0^* - \Lambda_1^* \sqrt{\chi_p - \chi} - \dots$$

$$\lambda_2 \approx -\beta_0^* + \Lambda_1^* \sqrt{\chi_p - \chi} - \dots,$$

где $\beta_0^* > 0$, и $\chi_B < \chi_p$.

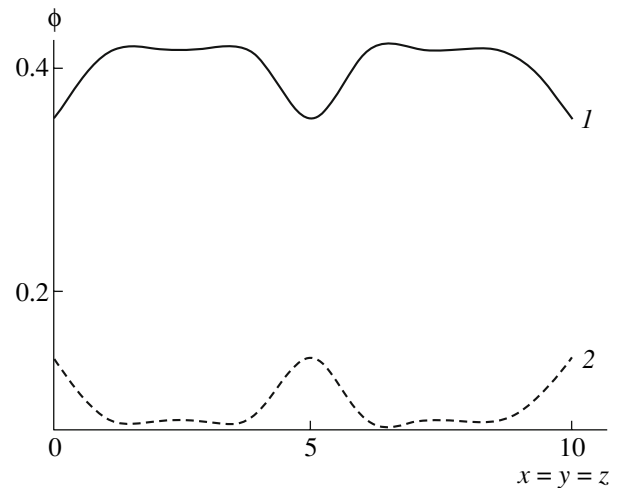


Рис. 3. Профили объемных долей ϕ_1 (1) и ϕ_2 (2) расплава сополимера в неоднородной фазе с объемно-центрированной кубической структурой на диагонали куба. Структурная матрица та же, что на рис. 1, температура бинадали $\gamma_{12}/T = 0.711$.

Здесь приближение адиабатического исключения неприменимо, и фазовую границу сосуществования микроструктур нужно изучать в рамках других приближений либо численно.

Результаты численного анализа тривиальной и нетривиальной ветвей спинодали (точнее, одного из сечений спинодальной поверхности) диблок-сополимера применительно к однородному случаю и ламеллярной структуре, а также “однородной” бинадали во всем интервале значений плотностей вплоть до границы несжимаемости $\phi_0 \rightarrow 1$ приведены на рис. 1.

Некоторые результаты расчета пространственного распределения объемных долей сополимера с гексагональной и объемно-центрированной кубической структурой показаны на рис. 2 и 3.

На рис. 4 представлены численные расчеты температур, соответствующих бинадалям для фаз с ламеллярной, гексагональной и объемно-центрированной кубическими структурами, и ветви нетривиальной спинодали, однородной бинадали и спинодали.

Для симметричного гетерополимера, близкого по составу к смеси полидисперсных гомополимеров и имеющего структурную матрицу

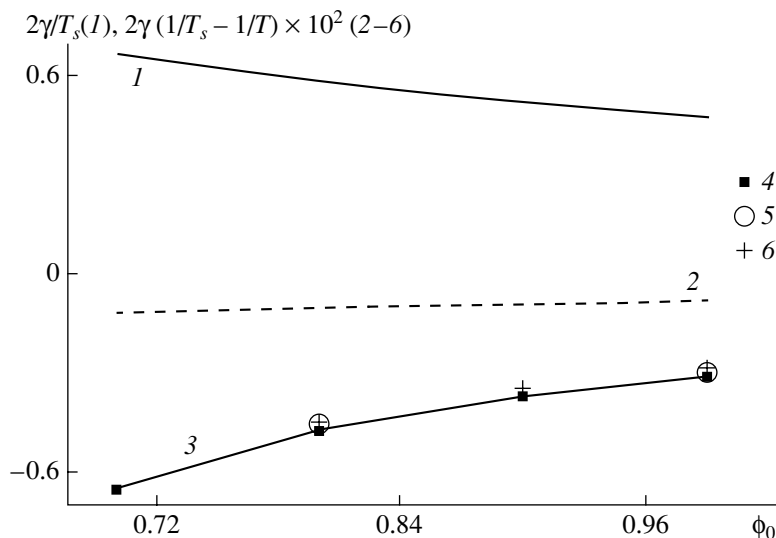


Рис. 4. Температура тривиальной спинодали (1) и умноженная на 100 разность температур, нетривиальной и тривиальной спинодали (2), нетривиальной спинодали и бинодали ламелярной фазы (3), нетривиальной спинодали и бинодали гексагональной фазы (4), нетривиальной спинодали и бинодали объемно-центрированной кубической фазы (5), тривиальной спинодали и бинодали однородной макрофазы (6). Здесь рассмотрен расплав сополимера, со структурной матрицей $\begin{pmatrix} 0.93 & 0.07 & 0 \\ 0 & 0.92 & 0.08 \end{pmatrix}$ и матрицей взаимодействия

$$\begin{pmatrix} 1.2 & 1 \\ 1 & 1.5 \end{pmatrix},$$

выраженной через приведенные величины γ_{ij}/γ_{12} .

$$Q = \begin{vmatrix} 0.9989 & 10^{-4} & 10^{-3} \\ 2 \times 10^{-4} & 0.9988 & 10^{-3} \end{vmatrix}$$

и матрицу взаимодействия

$$\frac{\gamma}{\gamma_{12}} = (1.5 \ 1.0 \ 1.5),$$

был проведен расчет экстремалей ($v_\alpha, s_\alpha, \phi_\alpha$) при $\phi_0 = 0.99$, родившихся жестко в метастабильной области при $\chi_t = 0.265 \times 10^{-2}$ (точка поворота) и транскритически бифурцирующих на тривиальном решении в спинопальной точке при $\chi_{sp} = 0.294 \times 10^{-2}$. В пределе несжимаемости χ_{sp} и χ_t имеют значения 0.225×10^{-2} и 0.205×10^{-2} соответственно. Погрешность здесь связана не с учетом сжимаемости, а с недостаточной малостью недиагональных членов в матрице Q , которыми мы пренебрегли в данном приближении. При уменьшении их на порядок в структурной матрице

$$Q = \begin{vmatrix} 0.99899 & 10^{-5} & 10^{-3} \\ 2 \times 10^{-5} & 0.99898 & 10^{-3} \end{vmatrix}, \quad \frac{\gamma}{\gamma_{12}} = (1.5 \ 1.0 \ 1.5)$$

значения χ_{sp} и χ_t , рассчитанные с учетом и без учета сжимаемости, совпали с точностью до трех знаков, а для бинодали значения χ_b отличались в третьем знаке (при численном расчете $\chi_b = 0.213 \times 10^{-2}$, по приближенной же формуле, полученной из условия равенства нулю отклонения свободной энергии на нетривиальной экстремали от ее значения на тривиальной экстремали, $\chi_b = 0.215 \times 10^{-2}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Асимптотический анализ термодинамики гетерополимерных расплавов позволяет радикально упростить задачу определения их фазовых диаграмм и структурных характеристик (в случае микрофазного разделения). В главном асимптотическом приближении по параметру, характеризующему близость к спинопали, система связанных нелинейных дифференциальных и трансцендентных уравнений сводится к одному или двум нелинейным дифференциальным уравнениям с нелинейностью степенного вида. Такое упрощение делает возможным аналитическое исследование проблемы. Представлены результаты, относящиеся к некоторым предельным случаям.

Проведенное сопоставление данных, полученных при численном решении задачи в одном из случаев (система, близкая к смеси гомополимеров), с соответствующим аналитическим решением свидетельствует о достаточной точности главного асимптотического приближения.

Авторы благодарны С.И. Кучанову за плодотворную дискуссию.

Приложение 1

Построению системы уравнений (5) предшествует представление неявно заданных функций (3) их явными разложениями

$$s_\alpha(\omega_1, \omega_2) = 1 + \sum_j c_{\alpha j} \omega_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} c_{jk}^\alpha \omega_j \omega_k + \\ + \frac{1}{6} \sum_{jkl} c_{jkl}^\alpha \omega_j \omega_k \omega_l + \dots$$

$$\phi_\alpha = \phi_0 X_\alpha \left(1 + \sum_j f_{\alpha j} \omega_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} f_{jk}^\alpha \omega_j \omega_k + \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \sum_{jkl} f_{jkl}^\alpha \omega_j \omega_k \omega_l + \dots \right)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \phi_\alpha(\mathbf{r}) = \phi_0 \left\{ 1 + \varepsilon_0 \sum_j \phi_j \omega_j + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_{jk} \phi_{jk} \omega_j \omega_k + \frac{1}{6} \varepsilon_0 \sum_{jkl} \phi_{jkl} \omega_j \omega_k \omega_l + \dots \right\}$$

В последнем разложении все коэффициенты пропорциональны $\varepsilon_0 = 1 - \phi_0$ (начинаются с этого порядка). Здесь представления через координаты ρ_α, z_α обеспечивают выражения

$$\omega_j = \rho_j - \frac{1}{4}(\rho_j^2 - z_j^2) \\ \omega_j \omega_k = \rho_j \rho_k - \frac{1}{4}[\rho_j(\rho_k^2 - z_k^2) + \rho_k(\rho_j^2 - z_j^2)] \\ \omega_j \omega_k \omega_l \approx \rho_j \rho_k \rho_l$$

Кроме того, найдены связи между коэффициентами

$$f_{\alpha j} = c_{\alpha j} - \delta_{\alpha j}$$

$$f_{jk}^\alpha = c_{jk}^\alpha - \delta_{\alpha j} c_k^\alpha - \delta_{\alpha k} c_j^\alpha$$

$$f_{jkl}^\alpha = c_{jkl}^\alpha - \delta_{\alpha j} c_{kl}^\alpha - \delta_{\alpha k} c_{jl}^\alpha - \delta_{\alpha l} c_{jk}^\alpha$$

$$\varepsilon_0 \phi_j = \sum_\alpha X_\alpha f_j^\alpha = \sum_\alpha X_\alpha c_j^\alpha - X_j$$

$$\varepsilon_0 \phi_{jk} = \sum_\alpha X_\alpha f_{jk}^\alpha = \sum_\alpha X_\alpha c_{jk}^\alpha - X_j c_k^j - X_k c_j^k$$

$$\varepsilon_0 \phi_{jkl} = \sum_\alpha X_\alpha f_{jkl}^\alpha = \sum_\alpha X_\alpha c_{jkl}^\alpha - X_j c_{kl}^j - X_k c_{jl}^k - X_l c_{jk}^l$$

Коэффициенты в уравнениях (5) имеют вид

$$A_{\alpha j} = \sum_\beta q_{\alpha\beta} (\delta_{\beta j} - 2c_{\beta j}), \quad \bar{A}_{\alpha j} = \sum_\beta \bar{q}_{\alpha\beta} (\delta_{\beta j} - 2c_{\beta j})$$

$$A_{jk}^\alpha = \sum_\beta q_{\alpha\beta} \left\{ c_{jk}^\beta - c_{\beta j} \left(\delta_{\beta k} + \frac{1}{2} \delta_{jk} \right) \right\},$$

$$\bar{A}_{jk}^\alpha = \sum_\beta \bar{q}_{\alpha\beta} \left\{ c_{jk}^\beta - c_{\beta j} \left(\delta_{\beta k} + \frac{1}{2} \delta_{jk} \right) \right\}$$

$$A_{jkl}^\alpha = \frac{1}{4} \sum_\beta q_{\alpha\beta} \left\{ \frac{4}{3} c_{jkl}^\beta - c_{jk}^\beta (2\delta_{\beta l} + \delta_{jl} + \delta_{kl}) + c_{\beta j} \delta_{jk} \delta_{\beta l} \right\}$$

$$\bar{A}_{jkl}^\alpha = \frac{1}{4} \sum_\beta \bar{q}_{\alpha\beta} \left\{ \frac{4}{3} c_{jkl}^\beta - c_{jk}^\beta (2\delta_{\beta l} + \delta_{jl} + \delta_{kl}) + c_{\beta j} \delta_{jk} \delta_{\beta l} \right\}$$

$$b_{\alpha j} = \frac{1}{2} \sum_\beta q_{\alpha\beta} c_{\beta j}, \quad b_{jk}^\alpha = q_{\alpha j} c_{jk}$$

$$\bar{b}_{\alpha j} = \frac{1}{2} \sum_\beta \bar{q}_{\alpha\beta} c_{\beta j}, \quad \bar{b}_{jk}^\alpha = \bar{q}_{\alpha j} c_{jk}$$

$$B_{jk}^\alpha = \frac{1}{4} \sum_\beta q_{\alpha\beta} c_{jk}^\beta, \quad \bar{B}_{jkl}^\alpha = \frac{1}{2} q_{\alpha j} c_{kl}^j$$

$$\bar{B}_{\alpha j}^{\alpha} = \frac{1}{4} \sum_{\beta} \bar{q}_{\alpha\beta} c_{jk}^{\beta}, \quad \bar{B}_{jkl}^{\alpha} = \frac{1}{2} \bar{q}_{\alpha j} c_{kl}^j$$

Точные выражения для $c_{\alpha j}$, c_{jk}^{α} и c_{jkl}^{α} представляют собой громоздкие дробно-рациональные отношения, которые несколько упрощаются при их разложении вблизи границы несжимаемого расплава по параметру $\varepsilon_0 = 1 - \phi_0$. Мы приведем их в пределе несжимаемого расплава

$$c_{\alpha j} = \delta_{\alpha j} - \frac{\delta_{\alpha j} - X_j}{d_0}$$

$$c_{jk}^{\alpha} = \delta_{\alpha j}(\delta_{\alpha k} + \delta_{jk}) - \frac{1}{d_0} \{ \delta_{\alpha j}(\delta_{\alpha k} - X_k) +$$

$$+ (\delta_{\alpha k} + \delta_{jk})(\delta_{\alpha j} - X_j) \} + \frac{1}{d_0^3} (1 - 2X_k)(\delta_{\alpha j} - X_j)$$

$$c_{jkl}^{\alpha} = \delta_{\alpha j}(\delta_{\alpha k} + \delta_{jk})(\delta_{\alpha l} + \delta_{jl} + \delta_{kl}) -$$

$$- \frac{1}{d_0} \{ \delta_{\alpha j}(\delta_{\alpha k} + \delta_{jk})(\delta_{\alpha l} - X_l) + (\delta_{\alpha l} + \delta_{jl} + \delta_{kl}) \times$$

$$\times [\delta_{\alpha j}(\delta_{\alpha k} - X_k) + (\delta_{\alpha k} + \delta_{jk})(\delta_{\alpha j} - X_j)] \} +$$

$$+ \frac{1}{d_0^3} \{ (\delta_{\alpha l} + \delta_{jl} + \delta_{kl})(1 - 2X_k)(\delta_{\alpha j} - X_j) +$$

$$+ (1 - 2X_l)[\delta_{\alpha j}(\delta_{\alpha k} - X_k) + (\delta_{\alpha k} + \delta_{jk})(\delta_{\alpha j} - X_j)] \} +$$

$$+ \frac{1}{d_0^4} \{ (3 - \delta_{\alpha l} - 4X_l)(1 - 2X_k)(\delta_{\alpha j} - X_j) +$$

$$+ 2X_l(\delta_{\alpha j} - X_j)(\delta_{\alpha k} - X_k) \} -$$

$$- \frac{3}{d_0^5} (1 - 2X_k)(1 - 2X_l)(\delta_{\alpha j} - X_j)$$

Здесь $\delta_{\alpha j}$ – символ Кронекера,

$$d_0 = 1 - \frac{\chi}{\chi_c}, \quad \chi_c = \frac{1}{2X_1 X_2},$$

$$\chi = \chi_{11} + \chi_{22} - \chi_{12} - \chi_{21}$$

Первую пару уравнений (5) для ρ_{α} в случае симметричных расплавов при помощи замены $\rho_{\alpha} = \sum_j K_{\alpha j}^{-1} x_j$ можно преобразовать в систему не-

линейных уравнений в нормальных координатах x_{α} и представить ее в виде

$$\nabla^2 x_{\alpha} = \lambda_{\alpha} x_{\alpha} + \sum_{jk} E_{jk}^{\alpha} x_j x_k + \sum_{jkl} E_{jkl}^{\alpha} x_j x_k x_l,$$

где коэффициенты, определяющие вклад нелинейных членов, приведены лишь для симметричных расплавов

$$E_{\beta\gamma}^{\alpha} = \sum_{jkl} K_{\alpha l} A_{jk}^l K_{j\beta}^{-1} K_{k\gamma}^{-1}$$

$$E_{\beta\gamma\delta}^{\alpha} = \sum_{jklm} K_{\alpha m} A_{jkl}^m K_{j\beta}^{-1} K_{k\gamma}^{-1} K_{l\delta}^{-1}$$

Приложение 2

В основе разложения полной свободной энергии по координатам ρ_{α} , z_{α} лежат интегральные тождества

$$V(1 - Y_0) - \int dr \left\{ \sum_{\alpha} a_{\alpha} s_{\alpha} + \sum_{\alpha} a_{\alpha} \delta u_{\alpha} (1 - s_{\alpha}) \right\} =$$

$$= - \int dr \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha}$$

при $\alpha = 1, 2$

Кроме того, справедливы следующие соотношения:

$$\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} = \sum_{\alpha} X_{\alpha} \eta_{\alpha} \equiv Y_0, \quad \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha} = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} s_{\alpha} u_{\alpha}$$

$$\sum_{\alpha} X_{\alpha} (1 - s_{\alpha}) \delta v_{\alpha} = \sum_{\alpha} X_{\alpha} (1 - s_{\alpha}) \delta u_{\alpha}$$

Они следуют из системы уравнений (5) и выражения для свободной энергии (6). С учетом этих тождеств можно построить разложение

$$F[\phi_1, \phi_2] = F[H_1^0, H_2^0] +$$

$$+ T \int dr \left\{ \phi + \ln(1 - \phi) + \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} \phi_{\alpha} \phi_{\beta} - \phi_0 \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} s_{\alpha} v_{\alpha} \right\} =$$

$$= F_0 - T\phi_0 \int d\mathbf{r} \left\{ \sum_j \Theta_j \rho_j + \frac{1}{2} \sum_{jk} \Theta_{jk} \rho_j \rho_k + \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \sum_{jkl} \Theta_{jkl} \rho_j \rho_k \rho_l + \dots \right\}$$

Здесь полная свободная энергия в тривиальном состоянии есть

$$\Delta F_0 = TV \left(\phi_0 + \ln(1 - \phi_0) + \phi_0^2 \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta - Y_0 \right),$$

а зависящие от температуры коэффициенты определены как

$$\Theta_j = \phi_0 P_j + \sum_\alpha \xi_\alpha c_{\alpha j} - \frac{1}{2} \xi_j$$

$$\Theta_{jk} = \phi_0 P_{jk} + \sum_\alpha \xi_\alpha c_{jk}^\alpha - \frac{1}{2} \delta_{jk} \left(\phi_0 P_j + \sum_\alpha \xi_\alpha c_{\alpha j} \right) - \xi_j c_{jk}$$

$$\Theta_{jkl} = \phi_0 P_{jkl} + \sum_\alpha \xi_\alpha c_{jkl}^\alpha -$$

$$-\frac{3}{4} (\delta_{jl} + \delta_{kl}) \left(\phi_0 \Theta_{jk} + \sum_\alpha \xi_\alpha c_{jk}^\alpha \right) + \frac{3}{2} \xi_j c_{jk} \delta_{jl}$$

вместе с

$$P_j \equiv \tilde{\varphi}_j - \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta (f_{\alpha j} + f_{\beta j})$$

$$P_{jk} \equiv \tilde{\varphi}_{jk} + \tilde{\varphi}_j \tilde{\varphi}_k -$$

$$- \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta (f_{jk}^\alpha + f_{jk}^\beta + f_{\alpha j} f_{\beta k} + f_{\alpha k} f_{\beta j})$$

$$P_{jkl} \equiv \tilde{\varphi}_{jkl} + \tilde{\varphi}_j \tilde{\varphi}_{kl} + \tilde{\varphi}_k \tilde{\varphi}_{jl} + \tilde{\varphi}_l \tilde{\varphi}_{jk} + 2\phi_0 \tilde{\varphi}_j \tilde{\varphi}_k \tilde{\varphi}_l -$$

$$- \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} X_\alpha X_\beta (f_{jkl}^\alpha + f_{jkl}^\beta + f_{\beta j} f_{kl}^\alpha + f_{\beta k} f_{jl}^\alpha +$$

$$+ f_{\beta l} f_{jk}^\alpha + f_{\alpha j} f_{kl}^\beta + f_{\alpha k} f_{jl}^\beta + f_{\alpha l} f_{jk}^\beta)$$

Полную свободную энергию можно выразить через нормальные координаты линейной подсистемы. Далее, применяя процедуру адиабатического исключения координаты $x_2(\mathbf{r})$ как более мелкомасштабной, чем $x_1(\mathbf{r})$, получаем соотношение, связывающее $x_2(\mathbf{r})$ и $x_1(\mathbf{r})$:

$$x_2 \approx -\frac{1}{\lambda_2} X_2(x_1^2, x_1^3) = -\frac{1}{\lambda_2} (E_{11}^2 x_1^2 + E_{111}^2 x_1^3)$$

Подставляя это соотношение в выражение для полной свободной энергии на экстремалах и ограничиваясь приближением до третьей степени по степеням неизвестных функций включительно, имеем

$$\Delta F[\phi_1, \phi_2] = -T\phi_0 \int d\mathbf{r} \left\{ \sum_{j,n} \Theta_j K_{jn}^{-1} x_n + \frac{1}{2} \sum_{np} a_{np} x_n x_p + \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \sum_{npq} B_{kpq} x_n x_p x_q + \dots \right\} = \\ = -T\phi_0 \int d\mathbf{r} \left\{ A_0 x_1 + \frac{1}{2} B_0 x_1^2 + \frac{1}{6} D_0 x_1^3 + \dots \right\}$$

Здесь новые коэффициенты записываются как

$$A_0 \equiv \sum_j \Theta_j K_{j1}^{-1}$$

$$B_0 \equiv a_{11} - 2 \frac{E_{11}^2}{\lambda_2} \sum_j \Theta_j K_{j2}^{-1}$$

$$D_0 \equiv B_{111} - 3 \frac{E_{11}^2}{\lambda_2} (a_{12} + a_{21}) - 6 \frac{E_{111}^2}{\lambda_2} \sum_j \Theta_j K_{j2}^{-1}$$

Крупномасштабная экстремаль $x_1(\mathbf{r})$ может быть аппроксимирована функцией $x_1(\mathbf{r}) = h + H\psi_\Gamma(\mathbf{r})$, а амплитуды h и H определены в одномодовом приближении (методом Галеркина). При этом средняя плотность полной избыточной свободной энергии расплава принимает вид

$$-\frac{1}{TV\phi_0} \Delta F[\phi_1, \phi_2] = A_0 h + \frac{1}{2} B_0 h^2 + \frac{1}{6} D_0 h^3 +$$

$$+ \frac{1}{2}\gamma_2(B_0 + D_0h)H^2 + \frac{1}{6}\gamma_3D_0H^3 + \dots$$

Приложение 3

При выполнении всех трех условий симметричности одновременно состояние расплава можно однозначно описать при помощи объемных долей веществ, образующих расплав ϕ_1 и ϕ_2 . При этом $v_\alpha = \sqrt{\frac{\phi_\alpha}{\phi_0 X_\alpha s_\alpha(\phi_1, \phi_2)}}$, и пара уравнений для ϕ_1 и ϕ_2 замыкается и может быть представлена следующим образом:

$$\nabla^2 \phi_\alpha = \frac{1}{D_c} \sum_\beta \phi_\alpha G_{\alpha\beta} F_\beta$$

Здесь

$$G_{\alpha j} = \delta_{\alpha j} - \phi_j - 2(1 - \phi)(\phi g_0 \delta_{\alpha j} - \chi_{\alpha j} \phi_j)$$

$$D_c = 1 - 2\chi\phi_1\phi_2 - 2(1 - \phi)\phi g_0 + 4\chi_0^2(1 - \phi)\phi_1\phi_2$$

$$\phi g_0 = \chi_{11}\phi_1 + \chi_{22}\phi_2, \quad \chi_0^2 = \chi_{11}\chi_{22} - \chi_{12}\chi_{21}$$

Кроме того

$$F_\alpha = 2 - 2\eta_\alpha \sqrt{\frac{\phi_0 X_\alpha s_\alpha}{\phi_\alpha}} - 2 \sum_\beta q_{\alpha\beta} \sqrt{\frac{X_\alpha \phi_\beta}{X_\beta \phi_\alpha} s_\alpha s_\beta}$$

После подстановки уравнения принимают вид

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi_\alpha = & \frac{2\phi_\alpha}{D_c} \sum_\beta G_{\alpha\beta} \left\{ 1 - \eta_\beta \sqrt{\frac{1 - \phi \phi_0 X_\beta}{1 - \phi_0 \phi_\beta}} \times \right. \\ & \times \exp \left[\sum_j \chi_{\beta j} (\phi_j - \phi_0 X_j) \right] - \\ & - \frac{1 - \phi}{1 - \phi_0} \sum_k q_{\beta k} \sqrt{\frac{X_\beta \phi_k}{X_k \phi_\beta}} \times \\ & \left. \times \exp \left[\sum_j (\chi_{\beta j} + \chi_{kj}) (\phi_j - \phi_0 X_j) \right] \right\} \end{aligned}$$

Эти уравнения можно писать и через другие эквивалентные пары переменных.

При условиях $z_\alpha^2 = \rho_\alpha^2$, $\alpha = 1, 2$, в частности, при $\delta v_\alpha = 0$, когда u_α произвольные, из основного соотношения (3) остается

$$\phi_\alpha = \phi_0 s_\alpha u_\alpha \quad \text{или} \quad u_\alpha = \frac{\phi_\alpha}{\phi_0 s_\alpha}$$

Тогда уравнения

$$\nabla^2 u_j - \sum_k \{ u_k (\delta_{kj} - s_k Q_{kj}) - a_k (\delta_{kj} - Q_{kj}) \} = 0$$

сводятся к

$$\begin{aligned} & \sum_\beta \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{\phi_\alpha}{s_\alpha} \sigma_{\alpha\beta} \right) \nabla^2 \phi_\beta - \phi_\alpha + \\ & + \sum_\beta \phi_\beta Q_{\beta\alpha} s_\alpha + \phi_0 \xi_\alpha s_\alpha = 0, \end{aligned}$$

если пренебречь всеми квадратами градиентов.

Приложение 4

Собственные числа системы уравнений (7) в случае симметричного расплава можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \lambda_\alpha = & \frac{1}{2} sp(\delta_{jk} - A_{jk}) + \\ & + (-1)^\alpha \sqrt{\frac{1}{4} sp(\delta_{jk} - A_{jk})^2 - \det(\delta_{jk} - A_{jk})} \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

След матрицы коэффициентов уравнений (7) и его разложение вблизи температуры тривиальной спинодали имеют вид

$$\begin{aligned} sp(\delta_{jk} - A_{jk}) = & 2 \left(1 + \frac{1}{2} q_0 \right) \frac{\chi_B - \chi}{\chi_c - \chi} \approx \\ \approx & 2\beta_0 - 2\beta_1(\chi - \chi_{sp}) - \dots, \end{aligned}$$

где

$$\beta_0 = \left(1 + \frac{1}{2} q_0 \right) \frac{\chi_B - \chi_{sp}}{\chi_c - \chi_{sp}} = \frac{1}{2} \left(1 + Q_0 \frac{2 - Y_0}{y_0} \right),$$

$$y_0 = Y_0 + Q_0 + q_0 - 1$$

$$\beta_1 = \left(1 + \frac{1}{2}q_0\right) \frac{\chi_c - \chi_B}{(\chi_c - \chi_{sp})^2} = \frac{Y_0 + q_0 - 1}{4\chi_c} \left(\frac{y_1}{y_0}\right)^2,$$

$$y_1 = 1 + q_0 + Q_0,$$

а определитель матрицы этих коэффициентов и его разложение вблизи температуры тривиальной спинодали есть

$$\det(\delta_{jk} - A_{jk}) = y_1 \frac{\chi_{sp} - \chi}{\chi_c - \chi} \approx -2\mu_1(\chi - \chi_{sp}) \dots$$

Здесь

$$\mu_1 = \frac{y_1}{\chi_c - \chi_{sp}} = \frac{1}{2\chi_c y_0} y_1^2$$

В результате для собственных чисел вблизи температуры тривиальной спинодали получают разложения при $\chi_B \neq \chi_{sp}$, $\lambda_\alpha \approx l_\alpha - \Lambda_\alpha(\chi - \chi_{sp}) + \dots$, где

$$l_\alpha = \beta_0 + (-1)^\alpha |\beta_0| = \begin{cases} \beta_0(1 + (-1)^\alpha) & \text{при } \chi_B > \chi_{sp} \\ \beta_0(1 - (-1)^\alpha) & \text{при } \chi_B < \chi_{sp} \end{cases}$$

$$\Lambda_\alpha = (-1)^\alpha \frac{\mu_1}{2|\beta_0|} - \beta_1 \left(1 + (-1)^\alpha \frac{\beta_0}{|\beta_0|}\right)$$

При $\chi_B = \chi_{sp}$ ($\beta_0 = 0$)

$$\bar{\lambda}_\alpha \approx (-1)^\alpha \bar{\Lambda}_1 \sqrt{(\chi - \chi_{sp})} - \dots,$$

где $\bar{\Lambda}_1 = \sqrt{\mu_1} = \frac{y_1}{\sqrt{2\chi_c y_0}}$

Температура нетривиальной спинодали определяется после приравнивания нулю дискриминанта в собственных числах (П1)

$$\frac{1}{4}sp(A_{jk})^2 - \det(A_{jk}) = B_1 \frac{(\chi - \chi_p)(\chi - \chi_g)}{(\chi_c - \chi)^2} = 0$$

при $D_\chi > 0$,

один из нулей которого характеризует приведенную температуру, соответствующую нетривиальной спинодали. Разложение собственных чисел вблизи большего из этих нулей можно представить следующим образом:

$$\lambda_\alpha^* \approx -\beta_0^* + (-1)^\alpha \Lambda_1^* \sqrt{\chi_p - \chi} - \dots$$

Здесь

$$\chi_g = \frac{\chi_c}{B_1} \left\{ \frac{1}{2}q_0 \left(1 - \frac{1}{2}q_0 - Y_0\right) - \sqrt{D_\chi} \right\}$$

$$\chi_p = \frac{\chi_c}{B_1} \left\{ \frac{1}{2}q_0 \left(1 - \frac{1}{2}q_0 - Y_0\right) + \sqrt{D_\chi} \right\}$$

$$\beta_0^* = \left(1 + \frac{1}{2}q_0\right) \frac{\chi_B - \chi_p}{\chi_c - \chi_p}$$

$$\Lambda_1^* = \sqrt{B_1} \frac{\sqrt{\chi_p - \chi_g}}{\chi_c - \chi_p}$$

Вблизи точек Лифшица, когда $\chi_B = \chi_{sp} = \chi_p \equiv \chi_L$,

$$\bar{\lambda}_\alpha^* \approx \bar{\Lambda}_\alpha^* (\chi - \chi_L) + \dots,$$

где $\bar{\Lambda}_\alpha^* = (-1)^\alpha \frac{\sqrt{B_1}}{\chi_c - \chi_L} - \frac{1 + q_0/2}{\chi_c - \chi_L}$.

Приложение 5

В случае несимметричного расплава отличны от нуля как параметр несимметричности ξ_0 , так и координаты z_1, z_2 . Чтобы получить поправки к собственным числам λ_1, λ_2 при малых значениях ξ_0 для частных решений вида $z_j = \bar{z}_j \exp(r\sqrt{\lambda_j})$, из уравнений (8) необходимо найти связь между переменными

$$\sum_j (\delta_{\alpha j} - q_{\alpha j} + \lambda_{p,j} \delta_{\alpha j}) z_j = -\sum_j \bar{A}_{\alpha j} p_j,$$

или, после обращения,

$$z_\alpha = \sum_j \bar{B}_{\alpha j} p_j, \tag{П2}$$

где коэффициенты $\bar{B}_{\alpha j}$ определяются соотношениями

$$D_z \bar{B}_{11} = \bar{A}_{11}(1 + \lambda_p - q_{22}) + \bar{A}_{21} q_{12},$$

$$D_z \bar{B}_{12} = \bar{A}_{12}(1 + \lambda_p - q_{22}) + \bar{A}_{22}q_{12}$$

$$D_z \bar{B}_{21} = \bar{A}_{21}(1 + \lambda_p - q_{11}) + \bar{A}_{11}q_{21},$$

$$D_z \bar{B}_{22} = \bar{A}_{22}(1 + \lambda_p - q_{11}) + \bar{A}_{12}q_{21}$$

$$D_z = 2\lambda_p \left(2 - \frac{Y_0 + q_0 - 1}{d_0} \right) - 2 \left(q_0 - \frac{y_0}{d_0} \right) - \frac{1}{2} \chi_c \xi_0^2$$

Подстановка связей (П2) систему уравнений (7) приводит к системе

$$\nabla^2 \rho_\alpha - \sum_j \left(\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j} - \sum_k \bar{q}_{\alpha k} \bar{B}_{kj} \right) \rho_j = 0 \quad (\text{П3})$$

Собственные числа матрицы коэффициентов системы (П3) отражают влияние параметра несимметричности расплава ξ_0 на спектр ρ_α . Для них получены выражения

$$\lambda_\alpha = \omega_0 + (-1)^\alpha \sqrt{\omega_0^2 - \omega_D},$$

где приняты обозначения

$$\begin{aligned} sp \left(\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j} - \sum_k \bar{q}_{\alpha k} \bar{B}_{kj} \right) &\equiv 2\omega_0 = \\ &= sp(\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j}) + \chi_c \xi_0^2 (X_1 \bar{B}_{12} - X_2 \bar{B}_{21}) \\ \det \left(\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j} - \sum_k \bar{q}_{\alpha k} \bar{B}_{kj} \right) &\equiv \omega_D = \\ &= \det(\delta_{\alpha j} - A_{\alpha j}) - \bar{q}_{12} \bar{q}_{21} \det(\bar{B}_{\alpha j}) - \\ &- \bar{q}_{12} (A_{22} \bar{B}_{21} - A_{21} \bar{B}_{22}) - \bar{q}_{21} (A_{11} \bar{B}_{12} - A_{12} \bar{B}_{11}) \end{aligned}$$

Приложение 6

Выше отмечалось, что в метастабильной области, вообще говоря, можно найти нетривиальные однородные решения уравнения (13). Здесь мы покажем, что в этой области существуют также неоднородные ограниченные решения типа солитонов в частном случае бинарной смеси гомополимеров. Представим уравнение (13) в виде

$$y'' = \alpha y + \beta y^2 + \gamma y^3, \quad \alpha > 0, \quad \gamma > 0$$

Оно допускает интегрирование в квадратурах. Делая замену $y' = p(y)$, можно получить

$$p'p = \alpha y + \beta y^2 + \gamma y^3,$$

откуда $p^2 = \alpha y^2 + 2/3 \beta y^3 + \gamma/2 y^4 + C$.

Нас будет интересовать такое решение, для которого $y \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$. Тогда константа интегрирования $C = 0$, и для такого решения

$$\int_{y_1}^y \frac{dy}{\sqrt{\alpha y^2 + 2/3 \beta y^3 + 1/2 \gamma y^4}} = x - x^0 \quad (\text{П4})$$

Подкоренное выражение в интеграле (П4) имеет кратный нуль при $y = 0$ и еще два корня $y_{1,2} = -\frac{2\beta}{3\gamma} \pm$

$\pm \sqrt{\frac{4\beta^2}{9\gamma^2} - 2\frac{\alpha}{\gamma}}$ при $D = 4/9 \frac{\beta^2}{\gamma^2} - 2\frac{\alpha}{\gamma} > 0$. Если $\beta > 0$, то

оба корня отрицательны и нижний предел интегрирования есть меньший по модулю отрицательный корень. В противоположном случае нижний предел интегрирования – это меньший по модулю положительный корень. Тогда в интервале интегрирования подкоренное выражение не проходит через нуль, интеграл имеет логарифмическую особенность при $y \rightarrow 0$ и $x \rightarrow \infty$. В результате решение имеет вид

$$y = \frac{2}{\sqrt{D} \operatorname{ch}(r\sqrt{\alpha}) + 2|\beta|/3\gamma}$$

и может быть рассмотрено как зародыш новой фазы.

При переходе параметра α через нуль это решение пропадает и происходит рождение периодических решений. Интегрирование уравнения (13) дает выражение

$$y = \frac{|\alpha|}{\sqrt{|\alpha|\gamma/2 + \beta^2/9} |\sin(\sqrt{|\alpha|}(r + \varphi))| + \beta/3},$$

где φ – произвольная фаза.

Заметим, что до спинодали $\alpha > 0$, тривиальное решение устойчиво, а после спинодали рождаются периодические по пространству решения, так как коэффициент при $\delta\phi^3$ определяется знаком $\gamma > 0$. Нетривиальные однородные решения в метастабильной области (при β отличном от нуля)

рождаются жестко и точка их рождения с хорошей точностью определяется равенством нулю дискриминанта квадратного уравнения

$$\alpha + \beta y + \gamma y^2 = 0$$

Отклонение свободной энергии от ее значения на тривиальном решении в рассмотренном приближении имеет вид

$$\delta F = 1/L \int_0^L (\alpha \delta \phi^2 / 2 + \beta \delta \phi^3 / 3 + \gamma \delta \phi^4 / 4) dx$$

Бинодальная точка должна удовлетворять системе уравнений

$$\alpha \delta \phi + \beta \delta \phi^2 + \gamma \delta \phi^3 = 0$$

$$\alpha \delta \phi^2 / 2 + \beta \delta \phi^3 / 3 + \gamma \delta \phi^4 / 4 = 0$$

Здесь все коэффициенты зависят от обратной температуры χ . Первое уравнение есть уравнение экстремали, второе соответствует условию равенства свободной энергии тривиального и нетривиального решений. Эту систему уравнений следует рассматривать как систему относительно χ , $\delta \phi$. Она сводится к уравнению

$$\sqrt{(\beta/2\gamma)^2 - \alpha/\gamma} - \sqrt{(2\beta/3\gamma)^2 - 2\alpha/\gamma} = \beta/6\gamma,$$

и его решение есть $\alpha = 2\beta^2/9\gamma$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shakhnovich E.I., Gutin A.M.* // J. phys. France. 1989. V. 50. № 14. P. 1843.
2. *Frederickson G.H., Milner S.T., Leibler L.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 23. P. 6341.
3. *Erukhimovich I.Ya., Dobrinin A.V.* // Macromol. Symp. 1994. V. 81. P. 253.
4. *Angerman H., ten Brinke G., Erukhimovich I.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3255.
5. *Angerman H., ten Brinke G., Erukhimovich I.* // Macromol. Symp. 1996. V. 112. P. 199.
6. *Панюков С.В., Потемкин И.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1997. Т. 112. № 1. С. 332.
7. *Dobrinin A.V., Leibler L.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4756.
8. *Панюков С.В., Кучанов С.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 2. С. 659.
9. *Panyukov S.V., Kuchanov S.I.* // J. phys. II France. 1992. V. 2. № 11. P. 1973.
10. *Kuchanov S.I., Panjukov S.V.* // Comprehensive Polymer Science. Second Suppl. / Ed. by G. Allen. New York: Pergamon Press, 1996. Ch. 13. P. 441.
11. *Иванова А.Н., Кучанов С.И., Маневич Л.И.* // Высокмолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 1011.
12. *Ivanova A.N., Kuchanov S.I., Manevitch L.I.* // J. Math. Phys. 2005. V. 46. № 1. P. 013301.

Application of Power Expansion in the Thermodynamics of Compressible Markovian Copolymers

Sh. A. Shaginyan^a, A. N. Ivanova^b, and L. I. Manevich^a

^a *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

^b *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, pr. Akademika Semenova 1, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The problem of constructing phase diagrams for a compressible melt of a binary Markovian copolymer is reduced to a set of nonlinear differential equations in partial derivatives with transcendental relationships. Using power expansions, the closed set of nonlinear differential equations is derived. This set allows its further analytical study. Eigenvalues of a linearized system are analyzed, and the boundaries of the thermodynamic stability of melts are defined. Nonlinear equations in normal coordinates are obtained; for symmetric melts, these equations are reduced to a single equation by adiabatic elimination of small-scale variables. Binodal curves are calculated for such solutions of this equation, which correspond to the free energy minimum of melts. Corrections reflecting the effect of melt nonsymmetry are found. The results are applied for copolymers, whose composition is similar to that of homopolymers, diblock copolymers, and random and regularly alternating copolymers. Spinodals and binodals corresponding to microphase separation are constructed.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 12, с. 2161–2166

УДК 541(64+14):537.3

ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК¹

© 2008 г. **В. А. Колесников**, М. Г. Тедорадзе, А. Р. Тамеев, А. В. Ванников

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31*

Поступила в редакцию 12.07.2007 г.

Принята в печать 09.04.2008 г.

Экспериментально исследовано влияние излучения видимого диапазона на эффект переключения из низкопроводящего в высокопроводящее состояние тонких полимерных пленок под действием давления и прикладываемого к электродам напряжения. Эффект переключения наблюдали в допированных цианиновым красителем слоях полидифениленфталида и поливинилкарбазола. Допирование красителем понижает напряжение, при котором происходит переключение полимера в проводящее состояние. Однако с течением времени образуется комплекс А1–краситель, что способствует повышению напряжения и давления, при которых происходит переключение. Установлено, что освещение образца приводит к появлению дополнительной проводимости, а в образцах, где наблюдается переключение в проводящее состояние, свет стимулирует переключение и ведет к блокированию инжектирующих центров для носителей заряда в низкопроводящем состоянии.

ВВЕДЕНИЕ

Систематическое изучение эффекта переключения тонких слоев полимеров из диэлектрического в проводящее состояние началось с 80-х годов XX века. Были исследованы десятки различных полимеров с разными электродами [1–5]. Как правило, это были широкозонные полимеры, не чувствительные к излучению в видимом диапазоне длины волн. Толщина полимерных слоев варьировалась от единиц нанометров до сотен микрон. Переключение в проводящее состояние индуцировалось одноосным сжатием, электрическим полем, магнитным полем, изменением граничных условий [1]. Однако практически отсутствовали исследования влияния света на эффект переключе-

чения. Поэтому нам представлялось интересным изучить зависимость переключения в проводящее состояние полимеров, допированных красителями, в зависимости от степени допирования и освещения.

Как указывалось в предыдущей работе [6], следует различать поверхностный и объемный эффекты перехода в проводящее состояние. Первый может быть обусловлен переходом от монополярной к биполярной инжекции носителей заряда, при которой происходит эффективная излучательная или безызлучательная рекомбинация носителей. В случае объемного эффекта переход образца в проводящее состояние сопровождается образованием весьма высокопроводящих каналов диаметром 10–50 нм, пронизывающих слой полимера от одного до другого электрода [1, 7]. Очевидно, что если полимер содержит примесные молекулы, которые могут ионизоваться под действием света, то в случае поверхностного эффекта освещение образца может приводить лишь к

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-34827, 08-03-00125, 08-03-007986) и Международного научно-технического центра (грант 3718).

E-mail: Kolesnikov1947@fromru.com (Тедорадзе Марина Гурамовна).

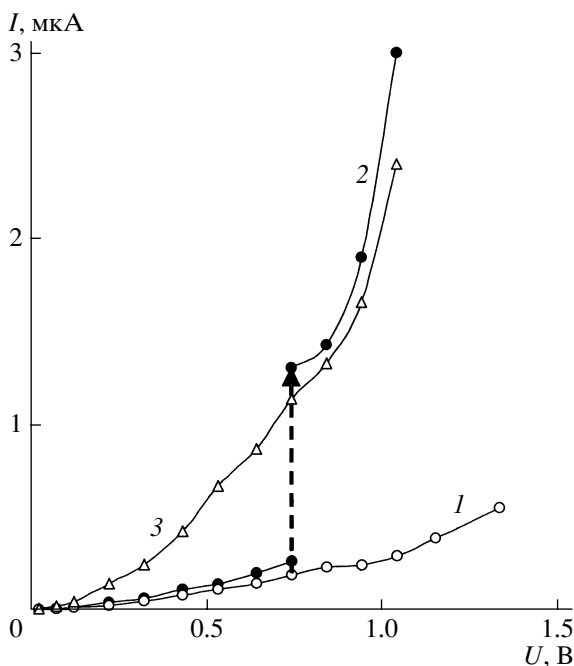


Рис. 1. ВАХ для образца с полимерным слоем ПВК + 30% красителя, нанесенным на необработанную подложку FTO, в непроводящем состоянии (1), при приложении давления 0.2 МПа (2) и в проводящем состоянии (3).

увеличению проводимости. Для случая объемного эффекта влияние фотогенерированных носителей заряда исследовалось в настоящей работе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы изготавливали на вращающемся столике поливом раствора полимера на стеклянные подложки с нанесенным на них в заводских условиях проводящим слоем FTO (SnO_2 , допированный фтором). Подложки отмывали в изопропанол в ультразвуковой ванне и подвергали травлению в кислородной плазме. Далее на очищенную таким образом поверхность FTO термическим испарением в вакууме наносили слой алюминия толщиной ~ 1 нм. Известно [8], что нанесение нанометрового слоя алюминия уменьшает шероховатость подложек FTO. Полимеры растворяли в тетрахлорэтаноле, который предварительно дважды перегоняли. Слои сушили в темноте при комнатной температуре не менее суток. Толщину полимерных слоев оценивали на интерферометре МИИ-4. Исследовали слои толщиной 200–900 нм. В растворы полимеров добавляли цианиновый краситель 1,1'-диметил-3,3'-тет-

раметилкарбоцианин перхлорат в массовом соотношении с полимером 2, 10 и 30%. Краситель имеет интенсивную полосу поглощения в области 520–740 нм. Площадь образцов ~ 10 мм². Верхние алюминиевые электроды наносили термическим испарением (напылением) металла в вакууме. Напыление проводили в вакуумной камере ВУП-4 в двух разных режимах – фракционном и обычном. Предполагается, что при фракционном напылении в полимере образуется значительное число инжекционных центров из верхнего электрода. Детально технология фракционного напыления изложена в работе [6].

Источником напряжения служила батарея щелочных элементов. Ток измеряли вольтметром-электронметром В7-30 или аналогичным прибором. При измерении вольтамперной характеристики (ВАХ) в режиме генератора тока в цепь последовательно включали сопротивление от 1 до 5 МОм.

При исследовании влияния излучения видимого диапазона на эффект переключения проводимости образец облучали светом, имеющим спектр, близкий к солнечному, с плотностью мощности 10 мВт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные образцы переключались в проводящее состояние при выполнении определенных условий, а именно, при приложении достаточного одноосного механического давления и электрического напряжения. Допирование как полидифениленфталата (ПДФ), так и поливинилкарбазола (ПВК) цианиновым красителем облегчало условия перехода в проводящее состояние. Для свежеприготовленных образцов ПДФ толщиной 500 нм увеличение содержания красителя от 2 до 30 мас. % приводило к уменьшению напряжения перехода в высокопроводящее состояние, при одноосном давлении 0.2 МПа, в среднем от ~ 6 до ~ 3 В. Для таких же образцов ПВК при отсутствии дополнительного внешнего давления эти значения равны соответственно ~ 5.5 и ~ 4 В.

На рис. 1 представлены ВАХ для образца ПВК + 30% красителя. На подложку данного образца не наносился нанометровый слой Al, т. е. эта подложка была более шероховатой, чем остальные. Кривая 1 представляет ВАХ для об-

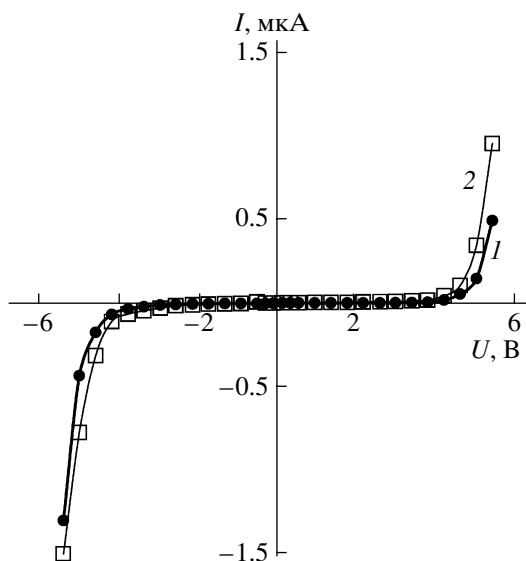


Рис. 2. ВАХ для образца ПВК + 2% красителя с нефракционным верхним электродом без приложения давления в отсутствие дополнительного освещения (1) и при облучении светом (2).

образца в низкопроводящем состоянии. На кривой 2 виден переход образца в более высокопроводящее состояние, который произошел при напряжении 0.75 В. При измерении кривой 2 к образцу было приложено одноосное давление 0.2 МПа. После этого, если давление не снималось, образец оставался в более высокопроводящем состоянии (кривая 3). Примечательно, что здесь все ветви кривых имеют квадратичную зависимость тока от напряжения. При снятии давления образец со временем переходил в низкопроводящее состояние.

Для всех остальных образцов использовались более гладкие подложки FTO (с нанесенным на них нанометровым слоем Al). Для образцов на этих подложках ВАХ в более высокопроводящем состоянии имели вид степенной зависимости с показателем степени больше 8 в случае поверхностного эффекта или почти линейную зависимость в случае объемного эффекта. Причем в случае объемного эффекта образец скачкообразно переходил в проводящее состояние, если ВАХ измеряли в режиме генератора напряжения, и ВАХ имела Z-образную форму, если ее измеряли в режиме генератора тока.

ВАХ для образца ПВК + 2% красителя с обычными (не фракционными) электродами приведены на рис. 2. Давление в данном случае не прикла-

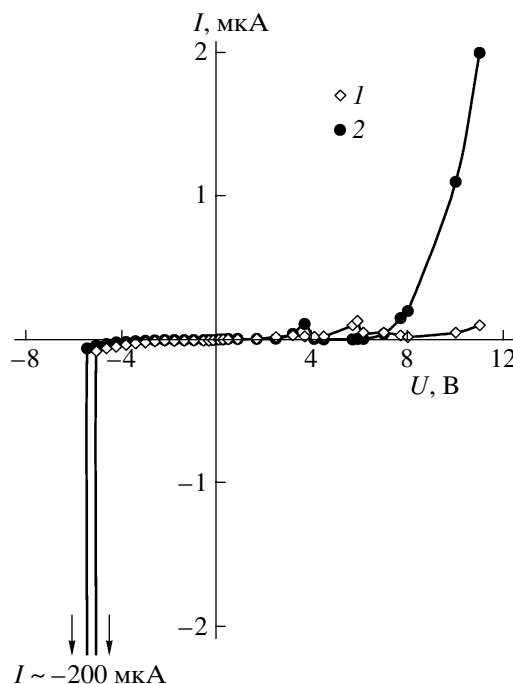


Рис. 3. ВАХ для образца ПВК + 2% красителя с фракционным электродом без приложения давления в отсутствие дополнительного освещения (1) и при облучении светом (2).

дывалось. Кривая 1 соответствует ВАХ в отсутствие дополнительного освещения, кривая 2 – ВАХ, снятой при освещении образца. Видно, что ток несколько увеличивается при облучении светом. Здесь нет скачкообразного переключения в более высокопроводящее состояние. В интервале напряжений от 0 до ~1 В или от 0 до -1 В, т. е. как при положительной, так и при отрицательной полярности верхнего электрода, зависимость тока от напряжения имеет приблизительно линейный характер. Далее следует квадратичный участок. А начиная с ~4 для положительной полярности верхнего электрода и с ~3 В для отрицательной полярности зависимость тока от напряжения имеет вид степенной функции с показателем степени $n > 8$. При повышении напряжения для данных образцов достигнуть скачкообразного перехода в более высокопроводящее состояние без приложения внешнего одноосного давления не удавалось – верхний электрод начинал выгорать. При $U \sim 6$ В сопротивление образца было порядка 10^6 Ом. Начальное сопротивление при $U < 1$ В составляло $\sim 10^9$ Ом. После снятия напряжения образец возвращался в исходное состояние. Однако для других образцов это выполнялось не всегда.

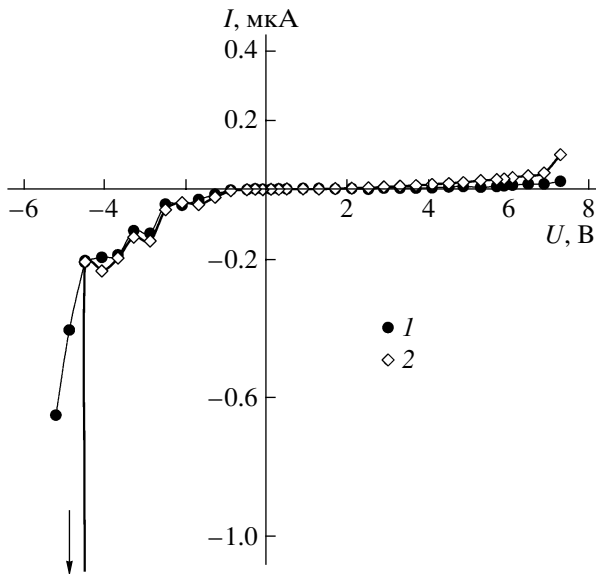


Рис. 4. ВАХ для образца ПВК + 10% красителя с фракционным электродом без приложения давления в отсутствие дополнительного освещения (1) и при облучении светом (2).

Часто после снятия напряжения сопротивление образца некоторое время продолжало оставаться почти таким же, как при высоком напряжении.

По-другому вел себя образец с верхним электродом, нанесенным фракционным образом. На рис. 3 представлены ВАХ образца ПВК + 2% красителя в отсутствие дополнительного освещения (кривая 1) и при освещении образца (кривая 2). При положительной полярности на верхнем электроде ВАХ имела квадратичную зависимость, причем на ней как при освещении, так и без освещения наблюдались участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением [9, 10]. При $U > 7.5$ В световая ВАХ идет намного ниже ВАХ в отсутствие дополнительного освещения. Вероятно, генерируемые светом носители блокируют инжекцию носителей заряда из инжектирующих центров. При отрицательной полярности верхнего электрода при напряжении ~ 5 В происходит скачкообразный переход образца в более высокопроводящее состояние. Проводимость увеличивается на 4–5 порядков величины. Вблизи напряжения перехода (~ 5 В) свет стимулирует переход полимера в проводящее состояние.

На рис. 4 показаны ВАХ образца ПВК + 10% красителя с верхним электродом, нанесенным

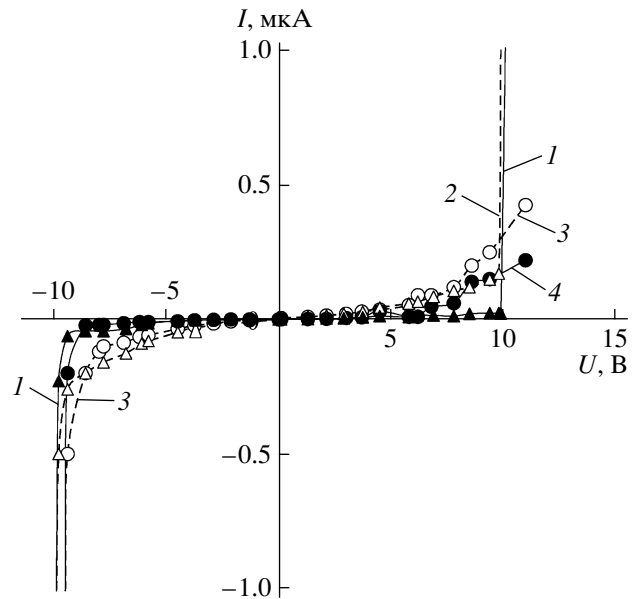


Рис. 5. ВАХ для образцов ПВК + 10% красителя через три недели после изготовления: сплошные кривые – в отсутствие освещения (1, 4), штриховые – при облучении светом (3, 4). 1 и 2 – для образцов с нефракционным напылением верхнего электрода, 3 и 4 – для образцов с фракционным напылением верхнего электрода.

фракционным способом. Здесь наблюдаются те же особенности, что и в образце ПВК + 2% красителя. Переключение в проводящее состояние наблюдалось при отрицательной полярности верхнего электрода и при освещении образца. Амплитуда тока возрастала на ~ 2 порядка, что намного меньше, чем в случае ПВК + 2% красителя. Без освещения или дополнительного давления данный образец не переходил в проводящее состояние. Но ряд образцов ПВК + 10% красителя на этой же подложке переключался в проводящее состояние без освещения. Следует заметить, что при освещении указанные образцы переключались при несколько меньшем напряжении. Анализ поведения вольтамперных кривых в области прикладываемых напряжений $7 \text{ В} > U > -4 \text{ В}$ показал, что они имеют квадратичный характер. Амплитуда сигнала при освещении возрастает при положительной полярности на верхнем электроде в ~ 3 раза, а при отрицательной полярности – всего на 30%. Другими словами, и при 10%-ном допировании красителем генерированные светом носители заряда частично блокируют центры, инжектирующие электроны из верхнего электрода.

Образцы со слоем ПВК + 30% красителя и верхним Al-электродом, нанесенным обычным напылением, не переключались в проводящее состояние без приложения давления. Образцы с фракционным электродом переключались в проводящее состояние в случае отрицательной полярности на Al-электроде при напряжении 2–4 В.

Следует заметить, что образцы с красителем меняли свои свойства со временем. На рис. 5 представлены ВАХ образцов ПВК + 10% красителя через три недели после их изготовления. Кривая 1 – ВАХ образца с обычным (нефракционным) напылением верхнего алюминиевого электрода в отсутствие дополнительного освещения, штриховая кривая 2 – то же, но при облучении светом. В отличие от свежеприготовленных образцов, как при положительной, так и при отрицательной полярности на обеих кривых наблюдается скачкообразный переход в проводящее состояние. Однако напряжение перехода – порядка 10 В, при котором свежеприготовленные образцы выгорали. Для образцов с фракционным способом напыления электрода (кривые 3 и 4) переход в проводящее состояние происходил только при отрицательной полярности на верхнем алюминиевом электроде. При облучении светом амплитуда всех сигналов в низкопроводящем состоянии увеличивалась в 2–3 раза. Сравнение вольтамперных кривых на рис. 4 и 5 позволяет предположить, что краситель образует комплекс с алюминием, что ведет к вытравливанию инжекционных центров и, вероятно, уменьшению шероховатости межфазной границы полимер–металл.

Сканирование поверхности допированного полимера ПВК + 30% красителя на атомно-силовом микроскопе показало отсутствие пор и дефектов поверхности слоя с линейными размерами более 10 нм. При напылении на поверхность этого полимера слоя алюминия с определенной по массе средней толщиной ≤ 1 нм образуются вкрапления с линейными размерами 50–100 нм и высотой до 100 нм. Число таких вкраплений – несколько единиц на участке 5×5 мкм. При этом между вкраплениями поверхность полимера оставалась такой же гладкой, как и до напыления. Вероятно, такие вкрапления формируют инжекционные центры для носителей заряда после напыления верхнего электрода.

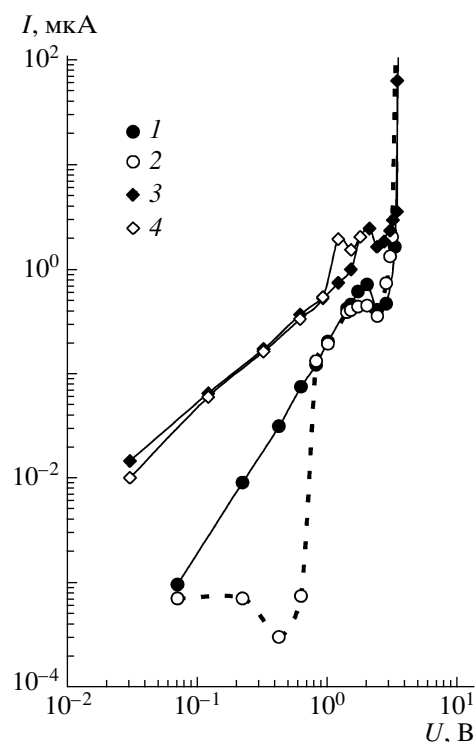


Рис. 6. ВАХ для образцов ПДФ + 30% красителя с обычным (1, 2) и фракционным (3, 4) напылением верхнего электрода без дополнительного освещения (1, 3) и при облучении светом (2, 4).

В отличие от ПВК для переключения образцов ПДФ в проводящее состояние на них нужно подавать напряжение 20–30 В, что часто приводит к выгоранию образцов, если не принимать специальных мер. Поэтому исследование эффекта переключения на слоях ПДФ проводили с использованием одноосного давления ~ 0.2 МПа. На рис. 6 показана ВАХ для образца ФТО–ПДФ + + 30% красителя–Al с обычным напылением верхнего электрода без дополнительного освещения (кривая 1) и она же при освещении образца (кривая 2). Как видно на рис. 6, освещение образца уменьшает амплитуду тока в области низкопроводящего состояния, но несколько ускоряет переход в проводящее состояние, как и в случае допированного ПВК. На этом же рисунке показаны две характеристики – в отсутствие дополнительного освещения (кривая 3) и при облучении светом (кривая 4) образца с тем же слоем ПДФ, но с фракционным способом нанесения алюминиевого электрода. Обращает на себя внимание факт, что кривая 1 отвечает квадратичной зависимости тока от напряжения, тогда как кривые 3 и 4 – линейной зависимости в области низкопро-

водящего состояния полимера. Причем для электродов обоих типов полимер переходит в проводящее состояние при отрицательном напряжении на верхнем электроде ~ 3.4 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скачкообразный переход из низкопроводящего в проводящее состояние наблюдался в тонких слоях полидифениленфталида и поливинилкарбазола, допированных цианиновым красителем. Увеличение содержания красителя в слое несколько понижало напряжение, при котором происходил скачкообразный переход в проводящее состояние. Облучение образца светом, имеющим спектр, близкий к солнечному спектру, с плотностью мощности 10 мВт/см² стимулирует скачкообразный переход в проводящее состояние. Для таких образцов в ряде случаев облучение вело к уменьшению амплитуды тока в низкопроводящем состоянии, а для образцов, где не наблюдался скачкообразный переход в высокопроводящее состояние, – только к увеличению амплитуды тока.

Авторы выражают благодарность В.И. Золотаревскому за проведение исследования поверхности полимерных слоев на атомно-силовом микроскопе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лачинов А.Н., Воробьева Е.В. // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
2. Pagnia H., Sotnik N. // Phys. Status Solidi A. 1988. V. 108. № 1. P. 11.
3. Schmidt P.E., Mena J.G., Callarotti R.C. // Thin Solid Films. 1978. V. 55. P. 9.
4. Elyashevich A.M., Kiselev A.A., Liapzev A.V., Miroshnichenko G.P. // Phys. Lett. A. 1991. V. 156. P. 11.
5. Григоров Л.Н., Дорофеева Т.В., Краев А.В., Розачев Д.Н., Демичева О.В., Шклярова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 2011.
6. Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Тамеев А.Р., Ванников А.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50 (в печати).
7. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувьров А.Н., Делев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 3. С. 141.
8. Kolesnikov V.A., Tameev A.R., Zolotarevsky V.I., Vannikov A.V., Dabos-Seignon S., Jean F., Nunzi J.-M. // Proc. 19 Eur. Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Paris, France, 2004. P. 363.
9. Колесников В.А., Золотаревский В.И., Ванников А.В. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 1. С. 90.
10. Kolesnikov V.A., Zolotarevsky V.I., Vannikov A.V. // Phys. Status Solidi A. 2003. V. 200. № 2. P. 388.

The Influence of Light on the Conduction Switching Effect in Thin Polymer Films

V. A. Kolesnikov, M. G. Tedoradze, A. R. Tameev, and A. V. Vannikov

*Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia
e-mail: Kolesnikov1947@fromru.com*

Abstract—The effect of exposure to visible light on pressure- and field-induced switching from the low-conductivity to the high-conductivity state in thin polymer films was experimentally studied. The switching effect was observed in poly(diphenylene phthalide) and polyvinylcarbazole layers doped with a cyanine dye. Doping with the dye reduces the voltage at which the polymer is switched to the conducting state. However, an Al–dye complex is formed with time, which results in an increase in the switching voltage and pressure. It was found that illumination leads to the appearance of additional conductivity in the sample; in the samples prone to switching to the conducting state, light stimulates switching and leads to blocking the injection sites for charge carriers in the low-conductivity state.

УДК 541(64+24):532.72

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ КАРДОВЫХ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ

© 2008 г. А. И. Фоменков*, И. В. Благодатских*, Г. И. Тимофеева*,
И. А. Ронова*, Ив. И. Пономарев*, Ю. А. Волкова*, И. И. Пономарев*, А. Р. Хохлов**

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы
Поступила в редакцию 05.09.2007 г.
Принята в печать 28.02.2008 г.

Методами динамического рассеяния света, седиментации и вискозиметрии исследованы свойства разбавленных растворов кардовых полибензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилсульфона и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в растворителях различной природы. Показано, что все исследованные полимеры имеют в своем составе фракцию микрогеля. Определены коэффициенты диффузии и размер частиц для каждой фракции. Полученные экспериментально характеристики макромолекул соответствуют конформационной жесткости, вычисленной методом компьютерного моделирования.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области развития альтернативных экологически безопасных источников энергии [1]. Одной из важнейших проблем в этой области является разработка топливного элемента на основе полимерно-электролитной мембраны, в котором происходит прямое преобразование энергии химической реакции в электричество, а в качестве топлива используют водород или метанол. Наиболее интенсивно изучаемыми материалами для изготовления мембраны являются полибензимидазолы (ПБИ) различного строения [2]. Известно, что многие свойства полимерных пленок, в частности механические свойства, протонная проводимость и другие могут зависеть от молекулярно-массовых характеристик полимера и структуры раствора, из которого получена пленка. Поэтому изучение свойств растворов ПБИ и их молекулярно-массовых характеристик является в настоящее время весьма актуальной задачей.

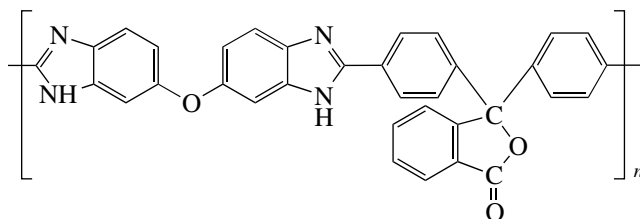
Цель настоящей работы – исследование свойств растворов ПБИ на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (ОФТ), 3,3',4,4'-тетра-

аминодифенилсульфона (СФТ) и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты.

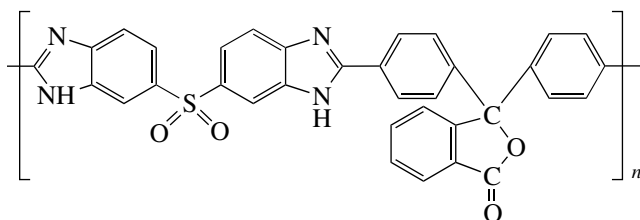
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали разбавленные растворы полимеров в N-метилпирролидоне (МП), ДМАА и водно-этанольных смесях с разным соотношением спирт : вода и концентрацией щелочей.

ОФТ формулы



и СФТ формулы



E-mail: fomenkov@polly.phys.msu.ru (Фоменков Александр Игоревич).

получали методом поликонденсации в реагенте Итона [3].

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид (Рубежанский химический комбинат) очищали перекристаллизацией из обескислороженной воды в токе аргона и сушили в вакууме (0.133 Па) при 60–70°C. Выход 65.7%, $T_{пл} = 151.0–151.5^\circ\text{C}$ (по лит. данным [4] $T_{пл} = 151^\circ\text{C}$).

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилсульфон очищали перекристаллизацией из обескислороженной воды в токе аргона и сушили в вакууме (0.133 Па) при 60–70°C. Выход 71.5%, $T_{пл} = 174^\circ\text{C}$ (по лит. данным [4] $T_{пл} = 174^\circ\text{C}$).

4,4'-Дифенилфталиддикарбоновую кислоту (Союзглавреактив) очищали перекристаллизацией из метанола с активированным углем и сушили в вакууме (0.133 Па) при 90–100°C.

Концентрацию мономеров варьировали в интервале 10–20 мас. %. Все синтезы проводили в токе аргона. В реагент Итона добавляли фосфорный ангидрид в количестве, эквивалентном выделяющейся в результате поликонденсации воды. Температурный режим 100–145°C. В процессе синтеза измеряли значения приведенной вязкости полимера, выделенного из проб, взятых из реакционного раствора в различные временные и температурные интервалы поликонденсации. Отобранные пробы обрабатывали водой и нейтрализовали водным аммиаком до слабощелочной реакции. Выпавший полимер отфильтровывали, отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, экстрагировали метанолом и сушили в вакууме при 100°C в течение 1 ч.

Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$ определяли в вискозиметре Уббелюде с висязим уровнем при 25°C. Ее значения рассчитывали из соотношения

$$\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{c} = [\eta] - k_h [\eta]^2 c$$

Рассеяние света измеряли на спектрометре "PhotoCor Complex", снабженном автоматическим гониометром, с псевдокросскорреляционной системой счета фотонов PhotoCor-PC2, которая характеризуется отсутствием послеимпульсов, что позволяет надежно определять размер рассеивающих частиц порядка 1 нм. Коррелятор реального времени PhotoCor-FC использовали в логариф-

мической конфигурации (интервал времен задержки 10^{-8} –100 с). Источником света служил He-Ne-лазер Uniphase 1135P (длина волны $\lambda = 633$ нм, мощность 20 мВт). Измерения проводили в разбавленных растворах в интервале 30°–140°.

Измеряли гомодинную корреляционную функцию рассеяния $G^{(2)}(t) = \langle I(0) \rangle \langle I(t) \rangle$. Нормализованная корреляционная функция рассеяния $g^{(2)}(t)$ связана с нормализованной корреляционной функцией электрического поля $g^{(1)}(t)$ уравнением Зигерта [5]:

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2,$$

где $g^{(2)}(t) = G^{(2)}(t)/G^{(2)}(\infty)$, $G^{(2)}(\infty)$ – экспериментально определяемая базовая линия, β – фактор когерентности. В разбавленных растворах монодисперсных частиц корреляционная функция поля связана с трансляционной диффузией следующим образом:

$$g^{(1)}(t) = \exp(-t/\tau) = \exp(-\Gamma t) = \exp(-Dq^2 t)$$

$$D = \lim_{q \rightarrow 0} (\Gamma/q^2)$$

Здесь τ – время затухания корреляции флуктуаций электрического поля, $\Gamma = 1/\tau$ – скорость затухания, D – коэффициент диффузии, $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ – волновой вектор, θ – угол рассеяния. Если в системе содержится большое количество независимых релаксационных процессов, то $g^{(1)}(t)$ будет взвешенной суммой индивидуальных вкладов

$$g^{(1)}(t) = \int_0^\infty A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau$$

($A(\tau)$ – распределение интенсивности рассеянного света по временам релаксации флуктуаций электрического поля).

Распределение по временам релаксации находили из корреляционных функций, измеренных под каждым углом методом обратного преобразования Лапласа с помощью программы CONTIN (фирмы ALV). Для каждого максимума в спектре времен релаксации находили среднее время релаксации, эффективный коэффициент диффузии D^{eff} и эффективный гидродинамический радиус

R_h^{ap} , используя соотношения $D^{ap} = 1/q^2\tau$ и $D^{ap} = kT/6\pi\eta R_h^{ap}$, где η – сдвиговая вязкость среды, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Истинные значения коэффициента самодиффузии D и радиуса R_h получали экстраполяцией к $q = 0$ и $c = 0$.

Коэффициенты седиментации при различных концентрациях S_c и диффузии D_c рассчитывали из седиментационных данных, полученных на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, используя оптику Филпота–Свенссона. Угол наклона фазовой пластинки (угол Филпота–Свенссона) составлял 30° . Скорость вращения ротора варьировали в зависимости от задачи.

Коэффициенты диффузии D_c для четырех концентраций в диапазоне 0.1–0.5 г/дл находили по скорости размывания границы растворитель–раствор во времени. Измерения осуществляли в двухсекторной границеобразующей ячейке при скорости вращения ротора 6000 об/мин. Градиентную кривую для оценки D_c обрабатывали по отношению площади Q под градиентной кривой к максимальной ординате H в момент времени t (с) [6]:

$$D_c = (Q/H)^2/4\pi t$$

Коэффициент седиментации S_c в том же диапазоне концентраций определяли по скорости передвижения границы растворитель–раствор во времени. Опыты проводили в двухсекторной ячейке при скорости вращения ротора 50000 об/мин. Величину S_c рассчитывали по формуле [6]

$$S_c = (dx/dt)/\omega^2 t,$$

где x – координата максимума кривой градиента концентрации в области седиментирующей границы (см), t – время (с), $\omega = 2\pi n/60$ – угловая скорость вращения ротора, n – число оборотов ротора в минуту. Величину M_{SD} определяли по найденным значениям S_0 и D_0 , соответствующим нулевой концентрации, с использованием первой формулы Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0 RT}{D_0(1 - \nu\rho_0)}$$

Таблица 1. Конформационные параметры исследованных полимеров, полученные методом компьютерного моделирования

Полимер	l_0 , нм	A , нм	C_∞ , нм моль/г
ОФТ	2.200	2.522	0.0115
СФТ	2.256	2.100	0.00855

Здесь R – газовая постоянная, T – абсолютная температура (К), ν – парциальный удельный объем полимера в растворе (см³/г), ρ_0 – плотность растворителя (г/см³).

Парциальный удельный объем полимеров ν и плотность растворителей ρ_0 определяли пикнометрически. Калибровку пикнометра перед измерениями осуществляли по ртути.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований выбрали два образца полимеров ОФТ и СФТ, химические формулы мономерного звена которых показаны выше.

Геометрическое строение мономерных звеньев уточняли квантово-химическим методом АМ1 [7]. Были вычислены длина виртуальных связей, валентные углы и контурная длина звена l_0 . Конформационные параметры полимерных молекул – сегмент Куна A и характеристическое соотношение $C_\infty = \langle h^2 \rangle / M$, где $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи и M – молекулярная масса, вычислены методом Монте-Карло [8]. В табл. 1 приведены конформационные параметры исследованных полимеров.

Известно, что ПБИ хорошо растворяются в МП и других амидных растворителях. В литературе имеются упоминания [9] об их растворимости в спиртовых смесях с добавлением щелочей. Проведенные нами исследования показали, что как ОФТ, так и СФТ растворимы и в смесях спиртов с водой, содержащих NaOH или KOH, при различных пропорциях растворителей и концентрациях щелочей. Более подробно растворимость и характеристическая вязкость ОФТ исследованы при объемном соотношении вода : этанол (9 : 1)–(1 : 3) и концентрации NaOH, равной 0.07–0.5 моль/л. На рис. 1 показаны значения характеристической вязкости в различных водно-этанольных смесях с концентрацией щелочей 0.5 моль/л и в МП. Величина характеристической

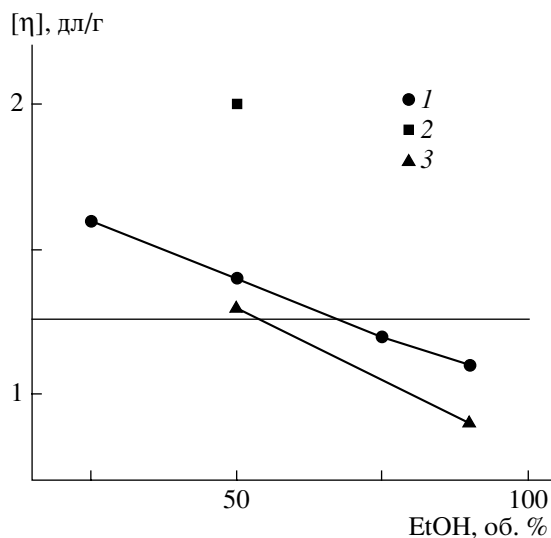


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости ОФТ от соотношения этанол : вода при концентрации NaOH 0.5 (1), 0.07 моль/л (2) и KOH 0.5 моль/л (3). Горизонтальная прямая – $[\eta]$ в МП.

вязкости в МП отмечена горизонтальной линией. Установлено, что при фиксированной концентрации NaOH в смеси характеристическая вязкость раствора ОФТ растет с увеличением доли воды в смеси. При уменьшении количества щелочи в водно-спиртовой смеси с заданным соотношением вода : спирт, начиная с определенной концентрации щелочи, зависимости приведенной вязкости от концентрации отклоняются от линейных. На рис. 2 видно, что в 50%-ном водном этаноле при $[\text{NaOH}] = 0.07$ моль/л появляется аномалия вязкости. Полимеры проявляют свойства полиэлектролитов в одно-спиртовых смесях, содержащих щелочи. Наиболее вероятно, что растворение ПБИ в водных спиртах в присутствии щелочей происходит благодаря депротонированию цепи полимера под действием гидроксильных анионов. Повышая содержание воды в смеси, мы увеличиваем степень диссоциации щелочи и степень разделения зарядов цепи полимера, что влечет за собой рост размеров клубка полимера.

Методом динамического рассеяния света (ДРС) в разбавленных ($c = 0.1\text{--}0.5$ г/дл) растворах ОФТ и СФТ в разных растворителях (МП, ДМАА, щелочные водно-спиртовые смеси) обнаружено наличие двух диффузионных мод. Примеры распределения по временам релаксации флуктуаций электрического поля приведены на рис. 3.

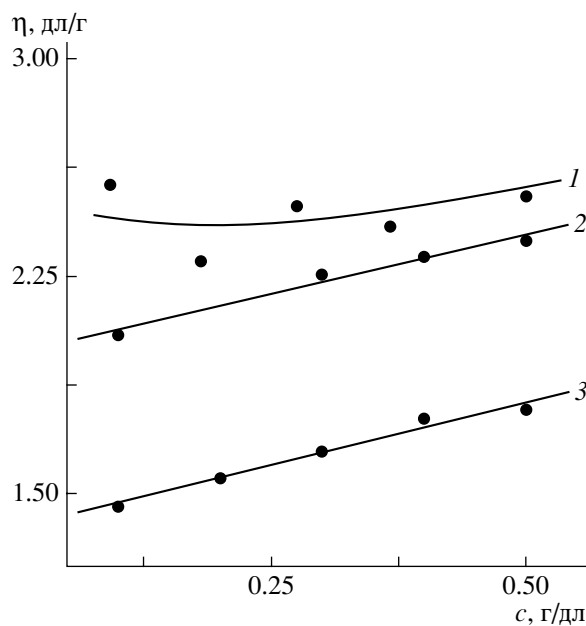


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ОФТ от концентрации в смеси этанол : вода (50 : 50) при $[\text{NaOH}] = 0.07$ (1), 0.1 (2) и 0.5 моль/л (3).

Быстрая мода соответствует диффузионному движению малых по сравнению с λ частиц. В этом случае зависимость $1/\tau$ от q^2 представляет из себя прямую, проходящую через начало координат (рис. 4). Из этих прямых для каждого образца вычислены коэффициенты взаимодиффузии быстрой моды D^f и кажущиеся z -средние гидродинамические радиусы R_h^f . Наиболее вероятно, что быстрая мода обусловлена индивидуальными макромолекулами в растворе. Природа медленной моды пока изучена не полностью. Она может свидетельствовать либо о существовании фракции микрогеля, либо об агрегации макромолекул. В пользу предположения о наличии микрогеля свидетельствует тот факт, что распределения по временам релаксации в разных амидных растворителях и водно-спиртовых смесях весьма сходны между собой (рис. 3). Значения эффективных коэффициентов взаимодиффузии, соответствующих медленной моде

$$D^s(\theta) = \frac{1}{q^2 \tau(\theta)},$$

зависят от q^2 , что характерно для частиц, отличных по форме от жесткой сферы при условии, что их размеры $R_h q \geq 1$. Поэтому значения D_z^s нахо-

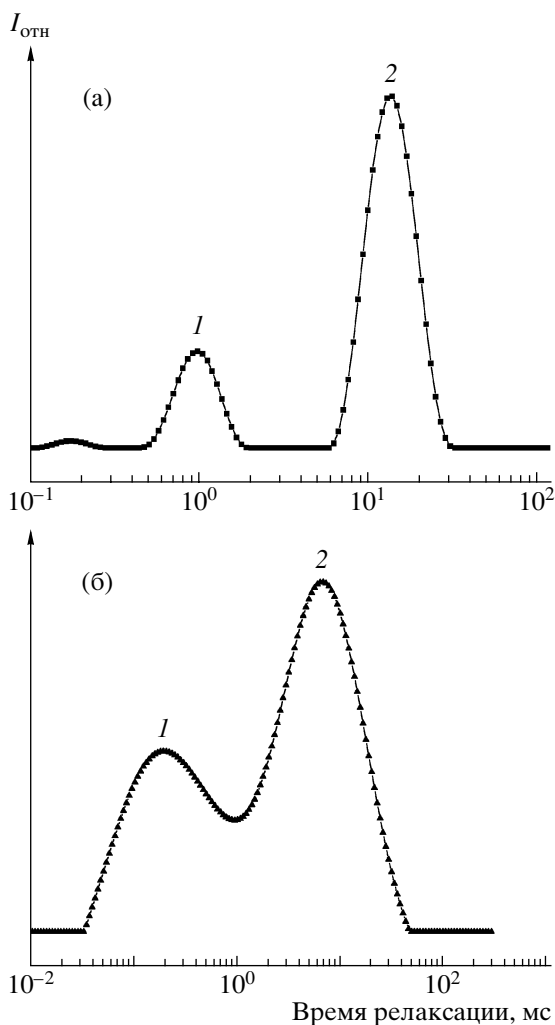


Рис. 3. Пример распределения по временам релаксации флуктуаций электрического поля для образца ОФТ. а – Вода : этанол = 50 : 50 (по объему), [NaOH] = 0.5 моль/л, угол 60° , концентрация полимера 0.1 г/дл; б – МП, угол 90° , концентрация полимера 0.5 г/дл; 1 – медленная мода, 2 – быстрая мода.

дили экстраполяцией зависимости $1/\tau q^2$ от q^2 к $q = 0$.

В табл. 2 представлены результаты, полученные для растворов ОФТ и СФТ в амидных растворителях и в щелочных водно-этанольных смесях. Соотношение интенсивностей быстрой и медленной мод зависит от угла рассеяния (т.е. от q), возрастая с увеличением угла в результате внутримолекулярной (внутричастичной) интерференции на крупных рассеивающих частицах, соизмеримых по размеру с длиной волны. Поэтому в табл. 2 приведены значения, экстраполированные к $q = 0$. Размер молекулярных частиц, со-

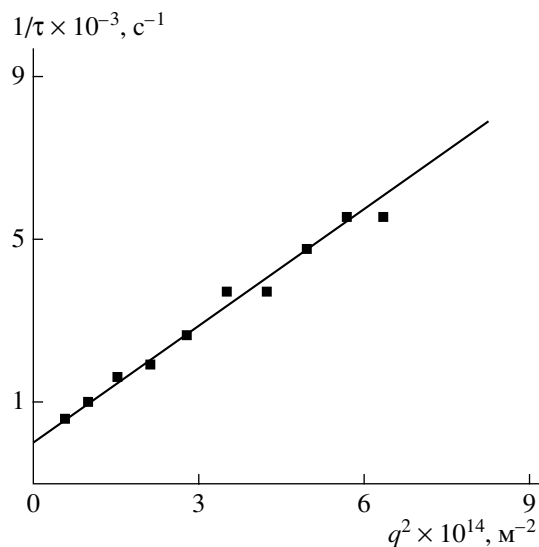


Рис. 4. Пример зависимости $1/\tau$ от q^2 для образца СФТ при концентрации 0.5 г/дл. Вода : этанол = 50 : 50 (по объему), [NaOH] = 0.5 моль/л.

ответствующих быстрой моде, в пределах экспериментальных погрешностей приблизительно постоянен во всех растворителях. Заметное увеличение клубка происходит только в системе вода-этанол (1 : 1) при [NaOH] = 0.07 моль/л, т.е. в растворителе с относительно низкой ионной силой, где методом вискозиметрии наблюдали эффект полиэлектролитного набухания. Аналогичную тенденцию к повышению R_h^s при понижении ионной силы можно заметить и для частиц, соответствующих медленной моде. Коэффициенты диффузии и размер частиц, соответствующих медленной моде, довольно существенно различались при одной и той же концентрации в разных растворителях. Это может быть связано с различной способностью фракции микрогеля (т.е. сильно разветвленных крупных макромолекул) к дополнительной агрегации между собой.

В отличие от других методов изучения разбавленных растворов полимеров метод седиментации в ультрацентрифуге обеспечивает прямую информацию о размерах и распределении частиц при условии достаточно большого различия в плотности и показателях преломления полимера и растворителя. При этом, в зависимости от задачи, используют различные методы седиментационного анализа. Для исследуемых образцов были определены коэффициенты седиментации S_c , коэффициенты диффузии D_c в МП для четырех зна-

Таблица 2. Результаты исследования полибензимидазолов методом ДРС

Полимер	Концентрация полимера в растворе*, г/дл	$D_0^f \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$R_h^f, \text{нм}$	$D_0^s \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	$R_h^s, \text{нм}$	I_f/I_s
		быстрая мода		медленная мода		
Растворитель МП						
ОФТ	0.1	–	–	2.8 ± 0.3	465 ± 42	~0
	0.5	10.9 ± 0.6	12.1 ± 0.6	2.5 ± 0.5	522 ± 105	~0
СФТ	0.5	16 ± 1	8.2 ± 0.5	3.6 ± 0.4	348 ± 37	0.18 ± 0.02
Растворитель ДМАА						
СФТ	0.5	20 ± 1.2	7.3 ± 0.35	8.2 ± 0.24	178 ± 5	0.51 ± 0.05
Равнообъемные водно-спиртовые смеси с добавлением NaOH						
ОФТ	0.1 (0.07)	4.07 ± 0.21	19.6 ± 0.98	1.97 ± 0.1	406 ± 27	–
	0.1 (0.1)	6.1 ± 0.7	13.1 ± 0.14	3.9 ± 0.43	207 ± 22	–
	0.1 (0.5)	5.65 ± 0.12	14.1 ± 0.3	3.4 ± 0.5	236 ± 17	0.12 ± 0.02
	0.1 (0.5**)	8.26 ± 0.45	13.0 ± 0.7	8.8 ± 0.7	122 ± 10	0.23 ± 0.03
СФТ	0.5 (0.5)	9.7 ± 0.5	8.2 ± 0.4	1.6 ± 0.28	497 ± 64	0.89 ± 0.05

* В скобках указано содержание NaOH в моль/л.

** Содержание воды 75% по объему.

Таблица 3. Гидродинамические характеристики, полученные методом седиментационного анализа ПБИ в МП

Полимер	$S_0 \times 10^{13}, \text{с}$	$D_{0w} \times 10^8, \text{см}^2/\text{с}$	M_{SD}	$v, \text{см}^3/\text{г}$	$R_h, \text{нм}$	Содержание оседающей фракции, %
ОФТ	1.25 ± 0.02	21 ± 3	105000 ± 3000	0.836	9.3	6.6 ± 0.5
СФТ	1.05 ± 0.04	29 ± 1	46700 ± 2600	0.785	6.8	8.3 ± 0.4

чений концентрации в диапазоне 0.5–0.1% и экстраполяцией этих значений на $c \rightarrow 0$ найдены истинные значения S_0 и D_0 (табл. 3). Оказалось, что оба полимера содержат фракцию, которая полностью осаждается при 50000g, содержание этой фракции невелико (табл. 3) и не зависит от концентрации раствора. Все остальные характеристики, приведенные в табл. 3, относятся к неосаждаемой части полимера.

Полученные данные по содержанию оседающей в ультрацентрифуге фракции, коррелируют с результатами исследования методом ДРС, т.е. с наличием в спектрах времен релаксации медленной моды. Отсутствие зависимости количества оседающей фракции от концентрации позволяет предположить, что осаждающаяся фракция представляет собой микрогель, образовавшийся в результате разветвления макромолекул при синтезе. Коэффициенты диффузии, полученные разными методами (для быстрой моды ДРС и не оседающей в ультрацентрифуге фракции), соответ-

ствуют друг другу, учитывая полидисперсность полимера и разный характер усреднения в разных методах (средневесовое в исследованиях при помощи ультрацентрифуги и z-среднее в методе ДРС).

Размер полимерного клубка в МП, рассчитанный с использованием гидродинамического инварианта Флори из величины коэффициента диффузии $\langle h^2 \rangle_0^{0.5} = kT/5.11D_0\eta_s$, измеренного в ультрацентрифуге (числитель), сравнивали с невозмущенным размером $\langle h^2 \rangle_0 = C_\infty M_{SD}$, рассчитанным методом компьютерного моделирования (знаменатель).

Полимер	ОФТ	СФТ
$\langle h^2 \rangle_0^{0.5}, \text{нм}$	34.7/14.1	20.0/10.2

Как видно, экспериментальные размеры клубка значительно меньше, чем размеры невозмущенного гауссова клубка той же ММ, рассчитанные методом компьютерного моделирования в

соответствии с конформационной жесткостью цепи. Этот результат согласуется с предположением об образовании разветвленных макромолекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рассеяния света, вискозиметрии и скоростной седиментации исследованы растворы кардовых ПБИ в МП, ДМАА и водно-этанольных растворах щелочей. Установлены основные закономерности гидродинамического поведения растворов изучаемых полимеров в указанных выше растворителях.

Методом ДРС показано наличие двух видов рассеивающих объектов во всех типах исследованных растворов, определены коэффициенты диффузии и R_h , отвечающие каждому виду рассеивающих частиц. Бимодальность распределения подтверждена методом скоростной седиментации и показано, что значения коэффициентов диффузии, определенные двумя независимыми методами, согласуются с учетом полидисперсности исследуемых полимеров.

На основании полученных данных выдвинуто предположение об образовании разветвленных макромолекул и частиц микрогеля в процессе по-

ликонденсации ароматических тетрааминов с 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислотой в среде реагента Итона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sopian K., Wan Daud W.R.* // *Renewable Energy*. 2006. V. 31. № 5. P. 719.
2. *Jayakady J.R.P., Chung S.H., Durantino L., Zhang H., Xiao L., Benicewicz B.C., Greenbaum S.G.* // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 2. № 154. P. 242.
3. *Рыбкин Ю.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2005.
4. *Still J.K., Campbell T.W.* *Condensation Monomers*. New York: Wiley, 1972. P. 632.
5. *Stepanek P.* // *Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications* / Ed. by W. Brown. Oxford: Clarendon Press, 1993. P. 177.
6. *Svedberg T., Pedersen K.O.* // *The Ultracentrifuge*. New York: Oxford Univ. Press, 1940.
7. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.F., Healy E.F., Stewart J.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 3903.
8. *Ronova I.A., Pavlova S.S.A.* // *High Perform. Polym.* 1998. V. 10. P. 309.
9. *Бюлер К.* Термостойкие полимеры / Пер. с нем. под ред. Я.С. Выгодского. М.: Химия, 1984.

Molecular Mass Characteristics and Solution Behavior of Some Cardo Polybenzimidazoles

A. I. Fomenkov^a, I. V. Blagodatskikh^a, G. I. Timofeeva^a, I. A. Ronova^a,
Iv. I. Ponomarev^a, Yu. A. Volkova^a, I. I. Ponomarev^a, and A. R. Khokhlov^b

^a *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

^b *Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

e-mail: fomenkov@polly.phys.msu.ru

Abstract—The behavior of dilute solutions of cardo polybenzimidazoles based on 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl ether; 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl sulfone; and 4,4'-diphenylphthalidedicarboxylic acid in solvents of various natures has been studied by the methods of dynamic light scattering, sedimentation, and viscometry. All of the polymers have been found to contain a microgel fraction. For each fraction, the diffusion coefficient and the particle size are determined. The experimental characteristics of macromolecules correspond to the conformational rigidity calculated by a computer simulation procedure.

ДОРОГИЕ КОЛЛЕГИ!

Вы держите в руках необычный номер журнала “Высокомолекулярные соединения”, посвященный его 50-летию. Наш журнал был основан в 1959 году по инициативе академика В.А. Каргина. Это явилось следствием происходившего в те годы бурного развития науки о полимерах в нашей стране и во всем мире. Профиль журнала с самого начала был весьма широким и охватывал фундаментальные и прикладные исследования, физические и химические методы, теорию и эксперимент. Высокие научные стандарты на протяжении полувека поддерживали главные редакторы академики В.А. Каргин (1959–1969), С.С. Медведев (1970), В.В. Коршак (1973–1988), Н.А. Платэ (1988–2007). В журнале печатали свои работы практически все ученые-полимерщики нашей страны, среди них такие выдающиеся исследователи, как А.П. Александров, Ю.Б. Америк, К.А. Андрианов, Ал.Ан. Берлин, С.Е. Бреслер, Г.В. Виноградов, М.В. Волькенштейн, Ю.К. Годовский, С.Н. Данилов, Б.А. Догадкин, Б.А. Долгопоск, Н.С. Ениколопов, А.А. Жданов, С.Н. Журков, В.А. Кабанов, К.С. Казанский, А.И. Китайгородский, П.П. Кобеко, П.В. Козлов, Г.С. Колесников, Г.В. Королев, А.А. Коротков, М.М. Котон, Б.А. Кренцель, Ю.С. Лазуркин, Ю.С. Липатов, К.С. Минскер, Н.С. Наметкин, С.П. Папков, В.А. Пономаренко, А.Н. Праведников, О.Б. Птицын, С.Р. Рафииков, З.А. Роговин, Ю.Е. Светлов, Г.Л. Слонимский, А.А. Тагер, С.Н. Ушаков, С.Я. Френкель, В.Н. Цветков, Н.М. Чирков, Н.М. Эмануэль, С.Г. Энтелис. Многие из этих ученых, которых уже нет с нами, были членами редколлегии журнала и активно способствовали его успешному развитию.

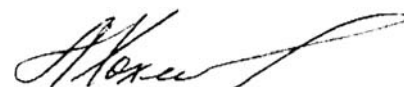
С 1992 года журнал полностью переводится на английский язык и распространяется за рубежом под названием “Polymer Science”.

Редколлегия решила открыть этот номер обзорной статьей, в которой подробно изложена история отечественной науки о полимерах. Эта статья является результатом коллективных усилий. В ней использованы материалы, которые представили ведущие российские ученые – Е.М. Антипов, Е.В. Ануфриева, Г.П. Белов, В.А. Берштейн, Т.М. Бирштейн, П.М. Валецкий, Л.И. Валуев, А.В. Ванников, В.А. Васнев, В.И. Веттегрень, А.Л. Волынский, Я.С. Выгодский, В.Б. Голубев, Ю.Я. Готлиб, Д.Ф. Гришин, А.А. Даринский, С.А. Дубровский, Г.К. Ельяшевич, И.Я. Ерухимович, Г.Е. Заиков, А.Б. Зезин, А.Н. Зеленецкий, В.П. Зубов, В.И. Иржак, Н.А. Касьяненко, В.В. Киреев, А.Л. Коварский, Я.В. Кудрявцев, В.Н. Кулезнев, А.Д. Литманович, К.Л. Маковецкий, А.Я. Малкин, Л.И. Маневич, А.М. Музафаров, И.А. Новаков, А.Н. Озерин, Э.Ф. Олейник, Е.Ф. Панарин, И.М. Паписов, И.И. Потемкин, Э.В. Прут, Б.А. Розенберг, А.Л. Русанов, Е.И. Рюмцев, Ю.Д. Семчиков, В.Г. Сергеев, А.Б. Синани, А.В. Субботин, Р.В. Тальрозе, А.В. Теньковцев, Р.П. Тигер, Н.Ф. Фаткуллин, А.П. Филиппов, А.В. Финкельштейн, Т.Н. Хазанович, П.Г. Халатур, Г.М. Цейтлин, А.Е. Чалых, С.Н. Чвалун, В.П. Шанторович, В.П. Шibaев, Ю.П. Ямпольский. Всем им я очень благодарен.

Конечно, такую масштабную задачу было непросто осуществить, и надо признать, что в редакционной статье некоторые важные направления науки о полимерах представлены недостаточно подробно. Как правило, это связано с тем, что нам не удалось найти автора, который мог бы написать обзор отечественных работ по данной тематике за такой значительный период. Тем не менее мы решили вынести статью на суд читателя в ее теперешнем виде, помня о том, что лучшее – враг хорошего. Мне кажется, что данная статья может быть полезна и с научной точки зрения, и с точки зрения истории науки, и как справочный материал.

В связи с 50-летием журнала редколлегия решила опубликовать обзорные статьи, освещающие настоящее и будущее различных областей химии и физики высокомолекулярных соединений. Мы надеемся, что они будут интересны в первую очередь молодым ученым, помогут им выбрать свой путь в увлекательной науке о полимерах, в которой осталось много интересных, хотя и непростых проблем. В данный номер журнала вошли обзоры, посвященные синтезу и свойствам градиентных сополимеров (авторы М.Ю. Заремский и В.Б. Голубев), реологии полимеров (А.Я. Малкин) и узлам в полимерных цепях (А.Ю. Гросберг). Остальные статьи увидят свет в последующих номерах этого года.

Главный редактор академик



СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Создание в 1958 г. журнала “Высокомолекулярные соединения” отражало реальные потребности в отечественном журнале, посвященном бурно развивающейся в тот момент области химии – высокомолекулярным соединениям. В эти годы уже интенсивно проводились синтетические исследования различных процессов формирования полимеров, многие из которых не утратили своего значения до настоящего времени. В статье рассмотрены основные достижения в области получения высокомолекулярных соединений; трудности, встречающиеся на пути их дальнейшего развития, и основные проблемы этой важнейшей области химии.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Радикальная гомо- и сополимеризация была и остается одним из основных путей получения синтетических полимеров, что обусловлено ее относительной “неприхотливостью” (в отличие от ионной), возможностью использования широкого ассортимента мономеров. Основной недостаток радикальных процессов – трудность управления ММ образующихся полимеров и их широкое ММР; главной причиной этого является квадратичный обрыв макрорадикалов, скорость которого существенно зависит от условий и, в частности, от конверсии (гель-эффект). В ионной полимеризации активные центры одноименно заряжены, и реакции квадратичного обрыва для них не характерны. В ионных процессах можно очень тонко регулировать молекулярно-массовые характеристики полимеров, получать гомо- и сополимеры с заданной ММ и узким ММР. В связи с этим весьма привлекательна идея снижения роли (вплоть до полной ликвидации) реакций необратимого бимолекулярного обрыва в радикальной полимеризации.

Исторически первая попытка реализации “живой” гомофазной радикальной полимеризации удалась при медленном разогреве γ -облученного при -196°C стеклообразного бутилметакрилата [1].

Используя предложенный принцип осуществления “живого” радикального процесса, В.А. Кабанов с соавторами получили не только гомополимеры, но и блок-сополимеры с контролируемой длиной блоков [2]. Кинетический анализ “живых” радикальных процессов был выполнен С.И. Кучановым [3].

Такой подход к уменьшению (в пределе – к исключению) роли квадратичного обрыва макрорадикалов, основанный на ограничении подвижности макрорадикалов, можно назвать структурно-физическим.

Более перспективными с практической точки зрения оказались процессы, в которых уменьшение роли квадратичного обрыва достигается чисто химическими путями, для чего предложено несколько различных подходов. Их общий принцип – замена необратимого обрыва макрорадикалов обратимыми реакциями; это могут быть реакции обратимого обрыва или обратимой передачи цепи.

За время роста цепи макрорадикал многократно обрывается, но в силу обратимости процесса “оживает” вновь; эти процессы в отличие от истинных “живых” называют псевдоживыми.

Один из основных способов проведения псевдоживой радикальной полимеризации – введение в систему добавок, которые способны к реакции обратимого обрыва (ингибирования) с макрорадикалами. Такой подход был реализован в 1983 г. Б.Р. Смирновым и Н.С. Ениколоповым [4]. В качестве обратимых ингибиторов были предложены кобальт-порфириновые комплексы, а также нитроксильные радикалы. В настоящее время этот процесс (в основном – с использованием различных нитроксильных радикалов) является одним из основных способов осуществления псевдоживой полимеризации.

В России исследования механизма и синтетических возможностей полимеризации в присутствии обратимых ингибиторов проводятся на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ

[5], в Институте проблем химической физики РАН (Г.В. Королев), в Нижегородском государственном университете (Д.Ф. Гришин), в Томографическом центре СО РАН (Е.Г. Багрянская).

Важным направлением псевдоживой полимеризации является реакция обратимой передачи цепи через специально вводимые добавки (чаще всего – тиоэфиры). В данном случае квадратичный обрыв макрорадикалов не исключается, но за счет многократной передачи цепи доля макромолекул, образовавшихся путем “мертвого” необратимого обрыва, составляет порядка нескольких процентов, а основная часть макромолекул остается “живой” и способной к дальнейшей полимеризации при введении новой порции того же или другого мономера. В последнем случае образуются блок-сополимеры, получить которые по обычному радикальному механизму невозможно. Этот очень перспективный процесс предложен австралийскими учеными [6], в России механизм и возможности применения этого процесса изучают на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ [7].

Третье направление в исследовании псевдоживых процессов связано с полимеризацией с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP). Здесь роль агентов обратимого обрыва выполняют комплексы металлов переменной валентности, которые обратимо передают атом (чаще всего – галоген) иону металла с изменением его валентности.

В России процесс ATRP активно исследуют в Нижегородском государственном университете. Отличительной особенностью работ нижегородской школы химиков [7] является то, что ими впервые было предложено генерировать активные центры, ответственные за контроль роста полимерной цепи (стабильные радикалы, металлокомплексы и т.п.) непосредственно в процессе синтеза макромолекул (in situ) из доступных прекурсоров. Это дало возможность проводить контролируемый синтез макромолекул в температурных режимах и условиях, максимально приближенных к промышленным, и существенно расширить круг мономеров, которые могут быть запolyмеризованы в режиме “живых” цепей [8, 9].

Там же разработаны оригинальные методы синтеза узкодисперсного ПММА и ПС в режиме

ATRP со скоростями, сравнимыми с обычной радикальной полимеризацией с использованием карборановых комплексов рутения и аминов, генерирующих активные металлокомплексные катализаторы in situ [10]. Кроме того, впервые предложено использовать для управления ростом полимерной цепи в условиях радикального иницирования пространственно затрудненные металлосодержащие мономеры, а также никельсодержащие комплексы [11]. Применение последних открыло перспективы одновременного воздействия не только на полидисперсность, но и на стереорегулярность и микроструктуру гомо- и сополимеров и состав последних.

С помощью указанных подходов осуществлен синтез градиентных и блок-сополимеров на основе олефинов и виниловых мономеров. Получены полимерные материалы, содержащие в своем составе частицы металлов наноразмерного уровня [12]. Например, блок-сополимеры акрилатов и других полярных мономеров уже находят применение как полярные термопластические эластомеры. Такие материалы можно использовать в виде клеев и изоляторов; применять как вулканизирующиеся термопласты, во флексографической печати, при разметке дорог, как смазки, гели и покрытия. В то же время такие полимеры перспективны для гораздо более сложных и специфических применений типа специальных хроматографических упаковок или управляемого дозирования препаратов при сердечно-сосудистых заболеваниях. В ряде областей они могут стать альтернативой силикону или гибкому ПВХ. Эти термопластичные эластомеры имеют два основных преимущества: более высокую устойчивость к нагреванию и ультрафиолету и отсутствие набухания в углеводородах.

Управление разветвленностью позволяет осуществлять точный контроль над вязкостью расплавов и обработкой полимеров. Такие полимеры, как и гребне- и звездообразные, можно использовать в качестве повышающих вязкость присадок и смазок. Примером контроля над топологией может быть макромолекулярный “ершик”. Соединения данного типа при условии слабой сшивки приводят к сверхмягким эластомерам. Получены материалы с модулем упругости около ~ 1 кПа, т.е. в диапазоне, характерном для гидрогелей. Контролируемая радикальная полимеризация дает возможность беспрецедентного

контроля над функциональностью концевых групп полимеров. Полиакрилаты с функциональными концевыми группами – превосходные компоненты для изоляторов наружного применения. Возможна разработка систем с двумя типами функциональных групп, вводимых по двум независимым механизмам. Включение распадающихся звеньев в скелет виниловых полимеров способствует осуществлению управляемого распада и разрушения при переработке таких полимеров.

В настоящее время широко исследуются молекулярные гибриды, образованные за счет ковалентного присоединения функционального полимера либо к неорганическому компоненту, либо к природному материалу. Подобные гибриды обеспечивают лучшее диспергирование неорганических добавок, существенно увеличивают стабильность таких дисперсий и позволяют получать молекулярные наноконпозиты.

Основная цель разработки псевдоживых процессов состоит в превращении удобного, но трудноуправляемого процесса радикальной полимеризации в полностью контролируемый и способный развиваться по заданной программе. Это относится к регулированию ММ и ММР полимеров и возможности синтеза сложных сополимерных структур (статистических, блок-, градиентных, разветвленных). По-видимому, за все время изучения и практического применения радикальной полимеризации такая возможность появилась впервые. Следует отметить, что спустя почти 10 лет после открытия анионной полимеризации виниловых мономеров, протекающей без обрыва растущих цепей [13], аналогичные процессы были обнаружены при катионной полимеризации тетрагидрофурана одновременно в СССР [14], Англии [15] и тремя независимыми группами американских исследователей [16–18].

Свое развитие получила также теория радикальной сополимеризации, весьма подробно разработанная уже в середине XX века. Эта теория исходила из предположения, что реакционная способность радикалов роста в большинстве случаев определяется природой концевого звена. Было предложено уравнение состава сополимера, полученное исходя из предположения о влиянии на рост цепи не только концевого, но и предконцевого звена. Значительно позднее была выдвинута гипотеза о неявном эффекте

предконцевого звена, влияющего лишь на скорость реакции. Заметный вклад в развитие данной теории внес А.Д. Абкин [19], который вывел уравнение скорости сополимеризации и показал его применимость на ряде систем.

В начале 60-х годов XX века практически одновременно в СССР и за рубежом было обнаружено, что ключевые константы сополимеризации – относительные активности мономеров r_1 и r_2 , могут изменяться в широких пределах при введении веществ, образующих комплексы с мономерами и радикалами роста [20]. Фундаментальные исследования по влиянию протонных и апротонных кислот на (со)полимеризацию виниловых и аллиловых мономеров были развернуты в МГУ под руководством В.А. Каргина. Особенно показательны результаты в случае аллиловых мономеров, которые не могут образовывать полимеры вследствие деградиционной передачи цепи. Использование протонных и апротонных кислот позволило получить не известные ранее полимеры, в частности высокомолекулярные полиаллиламины и полиаллиловый спирт. В рамках классической теории сополимеризации был разработан подход к описанию состава многокомпонентного сополимера (в простейшем случае терполимера), исходя из относительных активностей мономеров при их попарной сополимеризации. Однако этот подход был ограничен начальной конверсией. С.И. Кучановым [21] была разработана количественная теория сополимеризации многокомпонентных систем до глубоких конверсий, причем на ее основе была разработана методика предсказания некоторых свойств многокомпонентных сополимеров.

Здесь же, возможно, уместно вкратце остановиться на достижениях в области трехмерной радикальной полимеризации. После открытия К. Душеком и У. Принсом (1969 г.) явления микросинерезиса стало очевидно, что трехмерную радикальную полимеризацию виниловых мономеров следует рассматривать как сложную цепь взаимосвязанных химических и физических явлений. Именно эта идея легла в основу микрогетерогенной модели трехмерной радикальной полимеризации [22, 23]. Большой вклад в развитие представлений о кинетике и механизме формирования сетчатых полимеров внесли Н.С. Ениколопов, Ал.Ал. Берлин, С.И. Кучанов, С.М. Межиковский, Б.А. Розенберг, В.И. Иржак, С.Г. Энте-

лис [24–26]. К данной проблеме примыкают и сверхразветвленные полимеры. Синтез таких полимеров, по своим свойствам не уступающих дендримерам, может быть осуществлен стандартными методами химии высокомолекулярных соединений. Для описания процессов трехмерной полимеризации обычно используют предложенный У. Штокмайером и М. Гордоном статистический подход. Однако работы по “живой” радикальной трехмерной полимеризации [27] показали, что соотношение, получаемое для критической конверсии методами вероятностных расчетов, не выполняется, хотя осложняющие процесс факторы (реакция циклизации и микрогетерогенный характер) в данном случае не играют существенной роли.

Универсальным методом описания процессов до гель-точки и расчета величины критической концентрации является кинетический подход, сводящийся к решению соответствующей системы дифференциальных уравнений. Это осуществляется интегрированием бесконечной системы для концентрации цепей в зависимости от их степени полимеризации и топологической структуры. В первом случае получают функцию распределения макромолекул по их величине. Трудность заключается в необходимости произвольно обрезать бесконечную систему уравнений, причем результат вычислений существенно зависит от данной операции. Нивелировать это влияние позволила разработанная экстраполяционная процедура. Второй подход, сворачивание бесконечной системы при помощи интегральных преобразований, приводит к сравнительно небольшой системе дифференциальных уравнений для моментов ММР. Именно таким способом удалось решить ряд задач по поликонденсации и полимеризации эпоксидных олигомеров, циклотримеризации ди- и моноизоцианатов, трехмерной полимеризации [28–30].

Кинетический подход способен адекватно описывать предгелевый период формирования полимеров, следовательно, является абсолютным методом для сверхразветвленных полимеров. К сожалению, структуру сетчатых полимеров этим способом анализировать невозможно. В последнем случае используют методы машинного моделирования и вероятностных расчетов.

В качестве альтернативы обоим методам анализа кинетики была предложена концепция блоков связей [28–30], представляющая собой сочетание кинетического и статистического методов. Насущной проблемой, от решения которой в значительной мере зависит эффективность работ по конструированию полимеров с заданной топологической структурой, является создание универсального программного комплекса для решения кинетических задач по формированию сверхразветвленных и сетчатых полимеров. Первые шаги в этом направлении сделаны в Институте проблем химической физики РАН и в Германии.

Многие процессы образования и модификации многокомпонентных реагирующих полимерных систем сопровождаются фазовыми превращениями, приводящими к сегрегации компонентов. Один из таких процессов – модификация эпоксидных полимерных матриц каучуками. При отверждении исходно гомофазная композиция претерпевает микрофазовое расслоение с образованием гетерофазного полимера. При исследовании модификации эпоксидных смол каучуками впервые обнаружено необычное явление образования каучукообразных гетерофазных частиц с уни-, били или даже полимодальным их распределением по размерам [31]. Было установлено, что характер распределения определяется влиянием уже растущих частиц на нуклеацию частиц нового поколения. Условия конкуренции между процессами нуклеации и роста за “строительный материал” полностью определяют характер распределения частиц по размерам и, в конечном счете, эффективность модификации добавками каучука эпоксидных полимерных матриц.

Приблизительно в те же годы было обнаружено, что катионная полимеризация кислородсодержащих гетероциклов сопровождается реакциями межцепного обмена [32–34], хорошо известными в поликонденсации [35]. Открытие таких реакций в полимеризации с последовавшими исследованиями кинетики и термодинамики процессов и структуры образующихся полимеров показало, что способность макромолекул к обменным реакциям характерна для любых процессов образования гетероцепных полимеров и определяется лишь химическим строением и типом активного центра (катиона, аниона или радикала). Указанные работы легли в основу промышленного про-

изводства термостабильного полиоксиметилена на основе сополимеров триоксана и диоксолана.

В рассматриваемый период широко развивались исследования в области металлокомплексного катализа полимеризации и олигомеризации олефинов. Последние (этилен, пропилен, бутен-1 и другие α -олефины) относятся к наиболее многотоннажным мономерам, из которых получают в мире около 100 млн. тонн в год полиолефинов и олигомеров. В Советском Союзе и затем в России исследования в области металлокомплексного катализа были начаты сразу после появления катализаторов Циглера–Натта. Работы по металлокомплексному катализу полимеризации и олигомеризации олефинов начались в ИХФ РАН [36, 37].

Первым значимым результатом этих работ является синтез изотактического ПП в среде жидкого мономера на Московском нефтеперерабатывающем заводе [38]. Создателями промышленного процесса были Н.М. Чирков и В.И. Цветкова (ИХФ АН СССР), Б.А. Кренцель (ИНХС АН СССР), А.Ф. Попов (ГНИИХТЭОС) и директор Московского нефтеперерабатывающего завода Д.В. Иванюков. В настоящее время полимеризация пропилена в жидком мономере – один из основных процессов для получения различных марок этого полимера. На основе кинетических исследований разработаны математические модели непрерывных процессов синтеза ПП в жидком мономере и сополимеризации этилена и пропилена для создания крупнотоннажных производств изотактического ПП и СКЭПТ.

Огромные возможности для получения на основе полиолефинов новых материалов с уникальными структурой и свойствами появились благодаря разработке У. Каминским и Х. Сином гомогенных катализаторов на основе комплексов металлоценов и метилалюмоксана. В ИХФ РАН и ИПХФ РАН совместно с МГУ и ИНЭОС РАН синтезированы новые металлоцены, позволяющие с высокой активностью направленно получать гомо- и сополимеры пропилена с высшими α -олефинами в жидком пропилене и органическом растворителе. Определены оптимальные условия синтеза высококристаллического изо-, синдиотактического с повышенной прозрачностью, аморфного гемиизотактического и эластомерного стереоблочного ПП. Показана перспек-

тивность использования комбинированного сокатализатора MAO совместно с $Al-i-Bu_3$ [39].

В 70–90-е годы ученики Н.М. Чиркова (Л.А. Новокшенова, Г.П. Белов, П.Е. Матковский и другие) продолжили работы в области металлокомплексного катализа полимеризации олефинов, в частности, по проблеме полимеризационного наполнения полиолефинов, впервые поставленной Н.С. Ениколоповым (ИХФ РАН). В свете современных представлений исследования в указанном направлении можно в определенной степени отнести к разработкам нанокатализаторов и нанокомпозитов [40, 41]. В эти же годы в ИПХФ РАН был выполнен комплекс исследований по разработке научных основ промышленного процесса низкотемпературной олигомеризации этилена и высокоселективной димеризации этилена в бутен-1 [42], построены и работают по настоящее время промышленные установки синтеза бутена-1 в Буденновске (ОАО “Ставролен”) и Казани (ОАО “Казаньоргсинтез”).

Обоснован теоретически и осуществлен экспериментально способ полимеризации эпоксидов с регулируемой подачей мономера в систему, позволяющий получать бифункциональные олигоэфирдиолы с заданной ММ и узким ММР. Развита количественные основы синтеза олигобутадиенов анионной “живой” полимеризацией под действием литийорганических соединений. Начало этим исследованиям было положено во ВНИИСК им. С.В. Лебедева. В ИПХФ РАН разработаны новые растворимые в углеводородах дилитиевые инициаторы – ди-вторичные и несимметричные первично-вторичные дилитийалканы и с их помощью получены олигодиены с высокой степенью бифункциональности, узким ММР в широком интервале заданных ММ [43].

В середине 80-х годов в ИПХФ РАН были открыты (практически одновременно с фирмой “Shell”) эффективные катализаторы чередующейся сополимеризации монооксида углерода с олефинами (поликетоны) и диенами [44]. Это – новый тип полифункциональных сополимеров с широким спектром ценных свойств: высокой температурой плавления, высокой прочностью, твердостью, хемостойкостью, хорошей адгезией к органическим и неорганическим материалам и т.п.

Еще одним динамично развивающимся направлением синтетической полимерной химии яв-

ляется каталитическая полимеризация циклоолефинов. Первые высокомолекулярные полимеры напряженных циклоолефинов (циклобутена и норборнена) были синтезированы на катализаторах циглеровского типа в начале 60-х годов. Уже эти исследования показали возможность реализации двух направлений полимеризационного превращения циклоолефинов: с раскрытием цикла и образованием ненасыщенного полимера (полиалкенамера) или с раскрытием С=C-связи, приводящим к насыщенному полимеру с циклическими звеньями в цепи (аддиционная полимеризация). Наибольшее развитие впоследствии получило первое направление. Установлено, что полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла – частный случай открытой несколько ранее реакции метатезиса олефинов. Современные представления о механизме этой необычной реакции были впервые сформулированы в начале 70-х годов независимо в работах Y. Chauvin [45]¹ и в ИНХС АН СССР под руководством академика Б.А. Долгопоса [46]. Идея предложенного механизма заключалась в том, что метатезисная полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла (Ring-opening Metathesis Polymerization – ROMP), как и метатезис олефинов в целом, протекают под влиянием нового типа активных центров – карбеновых комплексов переходных металлов (W, Mo, Re и некоторых других). Работы Б.А. Долгопоса с сотрудниками в 70-х годах внесли серьезный вклад в развитие исследований по метатезису олефинов. Ими был предложен механизм метатезиса, получено первое экспериментальное подтверждение участия карбеновых комплексов в иницировании реакции метатезиса и показано, как начальные карбеновые активные центры образуются в реальных системах типа катализаторов Циглера [47].

В 70–80-х годах в ИНХС РАН была изучена полимеризация многих циклоолефинов и разработаны новые оригинальные катализаторы на основе галогенидов вольфрама и необычных сокатализаторов – кремнийорганических и чисто органических соединений. Особое внимание было уделено полимеризации циклопентена с образованием *цис*-полипентенамера, обладающего самой низкой температурой стеклования среди всех углеводородных полимеров и перспективного для

применения в высокоморозостойких резинах. Кроме того, оба стерических изомера полипентенамера показали высокую эффективность в качестве присадок, снижающих сопротивление при транспорте жидких углеводородов по нефтепроводам. Учитывая, что ассортимент моноциклических олефинов весьма ограничен, а их функциональные производные практически недоступны, с конца 80-х годов в ИНХС РАН были начаты исследования ROMP разнообразных производных бициклического олефина – норборнена [48, 49]. В 70-х годах серьезные исследования ROMP циклоолефинов были выполнены также во ВНИИСК им. С.В. Лебедева (Б.Д. Бабицкий, В.А. Кормер) и в НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Позднее, в 90-е годы, несколько работ по ROMP норборнена и некоторых других циклоолефинов были опубликованы Ю.Б. Монаковым (ИОХ УНЦ РАН) и сотрудниками Ярославского политехнического института (Б.С. Туров, В.А. Ефимов).

Полимеризация циклоолефинов ряда норборнена протекает и с раскрытием двойной связи с образованием насыщенных полимеров с бициклическими звеньями в цепи. В ИНХС РАН для полимеризации норборнена предложены простые и эффективные катализаторы на основе комплексов Ni [50, 51]. Такого типа катализаторы позволили получить полимеры 5-триметилсиллнорборнена, перспективные для использования при мембранном разделении газов в связи с их очень высокой проницаемостью и хорошей селективностью при разделении углеводородных газов [52].

За последние 40 лет в мире опубликовано несколько тысяч статей и патентов, посвященных различным аспектам полимеризации циклоолефинов и аддиционной (со)полимеризации норборнена и его производных [53, 54]; недавно появилось сообщение о работах по ROMP циклоолефинов в среде ионных жидкостей [55].

Следует указать и на такие направления исследований, как полимеризация в организованных системах, матричный и псевдоматричный синтез макромолекул и наночастиц. Толчком к началу пионерских исследований в указанной области послужила идея В.А. Каргина (конец 50-х годов) о том, что свойства веществ, включающих малые (коллоидные) частицы, должны существенно от-

¹ В 2005 г. за эту работу Y. Chauvin с двумя другими исследователями был удостоен Нобелевской премии.

личаться от веществ обычных. В частности, такие частицы могли бы оказаться эффективными катализаторами и инициаторами разнообразных химических реакций, включая полимеризацию. Исследовали иницирование полимеризации в системах, полученных одновременной конденсацией мономеров и нетрадиционных инициаторов (металлов, солей) на охлажденную жидким азотом поверхность (метод молекулярных пучков) [56] и при дроблении твердых веществ в присутствии мономеров. В тонких слоях, полученных методом молекулярных пучков, при низких температурах протекает очень быстрая полимеризация. Наиболее благоприятные условия для такой полимеризации возникают при фазовых превращениях, происходящих ниже температуры плавления мономера [57], причем упорядоченное состояние мономерных молекул влияет на строение образующихся полимерных цепей и даже на саму возможность полимеризации вещества [58]. Для объяснения всех этих явлений В.А. Кабановым и В.А. Каргиным была предложена концепция “лабильных заготовок”, в которых упорядоченное состояние мономерных молекул сочетается с их определенной подвижностью [59].

Логическим развитием этих исследований стала полимеризация в системах, в которых молекулы мономера предварительно упорядочены, например, путем адсорбции на поверхности ориентированных волокон или на цепи другого полимера (“матричная” полимеризация). Интерес к такой полимеризации подогревался еще и успехами, достигнутыми в молекулярной биологии (открытие принципа генетического кодирования и матричного синтеза как способа передачи генетической информации). Первые работы в этом направлении опубликованы В.А. Каргиным с соавторами в начале 60-х годов [60]. В дальнейшем ими же были подробно исследованы структурные и кинетические эффекты при матричной полимеризации винилпиридинов и других мономеров. Теоретические представления, развитые в результате исследования интерполимерных взаимодействий и матричных полиреакций, были использованы для разработки концепции взаимодействий между макромолекулами и наночастицами в псевдоматричном синтезе нанокompозитов [61]. Разработаны теоретические основы кооперативных нековалентных взаимодействий между макромолекулами [62], теоретиче-

ски и экспериментально показано, что устойчивость интерполимерных комплексов экспоненциально возрастает с увеличением длины цепей наиболее короткоцепного компонента комплекса (“олигомера”) [63]; обнаружена способность к самоорганизации систем, включающих взаимодействующие друг с другом относительно короткие и длинные полимерные цепи (распределение коротких между длинными по принципу “все или ничего” [64]); экспериментально обнаружена [65] и теоретически обоснована как фундаментальное свойство макромолекул [66] высокая способность к молекулярному узнаванию интерполимерных взаимодействий в отношении строения и длины полимерных цепей; разработаны теоретические основы взаимодействий макромолекул с наночастицами [67, 68]. Можно полагать, что наиболее эффективное развитие в будущем получат дизайн новых активных и высокоселективных каталитических систем на основе наноструктур; разработка систем доставки наноразмерных диагностических, лекарственных и других средств к клеточным мембранам с помощью “умных” полимерных систем; анализ возможных воздействий (в том числе нежелательных) наночастиц и наноструктур на живые организмы.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ И КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Первым российским ученым, заложившим теоретические основы получения конденсационных полимеров, был Г.С. Петров [69]. Уже в 1913–1915 гг. им было начато фундаментальное исследование каталитических процессов взаимодействия фенолов с формальдегидом. Последующие работы Г.С. Петрова посвящены изучению механизмов реакций замещенных фенолов с альдегидами. В дальнейшем все эти исследования были реализованы при организации крупнотоннажных промышленных производств.

Важнейшим классом конденсационных полимеров на протяжении многих лет остаются полиуретаны, находящие широчайшее применение в самых различных областях техники. Исследования в области полиуретанов, начатые в СССР в 60-х годах XX века, развиваются вплоть до настоящего времени. Фундаментальные работы в этой области проводились в Москве в ИХФ РАН (С.Г. Энтелис) и филиале ИХФ в Черноголовке, впо-

следствии ИПХФ РАН (С.М. Батулин). Прикладные исследования велись в основном в Ленинграде (ВНИИСК им. С.В. Лебедева) и Владимире (ВНИСС).

Особенность работ в области полиуретанов, проводимых в ИХФ и ИПХФ РАН, – количественный подход, основанный на комбинации исследований полимерных и модельных объектов в рамках единой научной программы. Установлен механизм уретанообразования, включая механизм катализа в присутствии наиболее активных оловоорганических катализаторов, выявлены особенности влияния среды и природы олигомерной цепи на скорость процесса [70–72]. Закономерности модельных и целевых реакций рассматривали с учетом самоассоциации гидроксильных групп, их комплексообразования с эфирными группами в полиэфирах или с двойными С=C-связями олигодиенов, что позволило рассчитать вклад каждой из этих форм в кинетику реакции [73, 74]. Количественный подход к учету авто- и гетероассоциации гидроксильных групп и молекулярной организации среды за счет проявления слабых межмолекулярных взаимодействий был впервые развит при изучении именно реакций уретанообразования и впоследствии распространен на другие жидкофазные процессы.

Особое место в химии полиуретанов занимает реакция циклотримеризации NCO-групп [75, 76] как способ введения в систему термостойких изоциануратных циклов, являющихся также дополнительными узлами ветвления. Одна из проблем химии полиуретанов, которая практически не разрабатывалась за рубежом, заключалась в установлении количественной связи между структурой трехмерного эластомера и характеристиками исходного олигомера. Развита кинетическая модель и создан математический аппарат для расчета структуры трехмерного полимера, позволяющий для любых глубин превращения и соотношений исходных компонентов определять концентрации, средние ММ и функции ММР цепей между узлами разветвления, линейных и боковых цепей, учесть возможность циклообразования и проявления разной реакционной способности функциональных групп [77]. Установлено, что механические характеристики эластомера изменяются с температурой отверждения и концентрацией катализатора.

Олигомеры для полиуретанов – особая область исследований, связанная наряду с разработкой регулируемого синтеза с необходимостью установления их молекулярных характеристик, играющих важную роль в дальнейших превращениях. Была создана оригинальная система представлений о функциональности реакционноспособных олигомеров: полидисперсность по функциональности – распределение макромолекул по типам функциональности (РТФ); сходная с функцией ММР функция РТФ – важнейшая характеристика исходного олигомера [78, 79]. Открыто не известное ранее явление разделения олигомеров по типам функциональности и разработаны экспериментальные методы определения РТФ и ММР олигомеров и полимеров [80, 81].

Ряд фундаментальных исследований в области полиуретанов был выполнен в ИХВС АН СССР (с 1991 г. – ИХВС НАН Украины) под руководством Ю.С. Липатова [82, 83]. Установлена связь между строением разнообразных полиуретанов и их физико-химическими свойствами, разработаны методы получения сегментированных полиуретанов, полиуретановых иономеров, полимеров, содержащих специально введенные для последующей модификации функциональные группы, подробно изучены вопросы фазового разделения в полиуретанах в ходе их синтеза. Созданы новые гибридные связующие для композиционных материалов на основе полиуретановых взаимопроникающих сеток, образующихся по разным механизмам, изучено фазовое разделение гибких и жестких блоков в процессах получения взаимопроникающих сеток и механические свойства материалов на их основе.

Большое внимание уделялось разработке новых эффективных методов синтеза линейных конденсационных полимеров [84–87]. На примере акцепторно-каталитической полиэтерификации, которая является типичным примером неравновесной поликонденсации, выявлены многие закономерности этого процесса. В частности, сформулированы основные принципы формирования микроструктуры конденсационных сополимеров и полимеров, полученных на основе мономеров с несимметричным расположением функциональных групп типа “голова–хвост”. Показано влияние гетерогенных полимерных матриц на скорость реакции, молекулярную массу полимеров,

микроструктуру сополимеров и свойства получаемых материалов [84, 85].

Основным стимулом развития такого направления в химии конденсационных полимеров, как синтез ароматических карбо- и гетероциклических полимеров, явилась необходимость создания новых полимерных материалов с повышенной термо-, тепло-, хемо- и радиационной стойкостью в сочетании с высокими деформационно-прочностными, диэлектрическими характеристиками. В качестве основы для подобных материалов, представляющих интерес для авиакосмических технологий и ряда областей специальной техники, были выбраны системы, базирующиеся на ароматических пяти- и шестичленных, изолированных или конденсированных карбо- и гетероциклах, известных своей устойчивостью к действию высоких температур, химических реагентов и радиации. Полимерные материалы из таких полимеров выдерживают и очень низкие (криогенные) температуры.

В Советском Союзе эта область науки о полимерах интенсивно развивалась школами В.В. Коршака (научные основы химии полигетероариленов и отдельных их классов [88, 89]), М.М. Котона (полиимиды [90, 91]), А.Н. Праведникова (физико-химические аспекты синтеза полигетероариленов, новых методов синтеза отдельных классов этих полимеров [92, 93]), С.В. Виноградовой (кардовые полимеры [94, 95]), А.А. Берлина (полисопряженные полигетероарилены [96, 97]), С.Р. Рафикова (полиариленфталиды [98–100]) и других. Работы, проведенные перечисленными выше и другими школами, способствовали синтезу таких классов ароматических конденсационных полимеров, как полифенилены, полиимиды, полиазолы, полибензазолы, полиазины, полиариленбензимидазолы и т.д. В последние 30 лет наряду с интенсивным ростом числа публикаций, связанных с ароматическими полиимидами, появилось большое число сообщений об алкилароматических, адамантансодержащих и других полициклических полиимидах, отличающихся существенно более высокой гидролитической устойчивостью, улучшенными диэлектрическими характеристиками в широком интервале температур (И.А. Новаков [101]). С точки зрения создания полимеров с заданными свойствами представляются также перспективными развиваемые в ИНЭОС РАН в по-

следние годы исследования по полимеризации виниловых циклических мономеров в присутствии растворенных высокотеплостойких полимеров с образованием новых конденсационно-полимеризационных сополимеров [102, 103].

В последнее время наблюдается интенсификация исследований по разработке высокотермо- и теплостойких ароматических конденсационных полимеров для микроэлектроники (полимеры с низкими диэлектрическими постоянными, высокой формоустойчивостью), электрооптики (электролюминесцентные полимеры), энергетики (протонопроводящие мембраны для топливных элементов) [104, 105].

В ближайшие 5–10 лет можно ожидать дальнейшего развития работ по модификации (функционализации) известных полигетероариленов, направленных на решение новых задач, выдвигаемых высокотехнологичными отраслями промышленности. Вероятно, следует ожидать активизации исследований по созданию экологически чистых подходов к синтезу полигетероариленов (сверхкритические реакционные среды [106], ионные жидкости [107, 108] и т.п.) и активации процессов физическими методами, например ультразвуком, микроволновым излучением и т.п., которые весьма активно развиваются в ряде зарубежных стран. Один из разделов химии высокомолекулярных соединений, широко исследуемый за рубежом, но слабо представленный в работах российских ученых, – синтез полигетероариленов с применением металлокомплексных катализаторов. Наряду с синтезом конденсационных гомополимеров в 1973 г. в ИНЭОС РАН совместно с ВНИИСК были начаты исследования в области конденсационных блок-сополимеров [109, 110], а именно, пленкообразующих блок-сополимеров полиарилат-полисилоксанов с высокой газопроницаемостью. ИНЭОС РАН и ВНИИСК разработали технологию получения олиготерефталат-фенолфталеина, олигодиметилсилоксана и на их основе – блок-сополимеров марки “Силар”.

Значительное внимание было уделено также синтезу полиарилат-ариленсульфоноксидных блок-сополимеров [111]. Введение небольшого количества блоков полиариленсульфоноксидов в макромолекулы блок-сополимеров приводит к заметному возрастанию модуля упругости, прочности и разрывного удлинения. Блок-со-

полиарилатариленсульфоноксиды обладают высокой теплостойкостью, близкой к теплостойкости полиарилатов, но значительно более низкой по сравнению с ними вязкостью расплава, существенно облегчая переработку таких блок-сополимеров.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

В ряду элементоорганических полимеров по значению и по “возрасту” первое место, естественно, принадлежит кремнийорганическим полимерам. Эти полимеры были востребованы прежде всего авиакосмическими технологиями; многие из разрабатываемых полимеров рассматривались в качестве материалов, обеспечивающих безопасность страны. Сейчас совершенно очевидно, что ученое сообщество того времени оказалось на уровне стоящих перед ним задач.

Между различными научными центрами существовала четкая координация и раздел сфер влияния. Чл.-корр. СССР Н.С. Наметкин и его школа в ИНХС РАН специализировались на исследовании карбосилоновых полимеров. Школа академика М.Г. Воронкова, развивавшая идеи профессора О.Н. Долгова, внесла огромный вклад в исследование процессов полимеризации органоциклоксанов. Основную координирующую и направляющую функцию осуществлял академик К.А. Андрианов и возглавляемый им координационный совет. Первые публикации К.А. Андрианова с сотрудниками в журнале “Высокомолекулярные соединения” касались полиметаллоорганосилоксанов [112, 113]. На этой основе были созданы десятки термостойких материалов. Впоследствии в данной области были получены уникальные клеткоподобные структуры, и сейчас российские ученые занимают лидирующие позиции в этой перспективной области [114, 115].

Такую же последовательность можно проследить и на примере синтеза линейных, разветвленных и циклолинейных полиорганосилоксанов. До настоящего времени линейные полиэтилсилоксановые жидкости выпускаются только в России, поскольку в других странах нет производства даже соответствующих мономеров. В работах [116–118] была установлена природа колончатой мезофазы на гибкоцепных линейных полидиэтилсилоксанах. Общие закономерности поведения си-

локсановых полимерных систем привели к созданию серии линейных полициклических ЖК-полисилоксанов с удивительной способностью формирования полислоевых структур в ходе сжатия монослоев [119].

Не менее яркие примеры направленного поиска новых полимерных систем, имеющих мировое значение, можно привести для иллюстрации достижений других научных школ. Как уже было отмечено, в ИНХС РАН были сосредоточены исследования по карбосилонам, особенно силациклубутанам [120]. Это направление ознаменовалось и другим важнейшим открытием советских ученых: впервые была показана возможность существования соединений кремния с непределными связями [121].

В области полимеризации органоциклоксанов, изучавшейся в лаборатории К.А. Андрианова [122–124], “центр тяжести” к концу 60-х годов на долгие годы сместился к Ленинградской школе, базировавшейся во ВНИИСКе [125].

Новое качество управления структурой кремнийорганических полимеров обеспечили соли Реброва (натрийоксиорганосилоксаны) – уникальные реагенты с независимыми функциональными группами [126]. В качестве демонстрации возможностей новых реагентов были синтезированы объемнорастущие полиорганосилоксаны, оказавшиеся первыми элементоорганическими дендримерами. Общеполимерное значение новых структур во многом перекрыло чисто кремнийорганический успех. Были синтезированы полностью ациклические полиметилсилсесквиоксаны – не известная до этого разновидность одного из самых распространенных кремнийорганических полимеров [127, 128].

Впоследствии соли Реброва обеспечили и синтез полностью неорганических дендритных систем – сверхразветвленных полиэтоксисилоксанов, а в самое последнее время – получение линейных полиметилсилсесквиоксанов [129]. Переход к направленному синтезу сверхразветвленных полимеров как в регулярном (дендримеры), так и нерегулярном вариантах позволил продемонстрировать уникальные возможности кремнийорганических полимеров. За последние 15 лет было синтезировано множество разнообразных дендримерных структур, позволивших установить особенности проявления полимерной приро-

ды дендримеров, продемонстрировать взаимосвязь структура–свойства на этом новом классе объектов [130], определить основные тенденции дальнейшего развития. Полученные результаты послужили мощным стимулом к дальнейшему развитию полимеров новой архитектуры – были, в частности, синтезированы многолучевые звезды с числом лучей от 12 до 128, получены плотные молекулярные щетки, многочисленные функциональные и нефункциональные производные [131–133].

Фторполимеры представляют еще один важнейший класс элементоорганических полимеров. В последние годы они используются в том числе и в создании материалов с наноразмерными компонентами [134]. Переход к широкому применению полимерных наноматериалов требует разработки новых эффективных технологий для их получения. Одним из путей решения этой задачи является совмещение синтеза макромолекул и формирование наноструктурированного изделия в одну стадию. К ним можно отнести материалы и композиты из отверждающихся олигомеров, получение органического стекла полимеризацией в формах, формирование дисперсий полимеров (латексов) эмульсионной или микросуспензионной полимеризацией [135–138].

Для модификации пористых матриц (материалов) нанослоями полимеров использовали различные макромолекулярные реакции в поверхностных слоях твердых матриц и разные мономеры, олигомеры и активированные полимеры. Для этого применялась привитая полимеризация тетрафторэтилена и трифторстирола на остаточных радикалах, образующихся на поверхности неорганического носителя в результате воздействия γ -излучения или озона, радикальная полимеризация трифторстирола, отверждение олигобутадиена дифторидом ксенона и т.п. [137–139]. Полученные таким образом материалы оказались перспективными сорбентами для эксклюзионной, ионообменной, обращенно-фазовой, аффинной хроматографии биополимеров, для разделения нуклеиновых кислот и белков, матрицами для иммобилизации ферментов.

Интересный в научном и практическом аспектах цикл работ связан с введением в полимеры борорганических соединений общей формулы $C_2V_nH_{n+2}$, и, в частности, соединения $C_2B_{10}H_{12}$

(дикарбокклозододекаборана-12) – карборана, для которого известны три изомерных формы (*орто*-, *мета*- и *пара*-).

Наряду с полимерами, получаемыми поликонденсацией мономеров с функциональными группами, присоединенными непосредственно к карборановому ядру [140–142], на основе ди- и тетрафункциональных ароматических производных *о*- и *м*-карборана синтезированы линейные и сетчатые, гетероцепные и гетероциклические полимеры (полиарилаты, полиамиды, поли-1,3,4-оксадиазолы, полиимиды, фенолформальдегидные, эпоксидные и другие полимеры) [142–148].

Выполнен цикл исследований по изучению термических свойств полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов на воздухе и в инертной атмосфере, в динамическом и изотермическом режимах. Оказалось, что начальная температура деструкции полимеров на 20–60°C выше, чем у “обычных” полиарилатов, и, кроме того, они имеют большие “коксовые” остатки (50–90% при 900°C). Исследование линейных полигетероарилкарборанов также показало, что в отличие от соответствующих органических аналогов они уже при 250–270°C образуют термически устойчивые трехмерные полимеры, в которых неорганические сетки сочетаются с органическими сетчатыми молекулами [144, 145].

Установлено, что при нагревании карборансодержащих резолов и соответствующих им резитов при 50–200°C структурирование карборансодержащего олигомера протекает по обычному для резолов механизму. При более высоких температурах (200–300°C и выше) карборановые группы резитов претерпевают заметные химические превращения, глубина которых существенно зависит от условий нагревания (воздух, вакуум). При нагревании на воздухе карборансодержащий резит при температурах 350°C и выше начинает увеличивать массу, тогда как обычный отвержденный резол при этом полностью разлагается [146, 147].

Радикальными реакциями карборанов-12 получены полимерные карборансодержащие соединения и мономеры, являющиеся стабилизаторами термической деструкции полимеров [148].

Сочетание высоких термических свойств карборансодержащих резитов с улучшенными адге-

зионными характеристиками позволило получить клеевые композиции, прочностные свойства которых практически не изменяются после длительного старения (до 10000 ч) при 500°C. На основе карборанилфенилтрихлорсилана получены высокотермостойкие герметики с непревзойденными свойствами. В ИНЭОС совместно с ГНИ-ИХТЭОС была разработана технология синтеза карборанилфенилтрихлорсилана и на закрытом акционерном обществе “АВИАБОР” создана установка по его производству [144].

В ИПХФ РАН получили успешное развитие исследования в области металлополимеров. Разработан новый класс мономеров – металлодержащие мономеры – соединения, включающие атом металла и ненасыщенную группу [149]. Созданы одностадийные методы получения металлополимерных нанокомпозитов, основанные на полимеризационных превращениях металлодержащих мономеров с последующими термическими превращениями металлополимеров. Процесс протекает в твердой фазе, является экологически чистым; разработана технология получения опытных партий таких полимеров.

ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Проблема старения и стабилизации полимеров составляет крупный раздел полимерного материаловедения – науки о создании полимерных материалов, их переработки, сохранения и регулирования их эксплуатационных свойств. А.С. Кузьминский (Научно-исследовательский институт резиновой промышленности, Москва) первым в мире понял важность данной проблемы для продления “времени жизни” полимерных изделий и прогнозирования сроков их надежной эксплуатации.

В конце 1950-х годов работы по старению и стабилизации полимеров в стране начал М.Б. Нейман (ИХФ РАН), который, используя химическую кинетику, придал этим исследованиям количественный характер. В 1965 г. по просьбе В.А. Каргина работы по старению полимеров возглавил Н.М. Эмануэль. Полученные в его коллективе стабилизаторы внедрены в практику на Московском нефтеперерабатывающем заводе в Капотне (В.В. Ершов), в НИИХимполимере в Тамбове (Э.Г. Розанцев), а также на заводах тон-

кого органического синтеза в Стерлитамаке (Г.А. Никифоров) и Ивано-Франковске (А.А. Володькин).

В ИХФ РАН развита количественная теория процессов деструкции, окисления, озонирования, гидролиза, био-, фотодеструкции и светостабилизации полимеров. Была показана возможность применения деструкции в качестве метода модификации полимерных изделий, в создании новых полимерных материалов с улучшенными свойствами (мембраны, искусственный шелк, новые искусственные волокна, пленки, покрытия и т.д.). Эти процессы были внедрены в производство на предприятиях химкомбината в Дарнице (под Киевом), на текстильной фабрике “Сильва” (Вильнюс), Шосткинском химкомбинате и др.

Работами школы Н.М. Эмануэля были заложены основы прогнозирования времени надежной эксплуатации и хранения полимерных изделий в различных климатических зонах страны. Эти исследования в настоящее время продолжают, и основное внимание перенесено на взаимодействие полимеров с загрязненной атмосферой (окислы азоты, сера и т.п.), биодеструкцию полимеров, прогнозирование времени эксплуатации полимерных изделий в организме (протезы, шовные нити, клеи, эндоваскулярная терапия с применением гидрогелей и др.). Особенно успешно развиваются работы по снижению горючести полимерных материалов, которые проводятся в ИБХФ, ИХФ, ВГТУ и ряде других исследовательских центров страны. Разрабатывается, в частности, новый класс антипиренов с использованием наноструктур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Георгиев Г.С., Каплан А.М., Зубов В.П., Голубев В.Б., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 177.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
3. Поволоцкая Е.С., Кучанов С.И., Шклярова Е.И., Каплан А.М., Голубев В.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1818.

4. *Оганова А.Г., Смирнов Б.Р., Иоффе Н.Т., Ениколопов Н.С.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 917.
5. *Черникова Е.В., Морозов А.В., Казиев М.Б., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1606.
6. *Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R.T.A., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H.* // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 993.
7. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
8. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
9. *Grishin D.F., Moikin A.A., Smirnova A.P., Pavlovskaya M.V.* // Mendeleev Commun. 2000. № 5. P. 152.
10. *Гришин Д.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 373.
11. *Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прохорова М.Г., Белецкая И.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 2027.
12. *Braunecker W.A., Matyjaszewski K.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 93.
13. *Swarc M., Levy M., Milkovich R.* // J. Am. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 2656.
14. *Розенберг Б.А., Людвиг Е.Б., Гантмахер А.Р., Медведев С.С.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2035.
15. *Sims D.J.* // Chem. Soc. 1964. P. 864.
16. *Bawn C.E.H., Bell R.M., Ledwith A.* // Polymer. 1965. V. 6. P. 95.
17. *Dreyfuss M.P., Dreyfuss P.* // Polymer. 1965. V. 6. P. 93.
18. *Vofsi D., Tobolsky A.V.* // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 3261.
19. *Абкин А.Д.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. С. 403.
20. *Рябов А.В., Семчиков Ю.Д., Славницкая Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 4. С. 822.
21. *Yakovlev A., Kuchanov S.* // Macromol. Symp. 2000. V. 160. P. 35.
22. *Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
23. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В.* Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
24. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
25. *Кучанов С.И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
26. *Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
27. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
28. *Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 1. С. 62.
29. *Иржак Т.Ф., Малков Г.В., Эстрин Я.И., Иржак В.И., Бадаמיшина Э.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 91.
30. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 273.
31. *Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
32. *Розенберг Б.А., Людвиг Е.Б., Гантмахер А.Р., Медведев С.С.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 188.
33. *Иванов В.В., Шагинян А.А., Волков В.П., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1830.
34. *Jaakcs V., Kern W.* // Makromol. Chem. 1965. V. 83. S. 71.
35. *Коршак В.В., Виноградова С.В.* Гетероцепные полиэфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
36. *Цветкова В.И., Пирогов О.Н., Лисицын Д.М., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 4. С. 585.
37. *Фирсов А.П., Мешкова И.Н., Кострова Н.Д., Чирков Н.М.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1860.
38. *Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 595.
39. *Чуканова О.М., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н., Ришина Л.А., Недорезова П.М., Бравая Н.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 8. С. 1268.
40. *Сухова Т.А., Белов Г.П., Дьячковский Ф.С.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 420.
41. *Новокишнова Л.А., Мешкова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.

42. Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1585.
43. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурич С.М., Радугин В.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1273.
44. Белов Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1651.
45. Herrison J.-L., Chauvin Y. // Makromol. Chem. 1971. В. 141. S. 161.
46. Долгопоск Б.А., Маковецкий К.Л., Тинякова Е.И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. С. 871.
47. Долгопоск Б.А., Голенко Т.Г., Маковецкий К.Л., Орешкин И.А., Тинякова Е.И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 807.
48. Makovetsky K.L., Finkelshtein E.Sh., Ostrovskaya I.Ya., Portnykh E.B., Gorbacheva L.I., Golberg A.I., Ushakov N.V., Yampolsky Yu.P. // J. Molec. Catal. 1992. V. 76. P. 107.
49. Финкельштейн Е.Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 718.
50. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1525.
51. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 435.
52. Финкельштейн Е.Ш., Маковецкий К.Л., Грингольц М.Л., Роган Ю.В., Голенко Т.Г., Ямпольский Ю.П., Старанникова Л.Э. // Докл. РАН. 2006. Т. 407. № 4. С. 496.
53. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
54. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1525.
55. Vygodskii Ya.S., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Filiprov O.A., Shubina E.S., Vandari R., Buchmeiser M.R. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 7821.
56. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 3. С. 426.
57. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П., Паписов И.М. // Докл. АН СССР. 1961. № 141. С. 389.
58. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П., Паписов И.М. // Докл. АН СССР. 1960. № 134. С. 1098.
59. Кабанов В.А., Паписов И.М., Гвоздецкий А.Н., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1787.
60. Каргин В.А., Кабанов В.А., Каргина О.В. // Докл. АН СССР. 1965. № 161. С. 1131.
61. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
62. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
63. Осада Е., Антипина А.Д., Паписов И.М., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1970. № 191. С. 399.
64. Паписов И.М., Барановский В.Ю., Черняк В.Я., Антипина А.Д., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1971. № 199. С. 1364.
65. Паписов И.М., Недялкова Ц.И., Аврамчук Н.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
66. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 139.
67. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A. 1999. V. 151. P. 399.
68. Литманович О.Е., Паписов И.М., Елисеева Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 10. С. 1783.
69. Профессор Григорий Семенович Петров – основоположник промышленности пластмасс России / Под ред. П.Д. Саркисова, В.В. Киреева. Орехово-Зуево, 2006.
70. Тигер Р.П., Нестеров О.В., Энтелис С.Г. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 8. С. 661.
71. Берлин П.А., Тигер Р.П., Чирков Ю.Н., Энтелис С.Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1448.
72. Григорьева В.А., Батурич С.М., Энтелис С.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1974. № 4. С. 508.
73. Тигер Р.П. // Механизмы гетеролитических реакций. М.: Наука, 1976. С. 177.
74. Бадаמיшина Э.Р., Григорьева В.А., Горбушина Г.А., Доронина И.В., Лодыгина В.П., Стовбун Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1321.
75. Панкратов В.А., Виноградова С.В. // Успехи химии. 1972. Т. 42. С. 117.
76. Коршак В.В., Виноградова С.В., Панкратов В.А., Пучин А.Г. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. С. 347.
77. Евреинов В.В., Ткач Ю.Г., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 936.
78. Евреинов В.В., Еремеева Т.В., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1884.

79. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
80. *Горшков А.В., Евреинов В.В.* // 100 лет хроматографии. М.: Наука, 2003. С. 136.
81. *Горшков А.В., Роздина И.Г., Филатова Н.Н., Евреинов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 657.
82. *Липатов Ю.С., Керча Ю.С., Сергеева Л.М.* Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970.
83. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
84. *Виноградова С.В., Васнев В.А.* Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
85. *Васнев В.А., Виноградова С.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 565.
86. *Коршак В.В., Казакова Г.В., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 5.
87. *Русанов А.Л., Хотина И.А.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 9. С. 852.
88. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
89. *Коршак В.В., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.
90. *Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. / Под ред. М.М. Котона. Л.: Наука, 1968.
91. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
92. *Васильева И.В., Телешов Э.Н., Праведников А.Н., Дерюгина И.Д.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 4. С. 850.
93. *Кардаш И.Е., Телешов Э.Н.* // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1971. Т. 1.
94. *Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S.* // J. Macromol. Sci. С. 1974. V. 11. P. 45.
95. *Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266.
96. *Берлин А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 276.
97. *Берлин А.А., Черкашин М.И.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2298.
98. *Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
99. *Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Рафиков С.Р., Салазкин С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1212.
100. *Салазкин С.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1244.
101. *Новаков И.А., Орлинсон Б.С.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1302.
102. *Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
103. *Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Баталова Т.Л., Сапожников Д.А., Дубовик И.И., Чекулаева Л.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 188.
104. *Русанов А.Л., Комарова Л.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 88.
105. *Лейкин А.Ю., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 6. С. 1031.
106. *Саид-Галиев Э.Е., Потоцкая И.В., Выгодский Я.С.* // Высокомолек. соед. С. 2004. Т. 46. № 12. С. 2124.
107. *Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2350.
108. *Vygodskii Ya.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S.* // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. P. 676.
109. *Валецкий П.М., Сторожук И.П.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 75.
110. *Долгопоск С.Б., Милешкевич В.П., Валецкий П.М., Коршак В.В., Виноградова С.В., Пачагина Е.Ю., Свиридова Н.Г., Грязнова Г.В., Левин Е.И., Широкова Л.Б., Еремина Л.К.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 748.
111. *Сторожук И.П., Широкова Л.Б., Валецкий П.М., Роговина Л.З., Никифорова Г.Г., Виноградова С.В., Коршак В.В., Слонимский Г.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 152.
112. *Андреанов К.А., Слонимский Г.Л., Дикарева Т.А., Аснович Э.З.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 244.
113. *Андреанов К.А., Жданов А.А.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 6. С. 894.
114. *Levitski M.M., Schegolihina O.I., Zhdanov A.A., Igonin V.A., Ovchinnikov Yu.E., Shklover V.E., Struchkov Yu.T.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 401. P. 199.

115. *Игонин В.И., Линдеман С.В., Стручков Ю.Т., Щеголихина О.И., Молодцова Ю.А., Позднякова Ю.А., Жданов А.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 184.
116. *Папков В.С., Годовский Ю.К., Свистунов В.С., Жданов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1577.
117. *Papkov V.S., Turetski A., Out G.J., Moeller M.* // Int. J. Polym. Mater. 2002. V. 51. P. 369.
118. *Godovsky Yu.K., Papkov V.S., Magonov S.N.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 976.
119. *Белоусов С.И., Бузин А.И., Годовский Ю.К.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1687.
120. *Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Завьялов В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 1448.
121. *Наметкин Н.С., Вдовин В.М., Гусельников Л.Е., Завьялов В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 584.
122. *Андрианов К.А.* // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 6. С. 1362.
123. *Андрианов К.А., Завин Б.Г., Саблина Г.И.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1156.
124. *Борисов С.Н., Курлова Т.В., Южелевский Ю.Я., Чернышев Е.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 332.
125. *Андрианов К.А., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 360.
126. *Ребров Е.А., Музафаров А.М., Жданов А.А.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 346.
127. *Музафаров А.М., Горбачевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатъева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
128. *Игнатъева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
129. *Обрезкова М.В., Рогоуль Г.С., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Музафаров А.М.* // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 3. С. 1.
130. *Красовский В.Г., Садовский Н.А., Горбачевич О.Б., Музафаров А.М., Мякушев В.Д., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Стрелкова Т.В., Папков В.С.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 714.
131. *Гетманова Е.В., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Кгирерс М.Л., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 943.
132. *Агина Е.В., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Ребров Е.А., Музафаров А.М., Шibaев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1757.
133. *Бузин А.И., Василенко Н.Г., Черникова Е.А., Mourran A., Moeller M., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1461.
134. *Иванов А.Е., Сабуров В.В., Зубов В.П.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. № 3. С. 368.
135. *Ivanov A.E., Saburov V.V., Zubov. V.P.* // Adv. Polym. Sci. Berlin; Heidelberg: Springer, 1992. V. 104. P. 35.
136. *Сабуров В.В., Муйдинов М.Р.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 10. С. 2692.
137. *Kataev A.D., Reznicova O.A.* // J. Chromatogr. A. 1994. V. 660. P. 131.
138. *Капустин Д.В., Сабуров В.В.* // Биоорганическая химия. 1998. Т. 24. № 11. С. 868.
139. *Иванов А.Е., Белов С.В., Зубов В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 334.
140. *Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И.* Бор-органические полимеры. М.: Наука, 1975.
141. *Бекасова Н.И.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 107.
142. *Vinogradova S.V., Valetskii P.M., Bekasova N.I.* // Chem. Revs. 1993. V. 18. P. 847.
143. *Коршак В.В., Жигач А.Ф., Соболевский М.В.* // Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1969. С. 321.
144. *Виноградова С.В., Васнев В.А., Валецкий П.М.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 885.
145. *Калачев А.И., Комарова Л.И., Курьякова Н.И., Валецкий П.М., Виноградова С.В.* // Пласт. массы. 1990. № 4. С. 10.
146. *Коломоец Г.А., Комарова Л.И., Блюменфельд А.Б., Голубенкова Л.И., Коварская Б.М., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1386.
147. *Аксенов А.И., Коломоец Г.А., Голубенкова Л.И., Валецкий П.М., Виноградова С.В., Станко В.И., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 603.
148. *Виноградова С.В., Валецкий П.М., Кабачий Ю.А.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. С. 390.
149. *Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 48. № 3. С. 437.

РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ ПОЛИМЕРОВ

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ В РАСТВОРАХ

Современные представления о молекулярных свойствах полимеров основываются на результатах изучения их поведения в разбавленных растворах. Конформационные, динамические, оптические и электрооптические характеристики отдельной макромолекулы в значительной мере определяют свойства более сложных полимерных систем – полуразбавленных и концентрированных растворов, расплавов полимеров в высокоэластическом состоянии, полимерных гелей и сетчатых систем.

Изучение молекулярных свойств полимеров в России было начато еще в 40-х годах XX века в Ленинградском государственном университете. Уже в первых работах по изучению оптических свойств растворов синтетического каучука научная группа под руководством В.Н. Цветкова обнаружила и интерпретировала оптический эффект формы [1]. В дальнейшем В.Н. Цветковым был разработан метод изучения диффузии полимеров в растворах при помощи поляризационного интерферометра, исследованы свойства полимерных жидких кристаллов, созданы экспериментальные и теоретические основы метода динамического двойного лучепреломления. Ему и сотрудникам принадлежит разработка теории эффекта формы – учета вклада анизотропной поляризуемости молекулярного клубка в оптическую анизотропию макромолекул в растворах. Блестящие работы на эту тему были написаны в соавторстве с Э.В. Фрисман, в частности, явление ближнего ориентационного порядка растворителя в растворах полимеров известно в научной литературе как эффект Фрисман–Дадиваяна. В опубликованных Э.В. Фрисман еще в середине 60-х гг. работах, в том числе и в журнале “Высокомолекулярные соединения”, были определены важнейшие конформационные параметры молекулы ДНК. В частности, ее оценка равновесной жесткости молекулы ДНК (значение персистентной длины $a = 50$ нм) в настоящее время является общепризнанной [2–7].

К середине 60-х годов сложилась общая и в значительной степени завершенная картина поведения гибких цепных молекул в разбавленных растворах, согласно которой полимерная цепь в условиях идеального раствора имеет форму статистического клубка, характеризуемого набором конформаций, распределение которых соответствует гауссовой статистике. На обширном экспериментальном материале было показано, что оптическая анизотропия цепной молекулы весьма чувствительна к тонким деталям ее строения и может быть использована для изучения структуры и конформации макромолекул. Были получены важные представления о конформационных и оптических свойствах молекул синтетических и биологических полиэлектролитов [1]. Существенный вклад в эти исследования внесли также В.Е. Эскин, С.И. Кленин, С.Я. Френкель, В.П. Будтов.

В 60–70-е годы прогресс в теории молекулярных свойств полимеров был связан с применением поворотной-изомерной концепции и конформационной статистики, разработанной М.В. Волькенштейном, Т.М. Бирштейн и О.Б. Птицыным, а также с фундаментальными работами П. Флори по статистической механике полимеров. В эти годы в значительной степени были сформированы и основы теории полиэлектролитов.

В 60–90-е годы развитие химии высокомолекулярных соединений привело к появлению новых полимеров, таких как полиизоцианаты, ароматические полиамиды и полиимиды, лестничные полисилоксаны, ароматические полиэфиры, гребнеобразные полимеры с мезогенными боковыми фрагментами и другие, которые преимущественно растворяются в полярных органических растворителях или в концентрированной серной кислоте. Усилиями В.Н. Цветкова, И.П. Коломийца, А.В. Лезова и Н.В. Цветкова разработан высокочувствительный метод измерения равновесных электрооптических свойств и динамики двойного лучепреломления в полярных органических средах. Были развиты теории поступательного и

вращательного трения молекул, основанные на модели червеобразного ожерелья и сфероцилиндра, а также теория динамического и равновесного электрического двойного лучепреломления в растворах кинетически жестких полимеров [8], что позволило разработать методы количественного определения конформационных характеристик макромолекул и установить молекулярные механизмы, влияющие на их равновесную жесткость [9]. Один из важнейших результатов таких исследований – вывод о возможности образования гребнеобразными макромолекулами с мезогенными боковыми группами полимерного жидкого кристалла. Существенный вклад в эти работы внесли И.Н. Штенникова, Е.И. Рюмцев, П.Н. Лавренко, Л.Н. Андреева, С.В. Бушин и Н.В. Погодина.

В конце XX века химия высокомолекулярных соединений совершила качественный скачок. Были синтезированы соединения нового типа, такие как сферические и цилиндрические дендримеры, сверхразветвленные полимеры, многолучевые звезды и молекулярные щетки.

Анализ гидродинамических и электрооптических свойств карбосилановых дендримеров в разбавленных растворах, проведенный под руководством Е.И. Рюмцева и А.В. Лезова, позволил установить связь между номером генерации и размерами молекул дендримеров, выявить молекулярные механизмы, ответственные за организацию термотропных мезофаз в расплавах этих соединений [10].

Сравнительно недавно был синтезирован новый класс разветвленных полимеров, содержащих в качестве боковых фрагментов дендроны. Анализ конформационных, оптических и электрооптических свойств дендронизированных полимеров выполнен в работах Е.И. Рюмцева, А.В. Лезова и Н.В. Цветкова с сотрудниками [11–14]. Показано, что изменение номера генерации и химической структуры дендрона существенно влияет на динамику ориентации молекул во внешних полях, оптическую анизотропию и электрооптическую постоянную полимера.

В работах А.П. Филиппова с сотрудниками [15–17] установлено, что поведение сверхразветвленных полимеров в растворах заметно отличается от свойств и сферических частиц, и линейных полимеров. Так, форма макромолекул сверх-

разветвленного полиметилаллилкарбосилана отличается от сферической – фактор асимметрии $p \leq 1.5$, при этом его макромолекулы в растворах характеризуются компактной структурой. Удлинение ветвей сопровождается увеличением размеров и асимметрии формы макромолекул.

Исключительно важную роль при исследовании конформации индивидуальных макромолекул сыграл метод поляризованной люминесценции, разработанный в 60–70-х г. Е.В. Ануфриевой с сотрудниками [18–25]. С помощью этого метода получена уникальная информация о внутримолекулярном переходе клубок–глобула в молекулах синтетических полимеров в зависимости от химического строения полимеров и сополимеров, ММ и факторов, инициирующих переходы. Изучены переходы клубок–глобула в макромолекулах термочувствительных полимеров в воде и в водно-солевых растворах с участием ионов поливалентных металлов и получены данные о влиянии подобных условий на компактизацию макромолекул ДНК.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ГЕЛИ

Огромные возможности для создания “умных” полимерных систем заложены в реакциях, в которые вступают полиэлектролиты с образованием интерполимерных солей.

Систематические исследования интерполиэлектролитных реакций, строения и свойств их продуктов, развившиеся к настоящему времени в мощное современное научное направление, зародились на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, созданной в 1955 г. академиком В.А. Каргиным. Это направление выросло из фундаментальных идей В.А. Каргина о решающем значении процессов ассоциации полимерных цепей и структурообразования, наблюдавшихся уже в разбавленных растворах макромолекул, для формирования полимерных материалов [26]. Его постоянный интерес к полиэлектролитам и биополимерам, в первую очередь связанный с процессами самоорганизации, играющими ключевую роль в поведении таких систем, привели к постановке первых экспериментов по синтезу ПЭК из пар противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов [27]. Первые работы в этой области, а также ос-

новые результаты дальнейших исследований, выполненных В.А. Кабановым, А.Б. Зезиным с сотрудниками, были опубликованы именно в журнале “Высокомолекулярные соединения”.

Оказалось, что взаимодействие в растворах между электростатически комплементарными полиэлектролитами, имеющими высокую плотность заряда, приводит к образованию ПЭК, которые выделяются из раствора в виде мелкодисперсных сравнительно мало гидратированных осадков [28, 29]. Соотношение между противоположно заряженными группами в них близко к 1 : 1, они получили название стехиометричных ПЭК. Стехиометричные ПЭК, как правило, не растворимы ни в одном из известных растворителей, способны ограниченно набухать в воде и по некоторым свойствам напоминают сшитые гидрогели. Огромную роль в постановке и развитии исследований таких ПЭК и в создании общих методологических подходов к их изучению сыграли работы В.Б. Рогачевой [30, 31]. Стехиометричные ПЭК были успешно применены в качестве уникальных по эффективности связующих для загрязненных радионуклеотидами почв и грунтов с целью предотвращения их ветровой и водной эрозии при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС.

Новый этап в развитии исследований ПЭК и комплексов полиэлектролит–ПАВ связан с обнаружением В.А. Кабановым, А.Б. Зезиным, В.А. Касаикиным и сотрудниками в 70-х годах водорастворимых нестехиометричных ПЭК, которые могут быть получены из практически любых пар известных противоположно заряженных полиэлектролитов, при соблюдении определенных условий [32–34]. Нестехиометричные ПЭК были отнесены к новому классу водорастворимых амфифильных полимеров блочного строения, в которых более или менее длинные последовательности пар звеньев, связанных друг с другом солевыми связями, чередуются с петлями, составленными из последовательности разобценных звеньев. Принципиальное отличие таких блочных структур от традиционных блок-сополимеров заключается в том, что двутяжные относительно гидрофобные блоки (собственно интерполиэлектролитный комплекс) и одנותяжные гидрофильные блоки (свободные участки цепей полиэлектролита, включенного в комплексную частицу в избытке) могут в водной среде изме-

нять относительное расположение в пределах комплексной частицы. Это явление было обнаружено в пионерских работах В.А. Кабанова и В.Б. Рогачевой при изучении конформационных переходов типа клубок–глобула в частицах нестехиометричных ПЭК [35]. Такие полимеры откликаются на изменение рН и концентрации солей обратимым изменением конформации и растворимости, т.е. обладают рядом уникальных свойств, что позволяет выделить их в особый класс водорастворимых полимеров. Данная область впоследствии стала любимой областью исследований В.А. Кабанова и осталась таковой до последних дней его жизни [36, 37].

Одно из важнейших свойств нестехиометричных ПЭК заключается в их способности участвовать в реакциях переноса полиионов. Кинетика и механизм реакций полиионного обмена и замещения в линейных комплексных полиэлектролитных системах были изучены в работах В.А. Кабанова с сотрудниками [36]. Эти реакции заключаются в переносе полиионов из одних комплексных частиц в другие. При исследовании интерполиэлектролитных реакций замещения было установлено, что полиионы способны безошибочно выбирать среди смеси химически комплементарных им макромолекул те, с которыми они образуют наиболее устойчивые соединения [38]. Такое безошибочное узнавание является прямым следствием кооперативного характера взаимодействия химически комплементарных макромолекул. Эти результаты играют решающую роль для понимания явлений самосборки при взаимодействии комплементарных биополимеров.

Параллельно с интерполиэлектролитными реакциями В.А. Кабановым, А.Б. Зезиным и В.А. Касаикиным были начаты исследования взаимодействия полиэлектролитов с противоположно заряженными ПАВ [39]. Исключительно важную роль в понимании интерполиэлектролитных взаимодействий сыграли работы А.Р. Хохлова и сотрудников, посвященные процессам самоорганизации в системах полиэлектролит–противоположно заряженное ПАВ [40]. В указанных работах была вскрыта ключевая роль контрионов полиэлектролитов и мицелл ПАВ, принимающих непосредственное участие в процессах самосборки.

В то же время В.А. Кабанов и И.М. Паписов энергично развивали исследования комплексов, стабилизированных кооперативной системой интерполимерных водородных связей и гидрофобными взаимодействиями в водных растворах. Образование устойчивых комплексов возможно лишь при достижении некоторой критической молекулярной массы компонентов, соответствующей так называемой критической длине кооперативного участка. Эти комплексы возникают и распадаются в узких интервалах изменения рН водных растворов [41].

Исключительно важная роль принадлежит отечественным ученым в постановке и развитии исследований взаимодействия сильно набухающих полиэлектролитных сеток различного химического строения с противоположно заряженными линейными полиионами. В одной из первых работ [42] В.А. Кабановым, В.Б. Рогачевой и А.Б. Зезиным было установлено, что поглощение заряженных частиц слабо сшитым полиэлектролитным гелем протекает как фронтальная гетерогенная реакция и сопровождается локализованным коллапсом геля. Процесс начинается с поверхности образца геля, приводя к возникновению структуры типа ядро–оболочка, в которой ядро (сильно набухший исходный гидрогель) отделено резкой границей от оболочки (слабо набухший интерполиэлектролитный комплекс). Для макроскопических образцов эти процессы видны невооруженным глазом. Такая двухфазная система сохраняется в течение всего процесса вплоть до полного превращения гидрогеля в компактный поликомплекс. Продукты неполного превращения, имеющие структуру ядро–оболочка, оказываются устойчивыми в водной фазе при исчерпании в окружающей среде частиц, способных образовывать с гелем интерполиэлектролитный комплекс. В работе [43] была изучена кинетика таких процессов и установлен их механизм. Оказалось, что перенос заряженных частиц в полиэлектролитных гелях можно описать в терминах макромолекулярного обмена и замещения, протекающих на внутренней границе между поликомплексной оболочкой и непревращенным исходным гелем.

Исследования суперабсорбентов – слабо сшитых полиэлектролитных гидрогелей, способных удерживать в набухшем состоянии до нескольких литров воды на 1 грамм полимера, начались в

СССР в начале 80-х годов XX века. Суперабсорбентные полимерные гидрогели представляют значительный интерес как новые материалы для медицины, санитарии, мелиорации, растениеводства и некоторых областей техники. Это направление активно развивалось в Москве в Институте химической физики АН СССР под руководством К.С. Казанского и в Ленинграде в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР в лаборатории Г.А. Петропавловского.

В синтезе гидрогелей использовали методы радиационного сшивания линейных полимеров и трехмерной радикальной полимеризации в водной среде. Получено несколько модификаций полиэлектролитных гидрогелей на основе акриламида, которые имели максимальную степень набухания в интервале 200–7000 и приемлемые упругие свойства [44, 45]. Особенностью работ, проводившихся в ИХФ, является рассмотрение в рамках общего подхода всего комплекса проблем от синтеза “агротехнических” гидрогелей до прогнозирования их эффективности в условиях применения. В основу подхода положено экспериментальное исследование ключевых характеристик гидрогеля (зависимостей степени набухания от ионной силы, рН и внешнего давления и зависимостей модуля упругости от степени набухания) и их анализ в терминах теорий набухания и упругости полимерных сеток. В результате установлены закономерности равновесного набухания нейтральных и слабо заряженных слабо сшитых гидрогелей в растворах ряда простых солей и кислот, оценен масштаб влияния на набухание внешних сил и пространственных ограничений, количественно охарактеризованы негауссовы эффекты в набухании и упругости таких гелей [44, 46]. На этой основе разработан метод определения длины цепей сетки и степени ее несовершенства, с его помощью оценен вклад дефектов сетки и зацеплений цепей в структуру и свойства полиакриламидных гидрогелей, полученных в избытке растворителя. Попутно были выявлены особенности кинетики набухания слабо сшитых полиэлектролитных гидрогелей, установлен механизм явления образования регулярного узора на поверхности геля при сильном набухании [47].

Другое направление – слабосшитые полимерные гидрогели из макромономеров ПЭО – появилось в середине 90-х также в ИХФ РАН. Интерес к гидрогелям, получаемым из макромономеров

ПЭО, возник в связи с разработкой новых биосенсоров на основе дисперсии ЖК-частиц ДНК. Работы, выполненные совместно с Институтом молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, показали [48], что, полимеризуя макромономер ПЭО в предварительно сформированной “растворной” дисперсии, можно получить “твердые” дисперсии, в которых частицы жидкокристаллической ДНК, фиксированные в матрице прозрачного гидрогеля, полностью сохраняют свою аномальную оптическую активность и чувствительность к взаимодействию с биологически активными веществами. В дальнейшем обнаружено, что аномальная оптическая активность частиц ДНК однозначно зависит от осмотического давления, оказываемого на них дисперсионной средой, будь то полимерный раствор или гель [49].

Полимакромономерные гидрогели характеризуются необычно упругим поведением по сравнению с гелями, получаемыми другими методами. Было установлено, что эти особенности связаны с необычной структурой узлов сетки (их роль играют цепи, возникающие в результате полимеризации концевых звеньев макромономера) и их очень высокой функциональностью [50]. Исследования в области синтеза продемонстрировали возможность получения широкого спектра полимерных сеток – ионных, гидрофобно модифицированных, способных к образованию интерполимерных комплексов – путем сополимеризации макромономеров ПЭО с “малыми” мономерами [51]. К настоящему времени научные проблемы в области описания свойств слабо сшитых гидрогелей в значительной мере решены. Наблюдаемые эффекты в большинстве случаев могут быть качественно объяснены в рамках существующих теорий. Вместе с тем количественное предсказание набухания и упругости заряженного гидрогеля в зависимости от внешних условий и условий приготовления геля пока невозможно. Перспективы развития области связаны с разработкой новых композиционных материалов на основе гидрогелей. Так, гели из макромономеров биосовместимого ПЭО представляют интерес для медицины и биологии.

Интенсивное развитие получили работы, связанные с супрамолекулярными структурами. В работах, выполненных под руководством В.А. Кабанова и А.Б. Зезина, было показано, что син-

тезированные в водной среде стехиометрические комплексы полиэлектролит–противоположно заряженное ПАВ способны растворяться в некоторых малополярных органических растворителях, что позволило впервые исследовать их конформационное состояние и свойства в растворах [52]. Используя реакции обмена между стехиометрическими комплексами и полиэлектролитами, удалось синтезировать и изучить растворимые в малополярных растворителях нестехиометрические комплексы, представляющие собой новый тип “иономеров” – амфифильные сополимеры. Эти пионерские исследования заложили основу целого цикла работ, которые имеют принципиальное значение для понимания поведения полиэлектролитов, в том числе нуклеиновых кислот непосредственно во внутриклеточной среде.

В те же годы на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ В.Г. Сергеевым совместно с проф. К. Иошикавой (Япония) были начаты работы по прямому наблюдению в поле флуоресцентного микроскопа за отдельными изолированными гиганскими молекулами ДНК фага T4 в режиме реального времени. Было показано, что в разбавленных водных растворах комплексообразование молекул ДНК с противоположно заряженными амфифильными ионами и поликатионами сопровождается резкой компактизацией отдельных молекул ДНК.

В дальнейшем удалось убедительно показать, что комплексы ДНК–ПАВ хорошо растворяются в неполярных органических растворителях. Было установлено, что в результате переноса таких комплексов в органический растворитель с низкой полярностью включенная в их состав ДНК в отличие от обычных гибких линейных полиионов приобретает компактную конформацию, сохраняя двухспиральную структуру. Эти исследования, проведенные при непосредственном участии В.А. Кабанова и В.Г. Сергеева, дали ключ к пониманию процесса компактизации ДНК, обусловленного двутяжной структурой молекул и не связанного со структурой и свойствами взаимодействующих с ней компонентов [53, 54]. Полученные результаты легли в основу новых подходов к сборке необычных амфифильных комплексных структур в малополярных органических средах [55]. Так, используя способность комплексов ДНК–ПАВ растворяться в малополярных органических растворителях, оказалось

возможным синтезировать электропроводящий интерполиэлектролитный комплекс полианилин–ДНК.

В последние годы повышенное внимание ученых всего мира уделяется синтезу макромолекул сложной архитектуры. Здесь и полимерные (полиэлектролитные) звезды, и макромолекулярные щетки, и, конечно, амфифильные блок-сополимеры, в частности двухблочные. Интерес к таким структурам связан с их ярко выраженной способностью к самоорганизации, в частности, к формированию в водных средах сложных мицеллярных структур, включающих неполярное ядро и гидрофильную корону, образованную полярными (водорастворимыми) блоками. Такие мицеллы могут служить в качестве строительных блоков для более сложных макромолекулярных систем, например, образовывать комплексы с противоположно заряженными полиионами различной природы. Развиваются также новые подходы к реализации процессов самосборки амфифильных комплексных структур из блок-сополимеров с использованием органических сред [56].

Сегодня мы, по-видимому, находимся в начале пути по исследованию процессов самоорганизации с участием синтетических и природных полиэлектролитов и амфифильных молекул как в водных, так и в малополярных средах, приводящих к образованию полимерных материалов, которые обладают свойствами металлов: электропроводностью и магнетизмом. В дальнейшем можно рассчитывать на создание современных функциональных устройств и технологии для диагностических систем, сенсоров, химических клапанов, изделий для микро- и наноэлектроники и т.д. Уже сегодня ясно, что биология и медицина в высшей степени заинтересованы в широком использовании процессов интерполимерной самосборки для развития принципиально новых направлений, в первую очередь наномедицины.

БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Насущные проблемы медицины и развитие химии высокомолекулярных соединений привели к возникновению в конце 50-х годов XX века новой области науки – химии биомедицинских полимеров [57]. С момента возникновения этой области в ней сформировалось два направления. Первое связано с созданием полимерных биоматериалов,

используемых прежде всего в хирургии в качестве имплантантов для замены и выполнения функций частично или полностью утраченного органа, а также с изучением взаимодействия таких материалов с тканями и жидкостями организма.

Второе направление связано с синтезом и изучением биологически активных полимерных систем, проявляющих лекарственные функции и биологическую активность. С целью координации работ в СССР в этой области и использования их в практическом здравоохранении в 1968 г. по инициативе В.А. Каргина при Государственном комитете по науке и технике был создан Научный Совет по синтетическим полимерам медицинского назначения, председателем которого с 1974 г. стал Н.А. Платэ. Большой толчок развитию исследований по полимерным биоматериалам дала программа по созданию искусственного сердца (академик В.И. Шумаков). В ходе ее выполнения на основе природных и синтетических полимеров было организовано производство разнообразных одно- и многослойных пленочных и тканых перевязочных материалов, модифицированных различными лекарственными веществами. Были созданы хирургические медицинские клеи на основе полиуретанов и цианакрилатов для склеивания костных и мягких тканей, быстротвердевающие полимеры для стоматологии, гемосорбенты и энтеросорбенты для удаления токсичных веществ из организма, а также полимерные иммунореагенты, диагностические тест-системы и биочипы для выявления патогенов и биологического контроля. Важную роль в технологиях, связанных с жизнедеятельностью человека, играют полимерные материалы для мембранных и сорбционных методов выделения и очистки биологически активных веществ и продуктов биотехнологического производства (антибиотиков, гормонов, ферментов и т.п.), используемых в медицинских целях.

Особо интересно создание гибридных материалов, представляющих собой биодеградируемую биосовместимую полимерную матрицу, на которой растут клетки поврежденного органа или ткани. В качестве полимерных матриц используются синтетические (полилактид, полигликолид) и природные полимеры (хитин, коллаген). Успешная реализация этих работ позволит решить проблемы трансплантологии, связанные с

поиском подходящих для большого донорских органов и уменьшением вероятности их отторжения.

Исследования по созданию полимерных лекарственных веществ стали развиваться в нашей стране в конце 50-х годов XX века. Родоначальником данного направления был С.Н. Ушаков, использовавший синтетические водорастворимые полимеры (поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и их сополимеры) в качестве модификаторов лекарственных веществ с целью увеличения продолжительности их циркулирования в кровяном русле. З.А. Роговин начал применять в качестве полимеров-носителей водорастворимые полисахариды.

К середине 70-х годов определились такие направления исследований:

– модификация известных лекарственных веществ синтетическими и природными полимерами с целью улучшения их терапевтических свойств, целевого транспорта и т.п.;

– создание новых лекарственных форм известных лекарственных веществ на основе полимеров для контролируемого поступления лекарственного вещества в организм;

– синтез функциональных полимеров, обладающих собственной биологической активностью;

– создание на основе водорастворимых полимеров синтетических вакцин, антигенов и адъювантов;

– разработка полимеров для получения плазмо- и кровезаменителей с улучшенными гемодинамическими свойствами, в том числе обладающих газотранспортными функциями.

Наиболее широко велись исследования по модификации полимерами различных классов лекарственных веществ: противотуберкулезных (С.Н. Ушаков, В.А. Кропачев) [58], антибиотиков (А.Д. Вирник, Б.В. Москвичев, Е.Ф. Панарин, М.В. Соловский), тромболитиков (А.В. Березин), пептидных гормонов (Н.А. Платэ, Г.В. Самсонов, Г.П. Власов, Л.И. Валуев и другие [59]), антисептиков иодофоров (С.Н. Ушаков, В.О. Мохнач) – препараты иодопирон, иодиол и другие, анестетиков (Н.А. Кашнина, Ю.Э. Кириш) – препараты целновокаин, морфолонг, различных противоопухолевых препаратов и т.д. С использованием

гидрофильных полимеров были созданы пленочные формы (асеплен, асеплен-К и другие) лекарственных веществ, обладающие полифункциональной биологической активностью (В.Я. Богомольный), трансдермальные терапевтические системы (А.Е. Васильев, М.М. Фельдштейн) [60]. Широко проводились исследования по присоединению антимикробных и противогрибковых препаратов к волокнистым материалам на основе синтетических материалов (Л.А. Вольф) и природных полимеров (З.А. Роговин, А.Д. Вирник, Х.У. Усманов и другие).

Большое значение имеют работы по созданию систем целевого транспорта, в которых полимер выполняет функции носителя различных объектов, например антител. Н.А. Платэ и Л.И. Валуев предложили для направленного транспорта использовать термочувствительные полимеры с НКТС [61]. Большой интерес представляют полимеры, способные связываться со слизистой оболочкой кишечника. На базе таких полимеров был создан полимерный пероральный препарат длительного действия “Рансулин” (Н.А. Платэ и Л.И. Валуев), а также противоопухолевый препарат пролонгированного действия “Поглюкар” (Е.Ф. Панарин, Г.Б. Плисс) для профилактики и лечения опухолей мочевого пузыря.

В последнее время как за рубежом, так и в России широко ведутся исследования по доставке ДНК в клетки с помощью поликатионов различного химического строения и архитектуры (В.А. Кабанов, Г.П. Власов, Е.Ф. Панарин). Оптимизация химического строения и ММ полимеров, образующих комплексы с ДНК и защищающих ее от внешних воздействий, позволит осуществлять целевой транспорт генетического материала в клетки мишени для решения задач генотерапии и генной инженерии.

Исследование биологических свойств полимеров-носителей привело к обнаружению и некоторых функциональных полимеров с собственной биологической активностью – противоопухолевой и интерфероногенной (Б.А. Кренцель, Л.Л. Стоцкая), мембраноактивной и антимикробной, противовирусной, антигипоксической, иммуностимулирующей и т.д. (Е.Ф. Панарин, В.В. Копейкин), что открыло перспективу создания собственно полимерных препаратов, а также препаратов с полифункциональной биологиче-

ской активностью путем включения в структуру биологически активного полимера-носителя целевого биологически активного вещества.

В 80-х годах XX века в разных научных центрах страны интенсивно велись работы по модификации водорастворимых полимеров различными гаптенами, антигенами, иммуногенами с целью создания высокоспецифичных вакцин для профилактики бактериальных и вирусных инфекций и в диагностических целях. В результате этих исследований была создана антигриппозная вакцина “Гриппол” (В.А. Кабанов, Р.В. Петров, А.В. Некрасов и другие).

В связи с дефицитом донорской крови и ограниченным сроком ее хранения всегда остро стояла проблема кровезаменителей и плазмозамещающих препаратов. Особенно сложной была задача по разработке кровезаменителя, выполняющего газотранспортную и гемодинамическую функции. Работы велись в двух направлениях: первое – создание моделей эритроцита в виде микрочастиц с использованием сетчатых полимеров (Г.В. Самсонов), второе – сшивка молекул гемоглобина (Н.П. Кузнецова) с образованием наноразмерных частиц, способных проникать во все капилляры. В итоге многолетних исследований получены плазмозаменители “Поливинол” на основе ПВС (В.Я. Сорокин) и “Полиоксидин” на основе ПЭГ (Н.М. Геллер, В.А. Кропачев), а также кровезаменитель “Геленпол” с функцией переноса кислорода (Н.П. Кузнецова, Е.Ф. Панарин и другие).

В конце 70-х – начале 80-х годов Е.Ф. Панариным была начата разработка полимерных лекарств на основе наночастиц биогенных элементов и наноструктурированных полимерных систем. Один из подходов основан на использовании комплексообразования или ковалентного связывания дифильных ионов ПАВ с водорастворимым полимером. Были созданы системы с размером частиц 30–60 нм и разработан антисептик “Катапол” (Е.Ф. Панарин, М.В. Соловский) с широким спектром действия в отношении бактерий и вирусов и стимулятор роста сельскохозяйственных животных “Доксан М” (Е.Ф. Панарин, В.В. Копейкин) [62]. В последнем случае наноструктурирование системы привело к появлению новых видов биологической активности, отличных от активности исходных веществ. Другой подход состоял в получении наночастиц биоген-

ных элементов серебра, селена (Е.Ф. Панарин, В.В. Копейкин) [63], меди (И.М. Паписов) [64] путем восстановления их ионов в присутствии водорастворимых полимеров. Таким образом был создан препарат “Повиаргол”, выпускаемый в опытно-промышленном масштабе. В настоящее время синтезированы наноконпозиты серебра, меди, никеля, кобальта с целлюлозными материалами. Исследование наноструктурированных полимерных систем открывает новые перспективы для поиска эффективных лекарственных средств и катализаторов химических реакций.

БЕЛКИ

Физика белка возникла на стыке физики, молекулярной биологии и химии в 1960-е годы, когда опыты Анфинсен [65] и Меририлд [66] с сотр. принципиально отделили физический процесс (спонтанную самоорганизацию, или “сворачивание”, белка) от биохимического синтеза белковой цепи. Физика белка появилась в попытке сначала поставить, а потом и решить следующие фундаментальные вопросы: как белковая цепь находит свою уникальную “рабочую” архитектуру; какие пространственные структуры присущи белкам; как предсказать пространственное строение белка, зная лишь химическую структуру его гена; как “работают” белки.

За сорок лет своего существования физика белка не только наметила ответы на эти вопросы, но и поставила ряд новых. Она также внесла весомый вклад в другие науки (биохимию, биофизику, наноматериаловедение, вычислительную математику, молекулярную биологию, энзимологию и фармакологию), способствовала появлению новых научных направлений (белковой инженерии, биоинформатики, протеомики, нанотехнологии), новых методов конструирования лекарств и т.д.

Российская школа физики белка основана О.Б. Птицыным, одним из организаторов Института белка АН СССР. К середине 60-х годов он успел (вместе со своим учителем М.В. Волькенштейном и Т.М. Бирштейн) заложить основы современной теоретической физики полимеров [67], послужившей фундаментом физики белка, этого сложнейшего “живого” полимера. Важнейший вклад в рождение физики белка внес и П.Л. Привалов. Он доказал, что плавление белков, несмотря на всю их сложность и неоднород-

ность, сходно с плавлением простых кристаллов [68].

В 80-е годы XX века появились автоматизированные методы определения аминокислотных и кодирующих их нуклеотидных последовательностей ДНК. Накопленная информация пополняла быстро растущие банки компьютерных данных по структурам биологических макромолекул; потребность в эффективном использовании этой огромной массы данных привела к появлению новой области науки – биоинформатики.

Выяснилось, что белки, совсем разные и по биохимической функции, и по аминокислотной последовательности, часто имеют близкие пространственные структуры, а сходная работа совершается порой белками с совсем разной архитектурой. Из этого было сделано два важных вывода: 1) функция белка обычно определяется не всей его архитектурой, а устройством небольшого фрагмента – активного центра; дело остальной части белка – быть для этого функционального участка надежным, твердым фундаментом; 2) набор типичных белковых архитектур ограничен, причем физическими причинами, поскольку наиболее “обычными” для белков оказываются те конфигурации, которые не имеют “структурных дефектов”, делающих их нестабильными для всех аминокислотных последовательностей, кроме крайне малого числа очень точно к ним “подогнанных” [69, 70]. В результате в физике белка возникло представление о физическом отборе белковых структур и была построена современная, так называемая рациональная их классификация, напоминающая таблицу Менделеева тем, что она способна успешно предсказывать еще не обнаруженные в природе белковые архитектуры.

Однако, несмотря на некоторые успехи, предсказать пространственное строение каждого конкретного белка, зная лишь его аминокислотную последовательность, не удалось. Также все еще оставался открытым и вопрос о том, как белковая цепь ухитряется найти свою уникальную пространственную структуру среди массы других возможных вариантов. В попытке проследить пути самоорганизации белков велся интенсивный поиск промежуточных состояний (“интермедиа-тов”), возникающих по ходу самоорганизации белков. Важнейшим научным событием стало открытие нового физического состояния белковой

цепи, ныне известного как “расплавленная глобула”. Выведенная О.Б. Птицыным “на кончике пера” еще в 1973 г. [71], расплавленная глобула в начале 80-х годов была экспериментально обнаружена [72] в Лаборатории физики белка в Институте белка АН СССР, а затем и в других, рассеянных по всему миру лабораториях: расплавленная глобула оказалась типичным промежуточным состоянием при самоорганизации большинства белков [73]. Необычные физические свойства этого “флуктуирующего компактного состояния белковой цепи без уникальной пространственной структуры” были объяснены Е.И. Шахновичем и А.В. Финкельштейном [74]. Затем появились свидетельства об участии расплавленной глобулы в ряде важных биологических процессов, а потом и в некоторых генетических заболеваниях, при которых имеющий мутацию белок, пытаясь свернуться, “застревает” в состоянии расплавленной глобулы и никак не может обрести свою рабочую, “нативную” структуру.

Фундамент наиболее значительных работ настоящего времени был заложен в 90-е годы, в ходе исследований сравнительно небольших белков, представляющих собой одну глобулу-“домен” из 50–200 аминокислот. Именно тогда сформировалась концепция “энергетической щели”, отделяющей единственную “правильную” стабильную укладку белковой цепи от миллиардов “неправильных”, которая и придает структуре белковой молекулы характеристики, нужные для ее эффективной биохимической работы: уникальность, устойчивость и твердость одновременно. Тогда же из компьютерных экспериментов Е.И. Шахновича и из развитой А.В. Финкельштейном общей физической теории сворачивания белков стало ясно, что повышенная стабильность структуры белка сама по себе, автоматически, обеспечивает его быструю и безошибочную самоорганизацию [75, 76]. Одновременно на стыке теории и основанного на белковой инженерии эксперимента была сформирована концепция “ядра сворачивания” белка. “Ядро” напоминает зародыш кристаллизации – это та часть пространственной структуры белка, после флуктуационного образования которой дальнейшая самоорганизация белка уже идет быстро, практически без перебора вариантов. На прочной основе данных концепций ныне строятся теории, позволяющие предсказывать скорость сворачивания бел-

ков, очерчивать ядра сворачивания в их пространственных структурах и т.д.

Получены первые результаты в области практического конструирования белков, в том числе в работах российских ученых. Так, сконструированный А.В. Финкельштейном в сотрудничестве с М.П. Кирпичниковым и Д.А. Долгих “искусственный” белок “альбеферон” [77, 78] активирует реакцию бласт-трансформации тимоцитов и обладает антивирусной активностью.

Расшифровка пространственных структур быстро автоматизируется, но все же научное сообщество пока больше доверяет не автоматической классификации, а той, что делает А.Г. Мурзин, ученик О.Б. Птицына и А.В. Финкельштейна, работающий в эпицентре структурной биологии в Кембридже. Он – единственный в мире – держит в своей голове все (десятки тысяч!) расшифрованные белковые структуры; это позволило ему создать и, постоянно обновляя, поддерживать знаменитый классификатор белковых структур SCOP (Structural Classification of Proteins) [79].

Параллельно развивается протеомика – наука о взаимодействии белков в клетке во время ее жизненного цикла. В частности, накапливаются данные об образовании “неправильных” белковых структур, приводящих к разным болезням [80–82]. Среди них прионные болезни, такие как “бешенство коров” и старческий маразм (болезнь Альцгеймера), убивающие медленно, но верно. Такие болезни связаны с процессом появления в клетке амилоидов – фибрилл из “неправильно свернутых” белковых молекул. Эти губительные для клетки белковые образования заразны – они втягивают в себя не только “неправильные”, мутантные, но и “здоровые” белки, перехватывая их сворачивание на стадии расплавленной глобулы и перестраивая их по-своему. Физические основы этих явлений уже просматриваются, но они еще до конца не поняты.

Сегодня физика небольших, “однодоменных”, растворимых в воде белков близится к завершению [83]. Зарождается физика крупных белковых молекул, их комплексов и комплексов белков с другими макромолекулами (амилоидов, вирусов и т.д.). Видимо, она и будет более всего актуальна в ближайшие 20 лет. Скорость развития белковой инженерии, особенно дизайна новых белков и ле-

карств и бионанотехнологии вообще, прямо зависит от того, сможет ли исследование физики молекулярных взаимодействий обеспечить их надежными теоретическими расчетами силовых полей для оценки стабильности разнообразных белковых структур и комплексов. Если сможет, то инженерия и дизайн будут развиваться большими шагами и начнут производить высокоэффективные молекулы для самых разных прикладных целей.

РАСПЛАВЫ И СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Первые экспериментальные работы в области реологии растворов и затем расплавов полимеров были выполнены в СССР в самом конце 50 – начале 60-х годов независимо Г.В. Виноградовым, П.А. Ребиндером, А.А. Трапезниковым и их учениками. В то же время в Казанском государственном университете под руководством А.И. Маклакова были начаты всесторонние экспериментальные исследования методами импульсной ЯМР-спектроскопии различных физико-химических явлений в полимерных системах: пластификации, кристаллизации, молекулярных движений в термостойких полимерах [84–86]. В конце 70-х годов В.Д. Скирда сконструировал оригинальный импульсный диффузомер, разрешающая способность которого до сих пор остается рекордной. Это позволило экспериментально установить универсальные концентрационные и молекулярно-массовые зависимости коэффициентов самодиффузии в расплавах и растворах гибкоцепных линейных полимеров, а также нахождение аналогичных закономерностей для белков и дендримеров в широком диапазоне концентраций и молекулярных масс. Были получены экспериментальные данные о подвижности участков полимерных цепей на масштабах, сравнимых с размером макромолекул, а также в трехмерных сетках (гелях) [87, 88].

Развитие реологии полимерных материалов (растворов и расплавов) получило огромный толчок в связи с созданием Г.В. Виноградовым в 1962 г. первой в СССР лаборатории реологии полимеров в Институте нефтехимического синтеза АН СССР. В этой лаборатории получила образование и начинала исследования в области реологии большая группа будущих докторов наук (А.И. Леонов, А.Я. Малкин, Ю.Я. Подольский, Ю.Г. Яновский, В.Г. Куличихин, М.Л. Фридман,

А.Н. Прокунин, В.Ф. Шумский, В.С. Волков) и многочисленные кандидаты наук. Результаты работ школы Г.В. Виноградова по реологии полимеров обобщены в монографии [89].

Кроме Москвы работы в области реологии полимеров успешно развивались в Санкт-Петербурге (С.Я. Френкель), Свердловске (А.А. Тагер), Риге (Л.А. Файтельсон), Киеве и в других научных центрах.

Основные отечественные достижения мирового уровня в области реологии полимеров, начиная с 60-х годов XX века – это открытие принципа подобия неньютоновских свойств полимерных систем; формулировка универсального критерия неустойчивости при течении вязкоупругих жидкостей (впоследствии названного критерием Вайссенберга); открытие явления перехода из текучего в вынужденное высокоэластическое состояние при высоких скоростях деформации (эффект “срыва”) [90]; установление основных закономерностей одноосного растяжения расплавов полимеров; открытие эффекта реологического перехода – экстремального изменения вязкости при образовании ЖК-состояния [91]; обнаружение фазовых переходов, обусловленных как растяжением [92], так и сдвигом [93] многокомпонентных полимерных систем; оригинальные исследования анизотропии вязкости и вязкоупругости полимеров при течении.

В настоящее время работы в области реологии полимеров продолжают в лаборатории реологии полимеров ИНХС РАН, возглавляемой В.Г. Куличихиным, ряде других академических институтов (Институт физической химии и электрохимии, ИХФ, ИВС), а также университетах Москвы, Екатеринбурга и других городов). Проводятся исследования в области реологии композиций, содержащих наноразмерные компоненты, изучаются электро(магнито-)реологические эффекты с использованием наноструктур. В связи с расширением применения наноматериалов в различных областях техники основной интерес в ближайшем будущем будет связан с исследованием взаимосвязи их реологических свойств со структурой как основы технологии получения конечных изделий. Актуальной представляется разработка математических методов моделирования свойств таких материалов.

Особое и важное место при создании новых полимерных материалов занимают смеси полимеров, так как большинство полимеров несовместимы друг с другом. Принудительное смешение приводит к образованию термодинамически неустойчивой дисперсии полимера в полимере. Г.Л. Слонимский [94] экспериментально показал, что при смешении неполярных полимеров образование термодинамически неустойчивых смесей полимеров является скорее правилом, чем исключением. В результате широкое применение смесей полимеров началось лишь в 70-е годы.

Однако Б.А. Догадкиным с сотрудниками [95] в 1958 г. был обнаружен эффект так называемого “взаимоусиления полимеров” в виде значительного повышения динамической выносливости смеси каучуков по сравнению с индивидуальными компонентами. Следовательно, преимущества смесей полимеров могут возникать не вопреки их микро неоднородности, а благодаря ей. Это сделало не столь перспективным поиск “совместимых” пар полимеров.

В работе [95] было также установлено, что привитые и блок-сополимеры повышают прочность связи (адгезию) на границе раздела несовместимых полимеров. Ограниченные возможности синтеза указанных сополимеров в то время не позволили широко подтвердить эффект на разных полимерных парах. Сегодня так называемые “межфазные добавки” (компатибилизаторы) получили повсеместное распространение, обеспечив создание высокодисперсных полимерных сплавов.

Среди достижений отечественных ученых можно выделить установление механизма диспергирования полимера в полимере в процессе смешения с использованием теории устойчивости жидкого цилиндра. Оказалось, что минимальный размер частиц в процессе смешения достигается при равном соотношении вязкости фазы и матрицы, что совпадает с минимумом длины стоячей волны в жидком цилиндре [96]. Это легло в основу проектирования промышленных технологий. В.Н. Кулезневым и Ю.П. Мирошниковым [97] были проведены первые работы по систематическому изучению тройных смесей полимеров. Для ряда систем было обнаружено повышение растворимости полимера в другом полимере при добавлении третьего. Сформулированы общие за-

кономерности формирования комплекса механических свойств тройных смесях по сравнению с бинарными.

Основой ранних работ по смесям полимеров было применение различных методов (механических, релаксационных, термохимических, сорбционных, рентгеновского микроанализа, электронной микроскопии, фотоэлектронной спектроскопии) главным образом для изучения фазовой структуры конкретных полимерных композиций, полученных в тех или иных условиях. Для оценки совместимости полимерных пар, помимо измерений термодинамических потенциалов смешения [98, 99], часто использовались косвенные данные (например, отклонение плотности, прочности, температуры стеклования реальных смесей от аддитивных значений указанных параметров [100–102]). Попытки осмыслить и обобщить накопившейся экспериментальный материал предпринимались неоднократно [100–107]. Постепенно стала очевидной необходимость количественного исследования связи параметров фазовой структуры смеси полимеров с ее свойствами, закономерностей ее релаксационных и диффузионных процессов.

В настоящее время наибольшее внимание уделяется построению диаграмм фазового состояния в широком диапазоне температур, составов, ММ компонентов. Ю.С. Липатов [101] и А.Е. Чалых [106] с сотрудниками показали, что интерпретация пограничных кривых на диаграммах фазового состояния играет важнейшую роль для понимания процесса смешения полимеров в растворах и расплавах.

Так, увеличение ММ одного из компонентов в системах с ВКТР, как правило, приводит к росту критической температуры, смещению положения критической точки в среднюю область составов и расширению области двухфазности. Для систем с НКТР эти закономерности несколько иные – с повышением ММ критическая температура уменьшается, а область двухфазности расширяется. Для смесей статистических сополимеров с гомополимерами изменение параметров диаграмм состояния с изменением состава сополимера подчиняется единому правилу: чем ближе состав сополимера к составу гомополимера, тем ниже критическая температура смешения (для систем с ВКТР) и меньше область гетерогенного со-

стояния. Наиболее ярко эта тенденция проявляется при построении изотермических сечений бинарных кривых [108].

При формировании в одном из компонентов сетки пространственных связей область двухфазного состояния увеличивается, ветвь бинарности, соответствующая растворимости золь-фракции, смещается к оси линейного гомополимера и при высоких степенях конверсии вырождается. При этом ВКТР, как правило, оказывается в области термодеструкции компонентов [109].

Поскольку разнообразие в фазовом поведении смесей полимеров является скорее правилом, чем исключением, возникает вопрос – возможно ли в данном случае получение сбалансированной общей картины фазовых равновесий в рамках существующих физико-химических представлений, и какие методические требования и(или) условия необходимо ввести дополнительно, чтобы разделить равновесную и неравновесную информацию о составах сосуществующих фаз. Ответ может быть получен в результате детального исследования неравновесных и метастабильных состояний смесей полимеров [108].

Важным аспектом является также изучение особенностей формирования межфазных слоев на границе раздела полимер–полимер. В.Н. Кулезнев [100] разработал концепцию сегментальной растворимости на границе контакта полимеров, опирающуюся на дуализм молекулярной структуры полимеров, состоящей из элементов двух типов – макромолекул и их сегментов: “...большинство полимеров оказываются несовместимыми относительно макромолекул, при наличии совместимости (взаимной растворимости) их сегментов” [110]. Теория, сформулированная с учетом малого межфазного натяжения на границе полимер–полимер и резкого увеличения взаимной растворимости полимеров при уменьшении ММ ниже 10^4 , впоследствии получила количественную трактовку в работах Е. Гельфанда с сотрудниками [111]. Ограниченная взаимная растворимость полимеров предполагает возможность ее реализации в межфазном слое в результате взаимодиффузии макромолекул, что делает структуру межфазного слоя сложной, зависящей от предыстории формирования полимер–полимерного контакта [106, 108].

Наличие протяженных, значительных по объему слоев сегментальной растворимости обеспечивает высокую стабильность полимер-полимерной эмульсии. Это особенно ярко проявляется в метастабильной области фазовой диаграммы, в которой могут возникать стабильные, высокодисперсные критические эмульсии с размером частиц в пределах 100 нм. Данное обстоятельство обеспечивает значительную протяженность интервала составов между бинодалью и спинодалью фазовой диаграммы смесей полимеров в отличие от низкомолекулярных систем. В этой области был обнаружен эффект сильного (в 2–10 раз) падения вязкости системы даже при добавлении более вязкого полимера [112, 113] или малых количеств некоторых олигомерных добавок [114].

Образование частиц новой фазы при расслаивании смесей полимеров в растворе или расплаве является следствием увеличения степени ассоциации макромолекул каждого полимера (“гетерофазные флуктуации” по Я.И. Френкелю). В потоке такие ассоциаты могут либо распадаться, что увеличивает однофазную область составов [115], либо, наоборот, увеличиваться в результате дополнительной укладки макромолекул и развития ассоциации. Состояние проблемы фазовых переходов в полимерных системах при наложении деформации обсуждается в монографии [107].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
2. *Фрисман Э.В., Ан Бао Чжуб* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1564.
3. *Фрисман Э.В., Андрейченко В.Я.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1559.
4. *Сюй Мао, Фрисман Э.В.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 12. С. 1839.
5. *Фрисман Э.В., Яновская Н.К., Будтов В.П.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 560.
6. *Фрисман Э.В., Воробьев В.И., Шагина Л.В., Яновская Н.К.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 5. С. 762.
7. *Фрисман Э.В., Воробьев В.И., Шагина Л.В.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 5. С. 884.
8. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
9. *Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Погодина Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2141.
10. *Цветков Н.В., Филиппов С.К., Кудрявцева Т.М., Иванова В.О., Шифрина З.Б., Аверина М.С., Фирсова Н.В., Русанов А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 692.
11. *Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1158.
12. *Лезов А.В., Полушина Г.Е., Ковшик С.А., Михайлова М.Е., Семенихина Т.Е., Ковшик А.П., Рюмцев Е.И.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1115.
13. *Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Билибин А.Ю., Цветков Н.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1516.
14. *Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Мухина И.В., Гирбасова Н.В., Егорова Г.Г., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 815.
15. *Власов Г.П., Тарасенко И.И., Валуева С.В., Киппер А.И., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., Авдеева Е.В., Воробьев В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 731.
16. *Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2157.
17. *Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Филиппов А.П., Шумилкина Н.А., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1655.
18. *Бирштейн Т.М., Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Птицын О.Б., Шевелева Т.В.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 2. С. 372.
19. *Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 586.
20. *Ануфриева Е.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Паутов В.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2740.
21. *Ануфриева Е.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Паутов В.Д., Шелехов Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2488.
22. *Ануфриева Е.В., Паутов В.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 41.

23. Ануфриева Е.В., Черкасская О.В., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Луцник В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 67.
24. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Громова Р.А., Луцник В.Б., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 994.
25. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В., Луцник В.Б., Громова Р.А., Паутов В.Д., Кири Ю.Э., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1837.
26. Бакеев Н.Ф., Каргин В.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1964. С. 9.
27. Бакеев Н.Ф., Пшежецкий В.С., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 12. С. 1812.
28. Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 5. С. 327.
29. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 772.
30. Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 11. С. 826.
31. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973.
32. Харенко О.А., Харенко А.В., Калюжная Р.И., Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
33. Изумрудов В.А., Касаикин В.А., Ермакова Л.Н., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 400.
34. Харенко О.А., Харенко А.В., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2726.
35. Рогачева В.Б., Рыжиков С.В., Щорс Т.В., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 24. № 11. С. 2417.
36. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
37. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 759.
38. Гуляева Ж.Г., Зансохова М.Ф., Разводовский Е.Ф., Ефимов В.С., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1238.
39. Ибрагимова З.Х., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1640.
40. Крамаренко Е.Ю., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1216.
41. Антипина А.Д., Барановский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 329.
42. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 229.
43. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 241.
44. Дубровский С.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1709.
45. Буянов А.Г., Ревельская Л.Г., Петропавловский Г.А. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 8. С. 1854.
46. Dubrovskii S.A., Rakova G.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7478.
47. Дубровский С.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 5. С. 1163.
48. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
49. Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 816.
50. Дубровский С.А., Харитонов Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1505.
51. Лагутина М.А., Ракова Г.В., Ярыгина Н.В., Дубровский С.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1295.
52. Бакеев К.Н., Чугунов С.А., Ларина Г.А., Макнайт В.Дж., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 247.
53. Сергеев В.Г., Пышкина О.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 17.
54. Сергеев В.Г., Пышкина О.А., Зинченко А.А., Зезин С.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 814.
55. Сергеев В.Г., Локшин Н.А., Голубев В.Б., Зезин А.Б., Левон К., Кабанов В.А. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. С. 66.
56. Pergushev D.V., Remizova E.V., Feldthusen J., Zezin A.B., Miller A.H.E., Kabanov V.A. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 8093.

57. *Каргин В.А., Платэ Н.А.* // Вестн. АН СССР. 1969. № 6. С. 74.
58. *Ушаков С.Н., Кропачев В.А., Трухманов Л.Б., Маркелова Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2023.
59. *Самсонов Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 723.
60. *Платэ Н.А., Васильев А.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 675.
61. *Валуев И.Л., Талызенков Ю.А., Обыденнова И.В., Валуев Л.И., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 6. С. 1131.
62. *Панарин Е.Ф., Копейкин В.В.* // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 12. С. 2340.
63. *Копейкин В.В., Панарин Е.Ф.* // Докл. РАН. 2001. Т. 380. № 4. С. 497.
64. *Литманович О.Е., Паписов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 44. № 11. С. 1824.
65. *Anfinsen C.B., Haber E., Sela M., White F.H.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1961. V. 47. P. 1309.
66. *Gutte B., Merrifield R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 501.
67. *Бирштейн Т.М., Птицын О.Б.* Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
68. *Privalov P.L., Khechinashvili N.N.* // J. Mol. Biol. 1974. V. 86. P. 665.
69. *Finkelstein A.V., Ptitsyn O.B.* // Progr. Biophys. Mol. Biol. 1987. V. 50. P. 171.
70. *Finkelstein A.V., Badretdinov A.Ya., Gutin A.M.* // Proteins. 1995. V. 23. P. 142.
71. *Птицын О.Б.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. С. 1213.
72. *Dolgikh D.A., Gilmanshin R.I., Brazhnikov V.E., Bychkova V.E., Semisotnov G.V., Venyaminov S.Yu., Ptitsyn O.B.* // FEBS Lett. 1981. V. 36. P. 311.
73. *Ptitsyn O.B.* // Adv. Prot. Chem. 1995. V. 47. P. 83.
74. *Shakhnovich E.I., Finkelstein A.V.* // Biopolymers. 1989. V. 28. P. 1667.
75. *Šali A., Shakhnovich E.I., Karplus M.* // J. Mol. Biol. 1994. V. 235. P. 1614.
76. *Finkelstein A.V., Badretdinov A.Ya.* // Fold. Des. 1997. P. 115.
77. *Fedorov A.N., Dolgikh D.A., Chemeris V.V., Chernov B.K., Finkelstein A.V., Schulga A.A., Alakhov Yu.B., Kirpichnikov M.P., Ptitsyn O.B.* // J. Mol. Biol. 1992. V. 225. P. 927.
78. *Афасижева И.Ю., Долгих Д.А., Абдуллаев З.Х., Латыпов Р.Ф., Тиктопуло Е.И., Уверский В.Н., Птицын О.Б., Кирпичников М.П.* // Биофизика. 1998. Т. 32. С. 384.
79. *Murzin A.G., Brenner S.E., Hubbard T., Chothia C.* // J. Mol. Biol. 1995. V. 247. P. 536.
80. *Bychkova V.E., Ptitsyn O.B.* // FEBS Lett. 1995. V. 359. P. 6.
81. *Prusiner S.B.* // N. Engl. J. Med. 2001. V. 344. P. 1516.
82. *Dobson C.M.* // Trans. Roy Soc. London. B. 2001. V. 356. P. 133.
83. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* Физика белка. М.: Книжный дом Университет, 2005.
84. *Пименов Г.Г., Маклаков А.И., Гейдерих М.А., Давыдов Б.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 7. С. 535.
85. *Пименов Г.Г., Стежко А.Г., Азанчеев Н.М., Скирда В.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 3. С. 180.
86. *Двояшкин Н.К., Маклаков А.И., Смирнов В.С.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2702.
87. *Пестряев Е.М., Скирда В.Д., Маклаков А.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 3.
88. *Скирда В.Д., Сундуков В.И., Маклаков А.И., Васильев Г.И.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1063.
89. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
90. *Виноградов Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 294.
91. *Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П., Королькова О.Н., Калмыкова В.Д., Волохина А.В., Семенов О.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 169.
92. *Френкель С.Я., Баранов В.Г., Бельникевич Н.Г., Панов Ю.Н.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 10. С. 1917.
93. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Кожина В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1403.
94. *Слонимский Г.Л., Струминский Г.В.* // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 9. С. 1941.
95. *Догадкин Б.А., Кулезнев В.Н., Тарасова З.Н.* // Коллоид. журн. 1958. Т. 20. № 1. С. 43.

96. Кулезнев В.Н., Грачев А.В., Мирошников Ю.П. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 2. С. 249.
97. Мирошников Ю.П., Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 6. С. 884.
98. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
99. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Цилипоткина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1423.
100. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
101. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
102. Межиковский С.М. Физико-химия реакционно-способных олигомеров. М.: Наука, 1998.
103. Шварц А.Г., Динзбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972.
104. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
105. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
106. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
107. Вишневков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
108. Чалых А.Е., Герасимов В.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 63.
109. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтев А.Е., Шапугин А.В., Кудрякова Г.Х., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., Кербер М.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1148.
110. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Догадкин Б.А. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. № 1. С. 170.
111. Helfand E., Tagami Y. // J. Polym. Sci. B. 1971. V. 9. № 10. P. 741.
112. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Крохина Л.С., Буканова Е.Ф. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 4. С. 539.
113. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Клыкова В.Д. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 2. С. 231.
114. Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1564.
115. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 2. С. 245.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

ПОЛИМЕРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Цепные кристаллы и кристаллизация

Основопологающие представления о структуре цепных кристаллов органических полимеров были впервые сформулированы А.И. Китайгородским в трех его классических книгах [1–3]. Было показано, что макромолекулы в кристаллическом и стеклообразном состояниях укладываются по принципу “плотной упаковки”. Оказалось, что “...структуру органического кристалла можно представить плотной упаковкой (выступ к впадине) молекул, окаймленных межмолекулярными радиусами” [1, 2].

Было введено понятие “коэффициента молекулярной упаковки” как характеристики совершенства структуры твердого тела, а также представления о ротационно-кристаллическом состоянии в молекулах цепных парафинов и полимеров [3]. Эти идеи были в дальнейшем обобщены Б. Вундерлих [4]. Идеи о плотной упаковке цепей в органических кристаллах оказались крайне плодотворными. На их основе удалось предсказывать симметрию и структуру полимерных решеток [4, 5].

Следствием плотной упаковки являются большие координационные числа (обычно 12) в органических кристаллах, а также возможность применения схемы атом-атомных потенциалов и анализ структуры и свойств твердых тел на основе “метода инкрементов”, объемов различных химических групп. В работе [6] дана схема таких расчетов (плотности упаковки, температур фазовых и релаксационных переходов) для широкого круга полимерных материалов.

Для описания структуры частично кристаллических полимеров первоначально широко использовали модель бахромчатой мицеллы Германа [7], основанную на данных о размерах мелких кристаллитов, полученных из уширения профиля рентгеновских рефлексов и факте существования аморфных областей большого размера. Полученные таким образом размеры кристаллитов или

мицелл (5–50 нм) оказались значительно меньше длины макромолекул, что привело к идее о прохождении макромолекул без складывания через мицеллы (кристаллиты) и аморфные области.

С. Келлер и Е. Фишер обнаружили складывание макромолекул при кристаллизации полимеров [8, 9]. На основании этих результатов к 1960 г. были сформированы новые представления о кристаллизации цепных структур. Открытие складчатых кристаллов привело к созданию разных моделей кристаллизации, основанных либо на термодинамическом, либо на кинетическом подходах.

Термодинамическая теория кристаллизации получила наиболее полное развитие в работах А. Петерлин, Е. Фишер и Ч. Рейнголд [10]. В этой теории размер полимерного кристалла в направлении цепей определяется условием минимума плотности свободной энергии при данной температуре. Ограничение размера кристалла обусловлено некогерентностью продольных колебаний решетки при превышении критического для данной температуры размера кристалла вдоль оси цепи. Складывание макромолекул в теории постулируется. Из термодинамической теории кристаллизации следовало, что свободная энергия кристалла зависит от его размера. Теория, к сожалению, не объясняет экспериментально наблюдаемое увеличение размера кристалла при изотермической кристаллизации расплава, так называемое “изотермическое утолщение” [11].

Кинетическое рассмотрение кристаллизации развито в работах Дж. Хофман и др. [12–14]. Рост кристалла в этой модели сопровождается образованием поверхностных зародышей, размер которых зависит от переохлаждения системы. Зарождение может возникать на инородной частице (гетерогенное зародышеобразование) или на молекулярном слое, образованном ранее (гомогенное зародышеобразование). Было показано, что скорость роста кристаллов определяется и величиной торцевой поверхностной энергии растущих зародышей кристаллической фазы. Установлено,

что она минимальна для регулярной складчатой поверхности зародыша, в силу чего зародыши растут максимально быстро, что и обуславливает складывание макромолекул.

Термообработка полимерных кристаллов ниже $T_{пл}$ (отжиг) приводит к рекристаллизации, что проявляется в изменении степени кристалличности материала и размеров кристаллов. Рекристаллизация может протекать с частичным [11] или граничным [12–15] плавлением либо без образования расплава в твердой фазе (изотермическое утолщение кристаллов) [11].

Если размер цепных кристаллов становится сопоставимым с длиной вытянутой макромолекулы, то образуются кристаллы с выпрямленными цепями (**КВЦ**). Впервые о получении КВЦ сообщено в работах [16–18]. Позднее было обнаружено, что КВЦ полиэтилена образуются и при отжиге [19, 20]. КВЦ послужили прекрасными модельными объектами для изучения тонких деталей кристаллического состояния полимеров. К концу 80-х годов XX века теория кристаллического состояния линейных полимеров была в основном сформирована. Заметный вклад в становление современных представлений о структуре, механических и термодинамических свойствах полимеров и их растворов внесли советские и российские исследователи [5, 21–23].

В 1974 г. впервые было показано [24], что при деформировании некоторых способных к кристаллизации твердых полимеров в условиях плоской деформации сжатия с боковым стеснением (plane strain compression) возникают необычные структуры, так называемые текстурированные квазимонокристаллы. Эти объекты состоят из вытянутых макромолекул. Их структура близка к монокристаллической. Сейчас получены и охарактеризованы квазимонокристаллы из различных полимеров, из ПЭ и ПА-6 в первую очередь [25]. Цепи в квазимонокристаллах полностью вытянуты, плотно упакованы и хорошо прилегают друг к другу на масштабе образца. Аморфная компонента (хотя ее содержание очень мало), тоже высоко ориентирована [26].

Деформация цепных кристаллов и частично кристаллических полимеров

Исследования деформации твердых полимеров, кристаллов и стекол, привлекают внимание с

начала зарождения полимерной науки. Понимание механизмов пластической деформации этих материалов представляет интерес с технической и фундаментальной точек зрения. Опыт изучения деформации кристаллических металлов показал, что создание новых конструкционных материалов с требуемым современной техникой уровнем свойств возможно лишь на основе знаний о деформационных процессах в них [27, 28]. За последние три десятилетия в области наблюдается значительный прогресс во всех трех линиях ее развития, в изучении стеклообразных и частично кристаллических полимеров, а также цепных кристаллов. К настоящему моменту наибольшие успехи достигнуты в понимании деформационных процессов в складчатых цепных кристаллах [24, 25, 29, 30].

В отечественной литературе в 1950–1980 гг. по деформации полимерных кристаллов выделялись полимерные особенности процесса. Выделяли три из них: разворачивание цепей, плавление–рекристаллизация кристаллитов в частично кристаллических полимерах и роль надмолекулярных структур в деформации [21, 31–34]. Большой вклад внесли работы по низкотемпературной (вплоть до температур жидкого азота) деформации ПП [35]. Новые результаты были получены при изучении перехода в шейку (в высокоориентированное состояние). Сформулирована модель такого перехода [36].

Недавно предложены новые подходы к объяснению автоколебательного режима распространения шейки [37].

Однако в те же годы ряд зарубежных исследователей уделял серьезное внимание деформационным событиям неполимерного типа, а именно, подобно деформационным процессам в низкомолекулярных, прежде всего металлических, и цепных кристаллах. В основе подхода лежала идея о зарождении и движении дислокаций в низкомолекулярных кристаллах и дисклинаций в цепных. В 1974 г. П. Боуден и Р. Ян [24] привели убедительные аргументы в пользу кристаллографического характера пластической деформации в цепных кристаллах. Авторы исчерпывающе обосновали общность зарождения и развития дислокационных процессов в обоих классах материалов. Оказалось, что цепное и складчатое строение макромолекулярных кристаллов не препят-

ствует возникновению и скольжению в них дислокаций по кристаллографическим плоскостям легкого скольжения. Жесткость макромолекул не препятствует деформации по дислокационным механизмам. С этого момента наступил современный этап в развитии физики деформации кристаллических и частично кристаллических полимеров [25, 30]. Дальнейшие исследования показали, что процесс зарождения дислокаций в полимерных системах в большинстве случаев контролирует кинетику пластичности кристаллов. В частично кристаллических полимерах кристаллиты также деформируются по кристаллографическим законам, а мягкая (при нагружении выше T_c) аморфная фаза (например, в ПЭ, ПП) подстраивается к движению дислокаций [24–26, 29, 30]. В 1963–1964 гг. дислокации в полимерных кристаллах были обнаружены прямыми микроскопическими методами [38, 39].

Общий с неполимерными кристаллами характер деформации полимеров не исключает, тем не менее, особенностей процесса, связанных с цепным строением кристаллов. Наиболее важная черта дислокационной пластичности в полимерных кристаллах – это уменьшенное числа доступных систем скольжения по сравнению с нецепными кристаллами. В макромолекулярных кристаллах невозможно скольжение, приводящее к разрывам цепей. Дислокации при своем движении не должны пересекать оси цепей, и поэтому они скользят только по плоскостям, в которых находятся оси цепей. Иными словами, в полимерных кристаллах реально существует только продольное и поперечное скольжение по отношению к осям цепей. Другие плоскости цепного кристалла недоступны для скольжения. Это обуславливает кинематическую дефицитность деформации полимерных решеток. В них существуют лишь три вместо пяти необходимых систем скольжения [25]. Нерастяжимость цепей вдоль их осей усиливает такую дефицитность. Кинематическая дефицитность деформации цепных кристаллов ведет к ограниченной аккомодации деформации, протекающей в разных системах скольжения. Это повышает склонность содержащего полимерные кристаллы материала к разрушению за счет возникновения трещин и кавитаций [30].

Цепное строение кристаллов отчетливо проявляется в экспериментах по деформации и учитывается в современных теориях. Так, специфич-

еский характер зарождения винтовых дислокаций в ПЭ (зарождение дислокаций идет на боковых гранях складчатых кристаллов ПЭ) приводит к зависимости макроскопического предела текучести частично кристаллического образца от толщины кристаллитов [40]. Другое цепное ограничение деформации обусловлено складчатой морфологией полимерных кристаллов. Складки не должны разрываться при макродеформации. Механизм движения дислокаций в складках пока не ясен.

В ламелярных кристаллах реализуются две моды перемещения элементов кристаллитов: тонкое скольжение, в котором каждая цепь сдвигается относительно соседней, и грубое скольжение, когда перемещаются группы цепей в нескольких плоскостях кристаллита [24, 25, 30].

Важную роль в деформации кристаллов играет их морфология. Например, из-за относительно малой толщины кристаллов ПЭ пластические процессы в них становятся неустойчивыми при больших деформациях. Кристаллиты изгибаются и расщепляются на мелкие фрагменты. Завершение фрагментации ведет к полной аморфизации материала. В этот момент процесс полностью утрачивает кристаллографический характер, и разворачивание цепей начинает доминировать.

Для пластичности частично кристаллических полимеров важны особенности деформации аморфной фазы. На деформацию сильно влияет тесная, гораздо более сильная, чем в низкомолекулярных соединениях, связь механического поведения аморфной и кристаллической фаз. Деформация обеих фаз протекает в условиях сильного взаимного стеснения. Это обусловлено существованием в аморфной фазе проходных межкристаллитных цепей. В частично кристаллических полимерах с каучукоподобной аморфной фазой макроскопическая деформация материала начинается именно с последней. Однако ее деформационные возможности быстро исчерпываются за счет сильного натяжения коротких проходных цепей.

Существующие в аморфной фазе молекулярные циклы и зацепления не допускают дальнейшего растяжения цепей и быстро “передают” трансляционные моды деформации кристаллитам. С этого момента и до пластического разрушения кристаллитов кинетикой деформации

управляет кристаллическая фаза. В ПЭ кристаллиты вступают в деформацию при достижении образцом макроскопического предела текучести. Ситуация оказывается более сложной, если аморфная фаза стеклообразна. Обычно деформация в таких системах начинается с аморфного материала частично кристаллического полимера, и лишь на поздних стадиях процесса, заметно превышающих деформацию в пределе текучести материала, в процесс вступают кристаллиты.

Особенностью мягкой аморфной фазы ПЭ является перестройка ее структуры в ходе пластической деформации. Под действием напряжения фаза приобретает близкую к кристаллической структуру, способную пропускать через себя дислокации [26, 41]. Пластическая деформация полимерных кристаллов требует совместного привлечения структурных, механических и калориметрических методов, что усложняет исследования.

В последние годы стало очевидно, что возможности дислокационных подходов к деформации кристаллов себя исчерпали. Необходим переход на новый уровень рассмотрения, в который дислокационные представления входили бы как его составная часть. Такие представления сегодня уже появились [42], однако пока не применялись в деформации цепных кристаллов.

Нелинейные механические явления в твердых полимерах

В конце 1970–1980 гг. стало ясно, что понимание молекулярных механизмов многих различных динамических процессов в твердых полимерах невозможно без привлечения арсенала методов физики нелинейных явлений, физики солитонов в первую очередь. Недавние публикации на эту тему [43] показывают, что новая, синтетическая область “нелинейной науки” содержит в себе много неизвестных ранее возможностей, позволяющих по-новому взглянуть на ряд разделов физики твердых полимеров.

В цепных структурах с высокой анизотропией жесткости использование представлений механики нелинейных процессов более важно, чем для анализа поведения неполимерных структур [44, 45]. В последние годы в российской науке был разработан новый теоретический подход к описанию механизмов молекулярной подвижности в цепях кристаллических и стеклообразных поли-

меров [46]. В его основе лежит понимание того, что для правильного описания динамических процессов в синтетических и биологических макромолекулах на молекулярном уровне необходимо знание спектра их нелинейных возбуждений [47–57]. На основе предложенных теоретических подходов уже получено явное представление топологических солитонов и локализованных нелинейных возбуждений (бризеров) в цепях непрямолинейной конформации. Оказалось, что распространение солитонного возбуждения в макромолекулярных системах имеет двустадийный характер, и даже была предсказана возможность возникновения структур нового типа – “солитонных молекул”, т.е. связанных состояний солитонов. Теория позволила описать распространение солитонных возбуждений в растянутых полимерных цепях.

Для частично кристаллических полимеров разработана молекулярная модель диффузии цепей между кристаллической и аморфной фазами, а также модель топомеханической полимеризации кристаллического диацетиленов. Построена теория топологических солитонов в молекулярных цепях с невырожденным бистабильным потенциалом взаимодействия для описания конформационных переходов в ДНК. Выполнено моделирование локализованных нелинейных возбуждений в неоднородной двойной спирали ДНК и обнаружено, что топологические солитоны и бризеры должны формироваться и распространяться преимущественно вдоль одной цепи двойной спирали. Впервые проведено энергетическое сопоставление возможных механизмов раскрытия двойной спирали ДНК.

Не вызывает сомнения, что применение подходов нелинейной физики приведет к открытию новых явлений и решению задач, остающихся вызовом современной полимерной науке.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ (МЕЗОМОРФНОЕ) СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Область ЖК-полимеров интенсивно развивалась в последние десятилетия. Возможность образования анизотропных ЖК-фаз в растворах полимеров была предсказана в 50-х годах XX века [58], и они были обнаружены экспериментально в растворах полипептидов, полиизоцианитов, эфи-

ров целлюлозы и их производных, макромолекулы которых представляют собой жесткие стержни. В растворах цепи ЖК-полимеров образовывали нематические или холестерические жидкие кристаллы. Изучение таких лиотропных ЖК-систем носило академический характер и никак не предвещало возможности их практического использования.

Ситуация во многом напоминает путь, пройденный в изучении низкомолекулярных жидких кристаллов, которые лишь спустя сто лет с момента их открытия (1888 г.) нашли разнообразное и широкое практическое применение и стали сейчас незаменимыми материалами для электроники и электрооптики, различных систем отображения информации и телекоммуникации, аудио- и видеотехники (ЖК-мониторы, дисплеи микрокалькуляторов, мобильных телефонов и т.п.).

Активное развитие прикладных работ в этой области полимерной науки приходится на 60–70-е годы XX века, когда были получены новые ароматические полиамиды (поли-*n*-бензамид, поли-*n*-фенилентерефталамид), жесткие стержнеобразные макромолекулы которых спонтанно образовывали лиотропные жидкие кристаллы в ряде агрессивных растворителей. На основе указанных полимеров фирмой “DuPont” было создано промышленное производство высокопрочных, высокомодульных волокон Кевлар, а фирма “Акзо” начала производство волокна Таврон. В СССР исследователями из Научно-исследовательского института “Химволокно” (С.П. Папков, В.Г. Куличихин, М.М. Иовлева, Г.И. Кудрявцев, А.В. Волохина и другие) были получены высокомодульные волокна Терлон и Вниивлон при прядении из лиотропных растворов ароматических сополиамидов [59–64].

Важнейшим преимуществом формования высокопрочных волокон из анизотропных ЖК-растворов полимеров оказалась возможность достижения высокой ориентации макромолекул без дополнительной ориентационной вытяжки. Успешное использование лиотропных ЖК-систем для получения суперпрочных высокомодульных арамидных волокон стимулировало поиски термотропных ЖК-полимеров, формование которых можно было бы вести из расплавов без использования растворителей. Такие термотропные системы были получены на основе аро-

матических полиэфигов. Оказался возможным синтез не только волокнообразующих полимеров, но и так называемых самоармирующихся литевых пластиков Vectra (США, “Cellanese Co.”) и Хыдар (США, “Dartco Co.”).

Характерной особенностью макромолекул жесткоцепных полиамидов и полиэфигов является наличие в них нескольких ароматических мезогенных фрагментов, связанных между собой эфирными, амидными или алифатическими группами-развязками различной длины ($n = 2-10$). Эти полимеры были названы LC mesogenic main-chain polymers. Впервые такие термотропные ЖК-полимеры получили итальянские ученые [62]. В СССР пионерами в разработке методов синтеза и изучения термотропных ЖК-сополиэфиров были С.С. Скороходов, С.Я. Френкель, А.Ю. Билибин, Е.В. Ануфриева, Б.З. Волчек и другие [63] (Институт высокомолекулярных соединений РАН).

К сожалению, несмотря на весомый вклад российских ученых, связанный с развитием теории ЖК-упорядочения лиотропных и термотропных полимерных систем (А.Р. Хохлов, А.Н. Семенов, Т.М. Бирштейн и Ю.А. Готтлиб с сотрудниками [64]), а также экспериментальных исследований фазовых равновесий и реологии полимерных ЖК-систем (С.П. Папков, В.Г. Куличихин [59]), промышленное получение ЖК-полимеров в России было практически свернуто к началу 90-х годов.

Другое важное направление в области мезофазных полимеров связано с получением функциональных термотропных ЖК-систем на основе гребнеобразных макромолекул, содержащих длинные алифатические боковые разветвления [65, 66]. Специфическое строение гребнеобразных цепей, сочетающих автономный характер поведения боковых ответвлений с их тенденцией к упорядочению позволили использовать такие полимеры в качестве самоорганизующихся систем. Длинные алифатические развязки-спейсеры, химически связанные с мезогенными группами, обеспечивают достаточную автономию боковых разветвлений для формирования различных типов ЖК-фаз. Концепция спейсера в полимерных ЖК-системах впервые была предложена в работах Н.А. Платэ, В.П. Шibaева и Я.С. Фрейдзона в середине 70-х годов [67, 68]. В 1977 г. В.П. Шibaев и Н.А. Платэ публикуют в журнале “Высокомолекулярные соединения”

первый большой обзор по термотропным ЖК-полимерам [69], в котором детально обосновывают концепцию спейсера, описывают различные принципы получения ЖК-полимеров, анализируют неудачные попытки синтеза такого рода систем в работах зарубежных коллег. Впервые отмеченная в перечисленных работах возможность управления супрамолекулярной структурой ЖК-полимеров в мезофазе под действием внешних (электрических и магнитных) полей при сохранении заданной этим воздействием ЖК-структуры ниже температуры стеклования [70] в дальнейшем открыла путь к созданию новых полимерных материалов с необычными термо-, электро- и фотоуправляемыми оптическими свойствами [71, 72].

80–90-е годы XX века можно назвать периодом “жидкокристаллического полимерного бума”. В России и за рубежом получают сотни новых ЖК-полимеров с необычными оптическими свойствами и разными типами мезофаз, разрабатывают методы управления их структурой и свойствами под действием внешних электрических и магнитных полей, получают ЖК-сегнетоэлектрики и холестерики, ЖК-эластомеры и ЖК-композиты, представляющие собой жидкие кристаллы, диспергированные в полимерной матрице. Значительный вклад в развитие фундаментальных исследований в этой области внесли монографии С.П. Папкина и В.Г. Куличихина [59], Н.А. Платэ и В.П. Шибаяева [67, 69], Ю.Б. Америка и Б.А. Кренцеля [73], а также В.Н. Цветкова, И.Н. Штенниковой и Е.И. Рюмцева с сотрудниками [74].

Обнаруженная повышенная склонность боковых групп гребнеобразных полимеров к внутримолекулярной агрегации даже в разбавленных растворах позволила применительно к мезогенсодержащим гребнеобразным полимерам ввести новый термин – “кристаллоподобная макромолекула” [74]. За цикл работ, посвященных физической химии синтетических жидкокристаллических полимеров, группа ученых в составе А.В. Волохиной, В.Г. Куличихина, С.П. Папкина, Н.А. Платэ, В.П. Шибаяева, С.Я. Френкеля и И.Н. Штенниковой в 1985 г. была удостоена Государственной премии СССР.

С 1982 по 1999 г. состоялось четыре Всероссийских конференции по ЖК-полимерам, неиз-

менным организатором и председателем которых был Н.А. Платэ. Появляются ЖК-полимеры сложной молекулярной архитектуры, с продольно и поперечно расположенными мезогенами относительно основной и боковой цепей. В состав макромолекул вводят дискообразные, бананоподобные и крестообразные мезогены, разрабатываются подходы к получению металлосодержащих и ионогенных ЖК-полимеров.

Несомненный интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения представляет получение ЖК-дендримеров и содендримеров, типичных наноструктурированных систем, разрабатываемых в совместных исследованиях ряда российских ученых (А.М. Музафаров, В.П. Шибаяев). Сформулированные в этих работах принципы получения сегнетоэлектрических и фотохромных дендримеров являются основой для создания новых саморганизованных материалов для электроники и фотоники [75, 76]. Сейчас предложены новые подходы к методам синтеза гребнеобразных ЖК-полимеров, основанные на использовании нековалентного связывания мезогенных групп с полимерной цепочкой за счет водородных или ионных связей (Р.В. Тальрозе, Н.А. Платэ с сотрудниками [77, 78]), что позволяет существенно менять температурную область существования мезофаз и их тип. Использование водородно-связанных ЖК-полимеров в качестве матриц для наполнения наночастицами селенида кадмия и серебра открывает интересные возможности для создания сэндвичевых структур с чередованием квантовых точек и анизотропных ЖК-слоев образованных мезогенными группами [79].

В последние годы интерес вызывает создание смешанных многофункциональных ЖК-полимеров, содержащих в составе макромолекул помимо мезогенных групп (определяющих формирование мезофазы) одновременно фотохромные, электроактивные и функциональные, например, ионофорные группы, способные к формированию комплексов с ионами металлов и образованию ионных связей. Такие самоорганизованные функционально-интегрированные системы могут быть использованы в самых разнообразных областях применения – в качестве материалов для тонкопленочных оптических элементов, поляризаторов, селективных отражателей для ИК-, УФ- и видимой областей спектра, а также для разработ-

ки новых регистрирующих сред в системах записи, хранения и отображения информации [80].

Новые возможности в фотонике открывают фотохромные ЖК-полимеры для получения “самоориентирующихся” под действием света покрытий, получения лазерных сред на основе полимерных холестериков, “командных” поверхностей, обеспечивающих ориентацию низкомолекулярных жидких кристаллов, создание “молекулярных моторов” и других фотоуправляемых супрамолекулярных структур для голографии [81].

Интерес к голографической записи информации несомненно имеет прямой практический интерес. По оценкам научного вестника “Research” немецкой фирмы “Bayer” запись трехмерного изображения на голографическом компакт-диске с использованием азобензолсодержащего ЖК-полимера может достигать 10^3 Гигабайт. Весьма перспективным является введение малых добавок (0.2–0.3%) фотоизомеризующихся гребнеобразных ЖК-полимеров в обычные жидкие кристаллы, существенно (почти на порядок) увеличивающих нелинейно оптические характеристики последних [82].

В полимерной литературе большое внимание уделяется созданию и изучению ЖК-эластомеров и ЖК-гелей, используемых в качестве актюаторов, роботов и различных биомиметических систем и молекулярных переключателей. Впервые ЖК-эластомеры были описаны в работах немецких исследователей (Х. Финкельман с сотрудниками [81]), разработка теории высокоэластичности применительно к анизотропным полимерным ЖК-сеткам принадлежит М. Ворнер и Е. Терентьев [83]. К сожалению, в России такие работы практически не проводятся.

К числу другого типа ЖК-соединений, не содержащих мезогенных групп и называемых обычно мезоморфными, относятся органические и элементоорганические полимеры, такие как сополиэфироамиды, полиорганофосфазены, полиорганосилоксаны, полисиланы и даже полиолефины. Исследования таких систем были начаты В.С. Папковым и Ю.К. Годовским на примере полидиэтилсилоксана, проявляющего мезоморфные свойства [84]. В последующих работах российских ученых Е.М. Антипова, В.Г. Куличихина и Н.А. Платэ [85] показано, что мезофазное

состояние для указанных полимеров является скорее правилом, чем исключением. Экспериментальные и теоретические исследования таких полимеров, часто называемых конформационно-разупорядоченными кристаллами (кондис), направлены прежде всего на разработку так называемой структурной реологии анизотропных полимерных систем.

СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Застекловывание жидкостей или газов, т.е. затвердевание их без кристаллизации, характерно для любых веществ, построенных из атомов и молекул, включая благородные газы и металлы. Очень быстрое охлаждение образца из жидкой или газообразной фазы ведет к образованию твердого аморфного стекла. Так получены стеклообразные металлы, стеклообразная вода, стеклообразный аргон и другие. Легко в стеклообразное состояние переходят макромолекулярные вещества со сложной химической структурой.

Процесс застекловывания является более общим, чем кристаллизация, поскольку в природе имеются вещества, не способные кристаллизоваться ни при каких условиях, т.е. по термодинамическим причинам. В первую очередь это полимерные вещества, построенные из макромолекул, не обладающих внутримолекулярной трансляционной стереохимической симметрией вдоль оси цепи (например, атактический ПС или ПММА). Изучение структуры и свойств стеклообразных полимеров, как и природа процесса стеклования продолжают оставаться актуальными в мировой полимерной науке. Ученые СССР и России внесли заметный вклад в эту важную область полимерной науки [86–89].

Структура и свойства стеклообразных тел демонстрируют ряд особенностей, отличающих их от кристаллов. Хорошо известны такие характеристики поведения стекол, как нелинейность релаксационных процессов (не экспоненциальная кинетика релаксации даже при малых отклонениях от равновесия), гистерезис теплоемкости при нагревании и охлаждении образцов в интервале стеклования, асимметрия релаксации (разная форма кинетических кривых подхода тела к равновесию при изменении знака отклонения от равновесия), эффекты памяти [90, 91]. Эти явления существуют в любых стеклах (полимерных и не-

полимерных) и не зависят от химической природы вещества. Такая общность в кинетическом поведении разных стекол пока остается не понятой. Однако М.В. Волькенштейн и О.Б. Птицын еще в конце 50-х годов дали первое объяснение явлению гистерезиса теплоемкости [89]. Недавно из представлений о существовании низкочастотных локализованных колебательных мод в полимерных стеклах количественно оценен предел текучести таких материалов [44, 47, 54].

Диффузионный механизм релаксации свободного объема в стеклообразных полимерах

Механизм изменения плотности стеклообразных полимеров при отжиге за счет “выхода” избыточного свободного объема из аморфного материала является предметом оживленных дискуссий в полимерной науке в течение длительного времени. Новые аргументы к дискуссии добавили работы [92–95]. Были измерены макроскопическая плотность тонких пленок (менее 100 мкм) и скорость их отжига (уменьшение количества свободного объема) в зависимости от толщины пленки. Результаты показали, что наблюдается ярко выраженный масштабный эффект плотности, не зависящий от способа приготовления пленок. Был обнаружен также масштабный эффект механических свойств и степени упорядоченности цепей в поверхностных слоях оксидных полимеров [93, 94].

Эксперимент по изменению плотности пленок в ходе отжига хорошо описывается в диффузионных координатах (Dt/l^2 , где D , t и l – коэффициент диффузии, время отжига и толщина пленки соответственно). Это позволило авторам предположить, что и в стеклообразных, и в кристаллических полимерах количество свободного объема может уменьшаться за счет его диффузии к поверхности образца или внутренних пор, что ранее считалось невозможным.

Прогресс в физической интерпретации различных видов молекулярных движений в блоке гибкоцепных полимеров в стеклообразном состоянии, в частности движений, ответственных за перенос свободного объема, достигнут в 80-х годах российскими исследователями [96–98]. Основной итог – экспериментальное доказательство общности сегментальной природы цепных α - и β -движений в гибкоцепных полимерах. Оба вида дви-

жений представляют собой повороты участков цепей, соответствующих по размеру примерно статистическому сегменту Куна цепи [99–104]. При этом актом перехода стеклования (α -движения) является межмолекулярно-кооперированное перемещение соседних сегментов с параметром кооперативности при низких частотах $Z = Q_\alpha/Q_\beta \approx V_\alpha/V_\beta \approx 4 \pm 1$ (где Q_α , Q_β , V_α , V_β – энергии активации и активационные объемы обоих переходов), а β -движение реализуется как квазинезависимая, не кооперативная подвижность тех же сегментов в местах с менее плотной упаковкой цепей в блоке. Сегментальная подвижность цепей в широкой температурной области – от β -перехода до расплава полимера различается для движений разных типов степенью межмолекулярной кооперации подвижных сегментов и общего числа актов движения. Удалось получить соотношения между кинетическими параметрами α - и β -движений и молекулярными характеристиками цепей – размером подвижных сегментов, энергией когезии и барьером внутрлицепного вращения [99–104].

Изучение динамики и динамической гетерогенности α -переходов в сложных полимерных системах [98–104] показало, что важнейшие особенности их динамики обусловлены тремя сосуществующими явлениями: сегментальная подвижность в стеклообразном материале тормозится за счет взаимодействия движущихся сегментов с жестким компонентом блока (constrained segmental dynamics); движение сегментов ускоряется в местах с пониженной плотностью упаковки полимерного блока, а также единством природы движений α - и β -типов.

Изучение подвижности спиновых меток в твердых полимерах [105] позволило получить информацию об активационных объемах (V^*) α - и β -движений. Объем активации обоих процессов заметно различается: 150–400 см³/моль для α -процесса и 10–70 см³/моль для β -процесса. Данные по вращательной динамике низкомолекулярных частиц в полимерных матрицах показали, что объем активации, т.е. минимальный размер флуктуации свободного объема, необходимый для переориентации (вращения) частицы, составляет 10–30% от ее ван-дер-ваальсова объема [105, 106]. Частота движений низкомолекулярных частиц в полимерах экспоненциально зависит от их размера. Для движений β -типа оказалось, что предельный угол поворота диполей равен 5°–20°.

*Механические свойства и неупругая деформация
стеклообразных полимеров*

**Низкотемпературная ($T_{\text{деф}} \leq 0.7T_g$) пластиче-
ская деформация.** Систематические эксперимен-
тальные исследования в области вязкоупругого
поведения стеклообразных полимеров были про-
ведены в отечественной полимерной науке впер-
вые П.П. Кобеко [86], Е.В. Кувшинским и
Г.И. Гуревичем [107]. А.П. Александров в 1937–
1938 гг. и Ю.С. Лазуркин в 1939 г. [108] впервые в
мировой литературе сформулировали фундамен-
тальный принцип температурно-частотной су-
перпозиции. В 1940–1950-е годы это направление
исследований было независимо развито в работах
Ф. Бики, Дж. Ферри и А. Тобольского. Значи-
тельный вклад в науку о стеклообразных полиме-
рах внесли докторские диссертации Е.В. Кувшин-
ского и Ю.С. Лазуркина [109, 110], на которых
учились несколько поколений советских ученых.

Из теоретических исследований механической
модели макромолекулярной цепи [111] возникла
концепция релаксационного спектра цепочки как
совокупности взаимосвязанных времен релакса-
ции. Советские ученые в эти годы впервые сфор-
мулировали и развили представления об основ-
ных релаксационных состояниях аморфных
полимеров, характеризующихся величинами подат-
ливости, что привело к разработке термомехани-
ческого метода характеристики полимеров [21,
111, 112].

Первую модель деформации стеклообразных
полимеров предложил А.П. Александров в 1940 г.
[113]. В ней цепи в полимерном стекле деформи-
руются так же, как цепи в каучуках, но в условиях
существенной механической активации переме-
щений сегментов (конформационных перестро-
ек) внешней силой, т.е. деформация "...идет за
счет распутывания цепей...", так же, как в каучу-
ках [21]. Эти перестройки ведут к появлению в
стеклообразном полимере надравновесных для
данной температуры деформации концентраций
вытянутых конформеров. Модель получила в
отечественной литературе название вынужден-
ной высокоэластичности (ВВЭ) [21, 110]. Эта мо-
дель была успешно развита Ю.С. Лазуркиным и
Р.Л. Фогельсоном [114] и получила широкое рас-
пространение в мировой полимерной литературе.
Теория такой деформации (распутывание клуб-
ков за счет накопления в них "flexed" конформе-

ров) была создана в 1966 г. Р. Робертсон [115].
Большинство учебников по физике и механике
полимеров рассматривают сегодня деформацию
стеклообразных полимеров в терминах модели
ВВЭ.

Однако результаты по термодинамике дефор-
мации стеклообразных полимеров [116, 117] по-
казали, что данная модель не описывает слишком
многие экспериментальные результаты и не спо-
собна объяснить важные для деформации стекло-
образных полимеров явления (например, локали-
зацию деформации в полосах сдвига, зуб текуче-
сти, эффект Баушингера и др. [118]). Сегодня
стало ясно, что от модели ВВЭ необходимо отка-
заться [118–121].

Оказалось, что при деформации в стеклооб-
разных полимерах запасается избыточная внут-
ренняя энергия, которая составляет значитель-
ную долю затраченной на деформирование ме-
ханической работы. В начале неупругой
деформации практически вся работа внешних сил
сохраняется в стеклообразном образце [117–121].
Оказалось также, что эта энергия не идет на кон-
формационные превращения в цепях, т.е. возник-
ло кардинальное расхождение эксперименталь-
ных результатов с моделью ВВЭ. Поэтому во-
прос о природе запаса энергии в отличном от
ВВЭ механизме неупругой деформации стекло-
образных полимеров стал ключевым.

Было обнаружено, что рост внутренней энер-
гии стекла при нагружении связан с возникнове-
нием в нем локальных механически возбужден-
ных состояний (перестроек структуры), несущих
в себе неупругую деформацию. Сначала, на ран-
них стадиях деформации (до 25–30% при комнат-
ной температуре [117]) такие механические воз-
буждения накапливаются в образце, затем рост
их концентрации прекращается. Полимер пере-
ходит в стационарную стадию развития процесса.

Указанные явления не укладываются в рамки
представлений о разворачивании цепей (ВВЭ)
как лимитирующей стадии деформации. Объяс-
нение новых экспериментальных результатов
было найдено в рамках представления о том, что
лимитирующей стадией процесса является заро-
ждение локальных мелкомасштабных, а потому
неполимерных структур с высоким уровнем
возбуждения. Идущее после этого конформаци-
онное разворачивание клубков (полимерная ста-

дия деформации) идет легко. Клубки подстраиваются к возникшим в блоке стекла возбужденным деформационным дефектам и разворачиваются при их слиянии. Это значит, что механизм ВВЭ реализуется в стеклообразных полимерах как вторичная, не определяющая макрокинетику деформации стадия процесса [117–124]. Возбужденные деформационные состояния существуют лишь в стеклообразном полимере и полностью исчезают при нагревании материала в температурную область его стеклования. Высокотемпературная (выше T_g) деформация не ведет к заметному запасанию энергии в материале.

В 1971 г. С.А. Аржаковым и В.А. Кабановым был обнаружен низкотемпературный (гораздо ниже T_g) частичный возврат $\epsilon_{\text{ост}}$ в стеклообразных полимерах [122], что также трудно было объяснить в терминах ВВЭ. Позже выяснилось [117, 118], что именно эта компонента деформации несет в себе избыточную, запасаемую стеклом энергию деформации. Данная особенность деформационного поведения полимеров (низкотемпературный возврат $\epsilon_{\text{ост}}$) оказалась принципиальной. Пластическая деформация стеклообразного полимера идет через возникновение нового, возбужденного состояния материала. И только в таком состоянии полимера реализуется макроскопическое пластическое течение. Поэтому поиск корреляций деформационного отклика стеклообразных полимеров с их химическим строением не является корректным исследовательским путем. Лишь соотнесение деформации полимерного стекла со структурой и свойствами механически возбужденного состояния стекла позволяют получить представления о склонности материала к пластической деформации, т.е. о его деформационном сопротивлении.

Сегодня не вызывает сомнения факт, что пластическая деформация стеклообразных полимеров начинается с зарождения локальных, неполимерных по структуре и масштабу локализованных носителей неупругой деформации. При достижении критической концентрации таких носителей процесс становится стационарным по запасенной энергии. Стационарность обусловлена равенством скоростей зарождения и гибели носителей. Повторение актов зарождения носителей – их гибель во время слияния или движения носителей ведет к разворачиванию цепей и накоплению в образце пластических (связанных с повы-

шением концентрации вытянутых конформеров в цепях) деформаций [117–121]. Однако эксперимент показывает, что разворачивание протекает легко.

Интересный пример деформации стеклообразных полимеров дают ароматические в основной цепи ЖК-сополиэфиры, которые оказались лучшими на сегодня конструкционными пластиками как с точки зрения механических и тепловых свойств, так и с точки зрения перерабатываемости, чему, вероятно, способствует существующий в них ЖК-мезоморфизм. Цепи сополиэфиров достаточно жесткие. В рамках модели ВВЭ можно ожидать, что их пластичность при комнатной температуре будет реализовываться лишь при высоких по сравнению с гибкоцепными полимерами уровнях напряжений. Однако эксперимент противоречит таким ожиданиям [122, 123]. Слабо ориентированные сополиэфиры деформируются заметно легче, чем общераспространенные полимерные стекла. Модули сжатия и напряжения текучести в них ниже, чем в стеклообразных полимерах с более гибкими цепями. Возникновение пластического течения в сополиэфирах при пониженном уровне напряжений свидетельствует о легкости локальных молекулярных сдвигов в материале, чему, возможно, способствует ЖК-упорядоченность в них.

Механизм неупругой деформации стеклообразных ЖК-сополиэфиров оказался качественно таким же, как в обычных полимерных стеклах. Лишь кинетические характеристики процесса, в частности энергия активации зарождения носителей пластичности, оказались другими. Носители легче зарождаются в ЖК-полиэфирах, чем в карбоцепных стеклах. Ни мезоморфизм их структуры, ни высокая жесткость цепей не нарушает общий для гибко- и жесткоцепных стеклообразных полимеров механизм процесса. Это прямо свидетельствует о независимости характера деформации стеклообразных полимеров от гибкости их цепей.

Новый интересный метод исследования деформационных процессов в полимерах был создан в Физико-техническом институте (Санкт-Петербург) [125]. Измерение скорости крипа с помощью лазерного доплеровского интерферометра (лазерно-интерферометрическая спектроскопия по скоростям ползучести (Creep Rate Spec-

troscopy)) при малом постоянном напряжении и на базе деформации в сотни нанометров в функции температуры фактически является методом дискретного анализа деформационной молекулярной динамики и превосходит по разрешению и чувствительности все известные до сих пор методы. Этот подход позволил исследовать микропластичность многих полимерных материалов, проанализировать особенности поведения цепей и динамику граничных слоев в полимерных композициях, проследить за изменениями релаксационных спектров, вызванных механическим и термическими воздействиями на материал. Важным результатом является обнаружение прямой связи между скачкообразным характером деформации и морфологией полимерной системы.

Пластическая деформация по механизму крейзинга. В твердых стеклообразных и частично кристаллических полимерах существует специфическая мода деформации, называемая крейзингом. Развитие этого вида деформации сопровождается возникновением в полимерном блоке особых зон ориентированного полимера – крейзов, т.е. пор с пониженной по сравнению с не вовлеченным в крейзы полимерным материалом плотностью. Крейзы пронизаны тонкими полимерными фибриллами с высокой степенью ориентации. Диаметр фибрилл составляет единицы–десятки нанометров. Образование фибрилл в крейзе возможно лишь для полимеров, макромолекулы которых способны к высоким ориентациям без разрывов цепей [126–128].

Крейзы возникают при растяжении образца, где дилатация играет важную роль. При развитии деформации происходит коллапс возникшей структуры полимерного блока и закрытие (схлопывание) образовавшихся микропустот (крейзов). Известны два режима появления крейзов в полимерах: при растяжении образцов на воздухе и в адсорбционно-активных средах [129–131].

Деформация полимеров в адсорбционно-активных жидких средах является способом диспергирования полимера и присутствующего низкомолекулярного вещества (адсорбционно-активный растворитель) до наноразмеров. Крейзованный в таких условиях материал представляет собой нанокомпозит, в матрице которого диспергированы крейзы. Именно так удается получать пористые полимерные сорбенты, поли-

мерные разделительные мембраны, полимер-полимерные смеси, негорючие и электропроводящие полимерные материалы, металлополимеры и другие материалы [129–131].

Деформация полимерных пленок с нанесенным тонким жестким покрытием. В последние годы удалось наблюдать другой вид потери устойчивости деформации твердых полимеров. Речь идет о деформировании пленок с нанесенным на их поверхность тонкими твердыми покрытиями нанометровой толщины [131]. Было обнаружено, что в условиях одноосного сжатия на поверхности образца возникает регулярный периодический микрорельеф и покрытие фрагментируется. Возникновение регулярных структур на поверхности полимера – один из видов механической неустойчивости по Эйлеру. Обнаружение микрорельефа позволяет по-новому изучать деформационно-прочностные свойства материалов на нанометровых масштабах, а также открывает возможность визуализации структурных перестроек при деформации полимеров.

СТРУКТУРА СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

Упаковка макромолекул в твердом полимере является важной характеристикой структуры материала, которая существенно влияет на его свойства. Принципы упаковки органических молекул в твердом состоянии были сформулированы А.И. Китайгородским [1–3]. Оказалось, что по “принципу плотной упаковки” укладываются макромолекулы и в стеклообразных полимерах. Коэффициенты молекулярной упаковки в стеклообразных полимерах достигают величины 0.68 [6] и не могут быть меньше, чем 0.60 [1, 2].

Для стеклообразных полимеров, не имеющих регулярной решетки, молекулярная упаковка и распределение не занятого атомами объема по размерам несовершенств упаковки – “дырок” (пор) или их пространственному распределению по образцу являются одними из важнейших структурных характеристик материала. Эта характеристика важна и для кристаллов, в которых так удается следить за дефектами решетки. Экспериментальную информацию о не занятом объеме дает метод аннигиляции позитрония. Метод основан на наблюдении характеристик аннигиляционных квантов атома позитрония. В полимер-

ном блоке вследствие отталкивательного обменного взаимодействия атом позитрония имеет тенденцию локализоваться в наноразмерных элементарных не занятых атомами объемах вещества, порах. По времени жизни позитрония в поре, укороченному по сравнению с собственным временем жизни позитрония в вакууме, можно судить о размерах пор. Подобные сведения полезны с теоретической и практической точек зрения, поскольку поры ответственны за проницаемость и селективность мембранных материалов, сорбционную способность твердых тел и позволяют судить о процессах старения, механизмах деформации, степени гетерогенности и других физико-химических свойствах полимерных материалов.

Исследования в области химии позитрония начались в России в начале 60-х годов XX века. К концу 70-х годов относятся первые попытки анализа структуры наполненных полимеров [132, 133]. Также изучали структуру пограничных с наполнителем слоев в композитах с полимерной матрицей [134].

В 1988 г. возникает новая идея – сопоставить сведения об элементарных порах в полимерах с коэффициентами диффузии и растворимостью газов в них [135], и эта идея привела к множеству интересных результатов. Недавно были выполнены исследования полимерных сорбентов на основе сверхсшитого полистирола с экстремально большой удельной поверхностью (до 1600 м²/г) и столь большими порами, что впервые удалось провести прямое сопоставление данных позитронных и сорбционных экспериментов. Оказалось, что диапазоны применения и результаты обоих методов частично перекрываются и дополняют друг друга.

Кроме того, метод дает возможность наблюдать поры и их эволюцию в пластически деформированных стеклообразных полимерах [136–138]. Развита методика количественной оценки концентрации пор и их распределения по размерам. Для полимеров с большими порами предложены новые соотношения для процесса захвата позитрона в пору.

Удалось проверить правильность различных модельных подходов. Обнаруженный в дальнейшем эффект дополнительного низкотемпературного образования позитрония в полимерах позволил установить общность природы процессов анниги-

ляции позитрония и радиотермолюминесценции. Современное состояние проблемы рассмотрено в обзорных работах [139, 140].

ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Высокопрочные волокна и пленки из гибкоцепных полимеров

В начале 60-х годов XX века важным направлением полимерного материаловедения стало получение высокопрочных ориентированных пленок и волокон из гибкоцепных полимеров, прежде всего ПЭ и ПП. Данной проблеме было посвящено много работ в СССР и за рубежом. Две отечественные исследовательские школы внесли вклад в эту область – ленинградские школы под руководством С.Я. Френкеля и С.Н. Журкова.

Работа началась с изучения структуры и структурных переходов в растворах синтетического полипептида – поли- γ -бензил-*L*-глутамата в спирализующих и деспирализующих растворителях методом малоуглового рассеяния поляризованного света [141]. Теория перехода жестких цепей в упорядоченное состояние была разработана Флори и ДиМарцио. Было показано, что если гибкость молекул ниже некоторого критериального значения, то система спонтанно переходит в упорядоченное состояние, в котором направления цепей скоррелированы. Модель соответствовала нематическому ЖК-состоянию, но в этом рассмотрении не учитывались межмолекулярные взаимодействия. Однако опыты с поли- γ -бензил-*L*-глутаматом показали, что в присутствии растворителя переход в ЖК-фазу может быть термодинамически выгодным и для гибких макромолекул. Теория такого перехода разработана С.Я. Френкелем [142, 143]. Эти работы вошли в цикл исследований, удостоенный Государственной премии СССР в 1985 г. Упорядочение цепей и разделение фаз в растворах полимеров под действием одноосного деформирующего механического поля были в дальнейшем экспериментально подтверждены в работах А.А. Тагер и С.А. Вшивкова [144, 145]).

Работы С.Я. Френкеля с сотрудниками послужили фундаментом для развития новых подходов к проблеме волокнообразования в блочных полимерах. В структурном отношении рассмотренный

переход в ЖК-состояние является моделью перехода струя–волокно при продольном течении полимерного раствора. При формировании волокон из жесткоцепных полимеров, образующихся в процессе течения раствора, одномерно упорядоченная нематическая фаза термодинамически стабильная, и переход струя–волокно сопровождается кристаллизацией развернутых цепей. Дефектами в такой структуре являются только стыки цепей, и поэтому возникающие волокна обладают высокими прочностью и модулями упругости на растяжение. Следовательно, для получения материалов с высоким уровнем механических свойств из полимеров с гибкими макромолекулами первой стадией процесса должно быть разворачивание цепей под действием внешнего механического поля. В данном случае повышение жесткости развернутых цепей обеспечивает их переход в ориентированное состояние с последующей кристаллизацией.

Проведенные В.Г. Барановым [146] исследования процессов кристаллизации гибкоцепных полимеров в условиях молекулярной ориентации показали, что основной причиной, ограничивающей увеличение прочности волокон, является кристаллизация со складыванием цепей. С этого момента стало ясно, что для получения высокопрочных волокон из гибкоцепных полимеров, прежде всего ПЭ, необходимо обеспечить возможность кристаллизации макромолекул с развернутыми цепями. Поиск технологий такой ориентации привел к важным практическим результатам.

Известно, что с помощью процедуры ориентационной вытяжки можно реализовать ориентационно-морфологический переход сферолит–макрофибрилла. Однако при такой перестройке структуры ориентация всегда сопровождается разрушением. Стало понятно, что ориентацию лучше начинать с бесструктурной системы, т.е. не перестраивать сложившуюся надмолекулярную структуру, а формировать ее прямо в процессе ориентации. Бесструктурной полимерная система может существовать в двух температурных областях, лежащих по температурной шкале выше (расплав) и ниже максимума колоколообразной кривой зависимости скорости кристаллизации от температуры, каучукоподобного состояния или стекла [147]. Процесс ориентационной вытяжки из слабо структурированной мелкокристаллит-

ной переохлажденной системы впервые был реализован В.А. Марихиным и Л.П. Мясниковой [148].

С.Я. Френкель с сотрудниками разработали процесс ориентационной кристаллизации в высокотемпературной области существования полимера, т.е. на “горячей” ветви зависимости скорости кристаллизации–температура, при котором ориентации подвергался расплав, находящийся в высокоэластическом состоянии. Ориентация в таких условиях приводила к разворачиванию цепей при растяжении расплава и их последующей кристаллизации. Было показано [149], что при малых величинах молекулярной ориентации более выгодной является кристаллизация со складыванием цепей, а при некоторой критической степени разворачивания кристаллизация с развернутыми цепями оказывается предпочтительной. Высокопрочные волокна из ПЭ из растворов и гелей [150, 151] получили А. Пеннинг с учениками и И. Ворд [152].

Метод ориентационной кристаллизации, предложенный и экспериментально реализованный В.Г. Барановым [146], позволил достичь увеличения прочности волокон и пленок из гибкоцепных полимеров в 10 раз и модуля упругости в 7–8 раз. Важным фактором было то, что аппаратура для реализации такого метода достаточно проста. Именно благодаря этому стало возможным промышленное производство высокопрочных волокон из гибкоцепных полимеров.

Ориентированные пористые пленки из гибкоцепных полимеров

С.Я. Френкелем частные задачи об ориентации полимерных цепей были подняты на уровень более широкой научной проблемы – ориентированного состояния и ориентационных явлений в полимерах [153]. В рамках разработанного научного подхода также была решена практическая задача получения прочных волокон и пленок из гибкоцепных полимеров.

Формирование пространственно-непрерывного трехмерного каркаса (сетки) из развернутых цепей – основной принцип получения высокопрочных высокоориентированных материалов из гибкоцепных полимеров, включая и сверхвысокомолекулярный ПЭ, волокна из которого, полученные реализацией ориентационных процессов

в гель-фазе полимера, имеют рекордно высокие значения модуля и прочности, достигающие 50% от теоретических значений [154]. Развитие этого подхода привело к рождению нового направления – получению микропористых пленок из ПЭ в процессе, основанном на ориентации и формировании специфической структуры [154], в которой складчатые кристаллы соединены минимальным числом проходных цепей, благодаря чему при ее одноосном растяжении между кристаллами могут возникать разрывы сплошности – поры. Увеличение степени ориентации в данном случае приводит к росту числа и размеров пор, а при достаточно высоких степенях ориентации в образце возникают сквозные каналы, обеспечивающие протекание жидкости, т.е. реализацию мембранных эффектов [155, 156]. Предложенный подход был использован и для получения пористых пленок из поливинилиденфторида.

Пленки имеют сильно развитый поверхностный рельеф, что обеспечивает их высокую адгезию к покрытиям. На основе этих пленок разработаны новые композиционные материалы. Пористая подложка таких материалов является эффективной упрочняющей матрицей и удобным “молекулярным контейнером”, позволяющим вводить в материал высоко- и низкомолекулярные соединения, придающие материалу новые свойства. Так были получены электропроводящие композиты из полианилина и полипиррола, которые полимеризовали на поверхности пористого ПЭ [157, 158]. Пористая структура подложки обеспечивает в новых материалах формирование трехмерной пространственной фазы электропроводящего компонента, причем проводящий слой, как и пористая подложка, имеет анизотропную структуру, и проводимость слоя увеличивается со степенью ориентации подложки. Был предложен также процесс получения таких микропористых пленок с высоким модулем упругости [156].

Нанесением электропроводящего полипиррола на пористый поливинилиденфторид был создан полимерный пьезоэлемент с высоким пьезомодулем. Слои полипиррола играли в таком композите роль электрических контактов. Пористые пленки являются также микро- и наноразмерными контейнерами для жидких кристаллов, допированных красителями [159, 160], способных работать как светоуправляемые материалы для

опто-, фотоэлектронных и сенсорных устройств. Пленочные ЖК-композиты пригодны для широкого применения в качестве фотоактивных материалов, в качестве модуляторов и затворов световых потоков, для получения фотоуправляемых панелей и дисплеев, в системах записи и отображения информации, а также в голографии.

РАЗРУШЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

Реальная прочность даже высокоориентированных полимерных материалов обычно на один–три порядка ниже прочности химических связей в скелете макромолекул. Принято считать, что в силу дефектности структуры полимеров приложенная к телу нагрузка распределяется по цепям неравномерно и достигает на некоторых участках цепей прочности химических связей [161, 162].

К настоящему времени такие связи были обнаружены на большом числе линейных полимеров. Установлено, что они образуются не только из-за неравномерности распределения приложенной к телу нагрузки, но и под влиянием атомной динамики и поэтому существуют и в ненагруженных полимерах. Внешнее напряжение, нагрев и воздействие лазерного излучения увеличивают концентрацию таких связей и степень их деформации. Перенапряженные связи локализуются главным образом в аморфных областях полимеров, около свободной поверхности и в граничных слоях надмолекулярных образований. Величина напряжений на них достигает теоретической прочности макромолекул полимеров [162, 164].

Наиболее перенапряженные связи разрываются под действием не только термических флуктуаций [162, 163], но и туннельных переходов [163, 165]. Это ведет к появлению свободных радикалов, ионов или ион-радикалов, которые были обнаружены в нагруженных полимерах в 1959 г. [162, 163, 166]. Одновременно из полимеров выделяются свет и электроны [162, 163, 167].

Свободные радикалы и ионы, существующие в полимерном образце, вступают в химические реакции [162, 163]. При этом образуются новые химические группы, в том числе расположенные на концах “разорванных” полимерных молекул. Такие группы были обнаружены в 1964 г. [168].

Установлено, что концентрация разорванных связей на свободной поверхности пленок полимеров обычно на 1–3 порядка больше, чем в объеме образца. При разрыве химических связей в нагруженных полимерах появляются субмикронные трещины, что было обнаружено в работах [162, 163, 169, 170]. Макроскопическая трещина, рассекающая образец, образуется, когда концентрация субмикронных трещин достигает критического размера, при котором расстояние между ними в ~3 раза больше их среднего размера [162, 170].

В полимерной литературе до конца 80-х годов отсутствовали экспериментальные данные о деформации скелета полимерных молекул под влиянием тепловых и нулевых колебаний. Российскими учеными [171, 172] был разработан метод измерения коэффициента скелета молекул полимеров по их колебательным спектрам. Обнаружен “струнный” эффект [172], заключающийся в том, что “поперечные” крутильные и деформационные колебания скелета цепи вызывают его “продольную деформацию”. Одновременно был развит метод определения амплитуды нулевых колебаний скелета макромолекул и оценен их вклад в деформацию скелета макромолекул.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Исследования в области органических твердых полимерных полупроводников с электронной проводимостью начались в России в конце 50-х годов. У истоков работ стояли такие признанные ученые, как А.Ф. Иоффе, Н.Н. Семенов, В.А. Каргин, А.В. Топчиев, А.Н. Теренин, А.Н. Фрумкин. Первый полупроводниковый полимер в СССР был получен термической обработкой полиакрилонитрила [174]. В дальнейшем [175] был разработан метод радиационно-термического модифицирования карбоцепных полимеров, что привело к получению пленочных и порошкообразных полимерных продуктов с полупроводниковыми свойствами.

Химический синтез полимерных полупроводниковых полимеров с развитой системой сопряженных связей, в частности полифенилвиниленов, проводился в Институте химической физики РАН [176]. Ранние работы советских исследователей по органическим полупроводникам собраны в монографии “Органические полупроводники” (1963 г.) [177].

В 60-е годы в СССР основное внимание уделяли полимерным полупроводникам, тогда как западные исследователи изучали преимущественно низкомолекулярные соединения. Вскоре были получены полимерные материалы с электропроводностью, охватывающей весь диапазон проводимостей неорганических полупроводников. Впервые были изготовлены полимеры с *p*- и *n*-типом проводимости и реализован *p*–*n*-переход с диодной вольтамперной характеристикой, разработаны тонкопленочные нелинейные сопротивления (варисторы), термисторы, фотопроводники. В эти годы при изучении электрофизических свойств полимерных полупроводников получены результаты, во многом определившие пути их дальнейшего исследования. Впервые были проведены измерения подвижности носителей заряда в полимерных полупроводниках, ее температурные и концентрационные зависимости прямым времяпролетным методом. Разработан метод допирования полисопряженных систем электронным акцептором – йодом, что привело к фундаментальному увеличению электропроводности этих материалов. Выявлена связь между электрическими и парамагнитными свойствами полисопряженных полимеров с ростом длины системы сопряжения. В частности, показано, что в хорошо проводящих полимерных полупроводниках парамагнетизм определяется свободными носителями заряда [176].

Полученные в 60-е годы результаты опубликованы преимущественно в отечественных журналах и обобщены в монографии Н.А. Бах с соавторами [178]. В последующие годы интенсивно изучались полимерные комплексы с переносом заряда. Особое внимание привлекали фотофизические и фотохимические процессы, а также природа возбужденных состояний в этих комплексах [178]. Было изучено влияние магнитного поля на электронные переходы с изменением спинового состояния при фотовозбуждении полисопряженных систем, в частности, ПВК и полифенилвиниленов. Результатом такого влияния являются изменения в параметрах фотопроводимости, спектрах поглощения и люминесценции [178–180]. Несмотря на практическую важность полученных в те годы результатов, они оказались невостребованными промышленностью, возможно, по причине выдающихся успехов микроэлектроники на основе германия и кремния.

Между тем существует важное техническое направление, где полимерные полупроводники занимают лидирующее положение, сохраняющееся до сих пор. Речь идет об информационных технологиях, о современных устройствах печати. В абсолютном большинстве современных аналоговых (ксероксы, копиры) и цифровых (цветные и монохромные лазерные принтеры, цифровые печатные машины) печатающих устройств основным рабочим элементом является фоторецептор [181]. Последний состоит из фотогенерационного и транспортного слоев, нанесенных последовательно на металлический барабан. Фотогенерационный слой представляет полимерное связующее, например, поливинилбутираль, в котором распределены микрокристаллы металлофталоцианинов или полисопряженных производных скварилиевой кислоты, а слой, предназначенный для транспорта дырок, состоит из полимерной матрицы (полистирол, поликарбонат и т.д.), допированной ароматическими аминами или диаминами.

В 80–90-е годы основное развитие в рассматриваемом направлении связано с синтезом и исследованием свойств полисопряженных систем, полиацетилена, полианилина, политиофена, полифениленвинилена и их производных. Замечательные результаты были получены методом допирования полисопряженных систем йодом. Электропроводность допированного полиацетилена сравнялась с электропроводностью металлов [182]. В дальнейшем были использованы и другие донорные и акцепторные допанты.

В настоящее время развитие этого научного направления идет в перспективных областях практического применения полимеров с электронной проводимостью, в том числе полимеров, обладающих высокой фотоэлектрической чувствительностью. Основополагающие работы в этом направлении были отмечены Нобелевской премией 2000 г. (A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa) в связи с нанотехнологиями. Речь идет о тонкослойных полимерных слоях (от нескольких нанометров до 100 нм) в электролюминесцентных диодах, полевых транзисторах и переключателях для ячеек памяти, работающих в режимах однократная запись–многократное считывание и многократная запись–многократное считывание. Кроме миниатюризации устройств, использование полимерных нанослоев имеет принципиальные преимущества по сравнению с

неорганическими системами или низкомолекулярными органическими слоями. Технологическая простота получения таких слоев центрифугированием (spin-coating) и низкая стоимость процесса делают этот путь привлекательным для создания гибких дисплеев и электронных схем, а также прозрачных, бесцветных слоев с высокой электронной и дырочной проводимостью. Малая толщина слоев позволяет уменьшить энергопотребление устройств и повысить их коэффициент полезного действия.

Новым нанотехнологическим направлением является создание систем, состоящих из полимерных матриц с включенными супрамолекулярными частицами, ряд полезных свойств (например, оптических, нелинейно-оптических и т.д.) которых существенно отличаются от свойств индивидуальных молекул. В несколько более отдаленной перспективе можно увидеть использование отдельных полимерных полисопряженных молекул с донорно-акцепторными заместителями в качестве проводников электрического тока и активных элементов в наноэлектронике и нанофотонике. Другое направление в области нанотехнологий – совмещение отдельных полимерных элементов в одном устройстве. Например, в дисплеях с изображением высокого качества применяется активная матрица, где каждый светодиод связан с полевым транзистором, управляющим работой этого светодиода. Другим примером может служить комбинация в одном устройстве полимерного преобразователя света в электричество, полимерного аккумулятора электроэнергии и дисплея [183].

В настоящее время можно назвать следующие наиболее перспективные области будущих применений полимеров с электронной проводимостью в качестве активных элементов в электронике и оптоэлектронике: светодиоды и дисплеи на их основе [184], преобразователи солнечного света в электрическую энергию [185], электронные переключатели и ячейки памяти [186], полевые транзисторы [187], фоторефрактивные устройства для усиления информационных лазерных лучей и подавления оптических помех при передаче оптической информации [188].

В области создания органических полупроводников огромную роль играли и продолжают играть полисопряженные полимерные системы

(ПСС), в получении и изучении которых выдающуюся роль сыграли работы А.А. Берлина [176]. Им предложены и реализованы новые методы синтеза этих соединений. Получены неизвестные ранее типы ПСС [190]. В процессе их исследований были обнаружены новые явления, такие как наличие интенсивного сигнала ЭПР, оптическое поглощение в видимой и ИК-области, полупроводниковые и каталитические свойства [196].

Эти результаты привели к новым научным представлениям о свойствах ПСС. К числу новых относятся сильные (особые) межмолекулярные взаимодействия, обусловленные перекрыванием π -орбиталей атомов углерода в sp^2 -гибридизации основной цепи сопряжения полимера; объяснение природы парамагнетизма в ПСС; обнаружение корреляции в интенсивностях сигнала ЭПР и длинноволнового оптического поглощения и ряд других [194]. Важную роль в создании этих представлений о ПСС сыграло сотрудничество А.А. Берлина с А.А. Овчинниковым.

На основе упомянутых выше работ возникла новаторская идея о существовании комплексов с переносом спина [180]. Только десятилетие спустя была создана теория переноса спина и показано, что такой перенос действительно существует. Сейчас сформировалась новое направление в физике – спинтроника, в котором основными физическими процессами являются перенос спина (с носителем спина или без него) и возможности управления и регистрации спинового момента. В 80–90-е годы приоритет в области синтеза и исследования полимеров с сопряженными связями перешел к зарубежным ученым (Япония, США, Германия). Развитие науки о ПСС [190–197] привело сначала к появлению синтетических металлов, где допирование полимеров донорами/акцепторами приводит к возникновению носителей заряда электронов/дырок соответственно с высокой удельной электропроводностью, соизмеримой с электропроводностью обычных металлов. Дальнейший прогресс в данной области обеспечил открытие нуль-размерных систем с сопряженными связями – фуллеренов, одномерных углеродных нанотрубок и двумерных графенов. В настоящее время эти системы являются важной составной частью элементной базы для нанотехнологий.

ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Область мембранного материаловедения активно развивается в отечественной полимерной науке в тесной связи с химией и физикой полимеров, неорганической и другими разделами химии. Область включает исследование процессов растворения, разделения и переноса вещества, изучение структуры и свойств мембранных материалов и формирование мембран. Мембранное материаловедение – почти ровесник журнала “Высокомолекулярные соединения”. Процессы разделения, поиск и изучение материалов для мембран начали активно развиваться с 60-х годов XX века. Однако сначала для изготовления мембран применяли полимеры, созданные совсем для других целей, например, полиолефины [198].

Первым полимерным стеклообразным мембранным материалом с высоким уровнем газопроницаемости был поливинилтриметилсилан [198]. На его основе в СССР впервые в мире было создано промышленное производство мембран для разделения газов, а затем мембранные установки на основе поливинилтриметилсилана. Изучение свойств этого материала заметно повлияло на дальнейшее становление области.

В 70-е годы было создано Европейское мембранное общество. Развитие научного мембранного материаловедения пришлось на 80-е годы. Т. Масудой [200] был получен политриметилсилипропин, полимер, уже более 20 лет являющийся рекордсменом среди мембранных материалов по многим техническим характеристикам. В дальнейшем были получены другие полиацетилены, и сегодня этот класс стеклообразных полимеров интенсивно изучается [201]. Также быстро развиваются мембранные исследования полиимидов. В 70-е годы был достигнут прорыв в изучении термодинамики сорбции газов полимерами. Важную роль сыграла полуэмпирическая модель двойной сорбции Д. Пола, У. Короса и А. Стерна [202], хотя сегодня она уступила место более строгим и совершенным моделям. Теории способствовали накоплению огромного массива информации о растворимости газов в полимерах, что крайне важно при выборе мембранных материалов.

В 80-е годы начали использовать зондовые методы для характеристики свободного объема в полимерах. Современные работы по мембранам используют спектроскопию времени жизни пози-

трония, обращенную газовую хроматографию (В.П. Шантарович, Ю.П. Ямпольский, Г. Длубек, И. Джин) [203].

Вскоре появились работы по компьютерному моделированию структуры свободного объема и транспортных и сорбционных параметров мембранных материалов. Наиболее значительный вклад в этой области был сделан У. Сютером, Д. Теодороу, Д. Хофманном, А. Санчесом [204]. Сегодня методы молекулярной динамики и механики, метод Монте-Карло позволяют предсказать коэффициенты растворимости газов с точностью до 30% и коэффициенты диффузии. В ближайшие 10–20 лет методы компьютерного моделирования, по-видимому, будут всерьез конкурировать с экспериментальными методами. К сожалению, следует отметить, что методы компьютерного моделирования мембранных материалов (особенно метод молекулярной динамики), быстро развивающиеся в Европе и США, практически отсутствуют в работах, проводимых в России.

Серьезной мотивацией исследований в области мембранных материалов в течение долгих лет служил поиск связи между структурой исходных полимеров и свойствами мембранных материалов на их основе. Сегодня накоплена информация для многих сотен полимеров разной структуры и на этой основе возможно достаточно точное предсказание транспортных параметров по химической структуре с использованием метода групповых вкладов [205]. В то же время поток публикаций по испытанию полимеров разной структуры пошел на убыль: максимум пришелся на середину 90-х годов. Сейчас идет поиск новых подходов для управления мембранными свойствами.

Популярное направление последних лет – введение добавок наночастиц с целью увеличения селективности и(или) проницаемости мембранных материалов. Однако теории или модели происходящих явлений пока не существует.

ХИМИЧЕСКИЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Твердофазная полимеризация

Интерес к процессам полимеризации в твердых мономерах возник в 50-х годах (Шапиро, Мага и другие [206]). Первым был заподimerизован

кристаллический акриламид под действием излучения высокой энергии. Стоял вопрос о влиянии упорядоченности в фазе мономера на способность вещества к полимеризации. Интерес представляла также стереохимия образующихся полимерных цепей. Оказалось, что полимеризация протекает в твердом мономере. Однако из-за несоответствия геометрических параметров кристаллических решеток мономера и полимера скорость полимеризации была низкой, процесс сопровождается аморфизацией мономеров, и образовывались аморфные, атактические полимеры.

Новый шаг был сделан в конце 50-х годов В.А. Каргиным, В.А. Кабановым и В.П. Зубовым [207]. Было обнаружено, что в пленках замороженных мономеров (акрилонитрил, метилметакрилат, стирол и т.д.) при совместной конденсации паров (молекулярных пучков) мономеров с парами металлов (Na, K, Ca) или солей (NaCl, BaCl₂) при низких температурах (ниже –100°C) идет “взрывная” полимеризация. В этих условиях удалось заподimerизовать альдегиды (формальдегид, ацетальдегид) и даже ацетон [208–210]. Было установлено [207, 210–214], что необходимые для полимеризации условия возникают в момент фазового перехода твердого мономера, в частности при кристаллизации исходно аморфных мономеров. Быстрый рост цепей обеспечивается образованием “лабильных заготовок” молекул мономера, в которых сочетаются повышенная подвижность и упорядоченность. Изучение кинетических закономерностей таких процессов позволило рассматривать явление как своеобразный “тепловой взрыв” [214–217].

Активными центрами взрывной низкотемпературной полимеризации являются анион-радикалы [208, 209, 215]. Несольватированный анион-радикал оказался активным возбудителем полимеризации, вероятно, по свободноанионному механизму, а неспаренный электрон анион-радикала остается на конце цепи в виде долгоживущего стабилизированного матрицей состояния. Этот цикл работ сыграл важную роль в становлении и развитии представления о механизмах химических реакций в твердой фазе и при низких температурах и в 1980 г. был удостоен Ленинской премии.

В 30-х годах XX века было установлено, что кристаллический триоксан способен полимеризоваться с образованием полиоксиметилена. Оси цепей полимера ориентированы вдоль одной из кристаллографических осей мономера [218]. Кинетика полимеризации в твердом состоянии зависит от физических процессов, происходящих в кристаллах. При полимеризации триоксана реакция протекает гомогенно в массе кристалла вдоль или под углом к направлениям кристаллографических осей мономера. Поэтому скорость реакции уменьшается из-за разупорядочения кристаллической решетки мономера и увеличения числа дефектов, т.е. прекращение реакции при малых степенях превращения, что обусловлено сильными искажениями решетки мономера. Иначе происходит полимеризация кристаллического акриламида. Реакция протекает гетерогенно на границе раздела полимер-мономер и ускоряется с увеличением количества дефектов, которые появляются в ходе процесса вследствие разрушения кристаллической решетки мономера [218–220].

Механизм анизотропной полимеризации кристаллических мономеров предложен Ал.Ал. Берлиным [218–220]. В его основе лежат следующие представления.

1. Существует несколько констант скорости начального акта присоединения первого мономера к активированному излучением или катализатором инициирующему центру.

2. При росте материальной цепи на активном центре возникает кристаллографическая анизотропия цепей полимера, которая обусловлена существованием кристаллической решетки мономера. Иными словами, скорость роста макромолекулярных цепей гораздо больше в одном из направлений решетки мономера, чем в других.

3. Активные центры полимеризации, имеющие одну и ту же химическую структуру, но находящиеся в различном окружении, обладают разной реакционной способностью.

Оказалось, что ММ полимеров, полученных катионной полимеризацией триоксана в твердом состоянии, значительно выше, чем полимеров, синтезированных в растворе. Это связано с низкой подвижностью в твердой фазе примесей, ограничивающих рост цепей. Исследование ядерной спин-решеточной релаксации в твердофаз-

ной системе полиоксиметилена в матрице триоксана указывает на гомогенный характер реакции полимеризации [220].

Геометрия решетки триоксана определяет не только направление роста полимерной цепи и скорость процесса, но и свойства образующегося полимера. При полимеризации в твердом состоянии получается ориентированный кристаллический полиоксиметилена. Полученные в твердом состоянии полимеры по степени кристаллическости превышают полиоксиметилены, синтезированные другими методами.

Для объяснения кинетических особенностей полимеризации в твердом состоянии в 1960 г. Нобелевский лауреат Н.Н. Семенов предложил гипотезу об “энергетических цепях” [222]. Предположено, что молекулы мономера в решетке образуют “заготовки” будущей полимерной молекулы. В этих “заготовках” упорядоченное расположение молекул мономера сочетается с их удобной для полимеризации ориентацией. В “заготовке” создаются благоприятные условия для передачи энергии, выделившейся в элементарном акте присоединения, к соседней молекуле, что приводит к ее активации без дополнительного подвода тепловой энергии; таким образом, вся “заготовка” почти мгновенно, за время $10^{-13} \bar{P}$ (\bar{P} – средняя степень полимеризации), в результате осуществления такой энергетической цепи превращается в полимерную молекулу. При встрече растущей цепи с дефектом решетки, нарушающим благоприятное расположение молекул мономера, рост цепи прекращается. Модель оказала серьезное влияние на представления ученых-полимерщиков о твердофазных реакциях.

*Химические реакции в твердых телах
в условиях внешнего давления
и деформации сдвига*

Реакции в твердой фазе имеют долгую историю в органической и неорганической химии. Хорошо известно, что химические реакции в твердой фазе без растворения или плавления реагентов зачастую протекают быстро и эффективно. В твердофазных процессах были синтезированы тугоплавкие вещества и интерметаллиды, неорганические и органические соединения, молекулярные комплексы, модифицированы полимеры

и фармацевтические препараты, созданы полимерные композиты [223–226].

Химические твердофазные процессы в полимерной науке часто проводят на наковальнях Бриджмена и в экструдерах, переоборудованных для медленного деформирования твердых тел. Более 30 лет назад Н.С. Ениколопов опубликовал первое сообщение о полимеризации ряда твердых виниловых мономеров в наковальнях Бриджмена при действии высокого давления и деформации сдвига. С тех пор в таких условиях было исследовано превращение сотен органических веществ и десятки типов химических реакций [226]. Были проведены реакции полимеризации различных соединений, поликонденсации, полимераналогичные превращения, циклизация, полиприсоединение и другие. Удалось запolyмеризовать даже химические соединения, неспособные к полимеризации в обычных условиях, такие как бензол. Эти пионерские работы в области полимеров являются сегодня наиболее полными и широкими. Однако следует напомнить, что первым процессы образования полимеров на наковальнях наблюдал П. Бриджмен в 30–40-е годы [228].

Под гидростатическим давлением, в отсутствие деформирования, реакции в наковальнях не происходит. Кроме того, существует пороговое давление, ниже которого реакции не идут даже при деформации. Было показано, что в зоне деформирования и при давлениях выше критического реакции протекают в твердой фазе, отсутствует плавление, которое может возникать при трении поверхности наковален о деформируемое вещество. Чаще всего продукты таких твердофазных реакций отличаются по своему химическому строению от продуктов, полученных в жидкой фазе. Было обнаружено, что реакции с образованием полимеров на наковальнях имеют низкие значения энергии активации. Однако повышенная температура зачастую необходима для облегчения деформируемости материала.

Большинство органических веществ (мономеров) кристаллизуются при повышении давления. Иными словами, твердофазные реакции происходят в кристаллическом состоянии реагентов. Однако вода и некоторые вещества с большей плотностью в жидком состоянии не кристаллизуются под давлением. Под давлением молекулы воды поляризуются и возникают дополнительные воз-

можности кислотного катализа реакций за счет переноса протонов воды.

Поляризация компонентов, участвующих в процессе деформирования, приводит к необычным явлениям рекристаллизации полимеров, зависящим от химического строения компонентов (проводящий, диэлектрик, ионный кристалл и т.д.). Физико-химическое состояние участников реакции при этом ближе к тому, которое формируется при деформировании [229]. При повороте наковален (сдвиговое деформирование) смежные монослои вещества смещаются, возникают напряжения, приводящие к активации колебательных процессов и повышению электронных уровней молекул реагентов. Все это способствует переносу электронов и протонов, которые способны инициировать химические реакции.

Активация твердых веществ при действии высоких давлений и сдвиговых деформаций создает возможность целенаправленного химического превращения с образованием неплавких и плохо растворимых веществ. Сегодня метод оказался эффективным для химической модификации полисахаридов, широко распространенных в природе, биосовместимых и биоразлагаемых полимеров. Интересны и важны процессы превращения полисахаридов в их производные, например реакции карбоксиметилирования целлюлозы, дезацетилирования хитина, модификации ПЭ и ПП и т.п.

Твердофазные реакции зачастую характеризуются высокой селективностью. Например, синтез хитозана из хитина дает степень дезацетилирования более 90% при очень низком по сравнению с жидкофазным методом соотношением щелочь : полисахарид. Реакция прививки малеинового ангидрида к ПП не сопровождается деформацией полиолефина.

Совместным деформированием твердых тел различной химической природы получены привитые сополимеры, например хитозана и поливинилового спирта, которые представляют собой особый вид полимерных носителей, способных образовывать интерполимерные комплексы в нейтральных водных средах и органических растворителях, мембраны, микрокапсулы, пленки и волокна, а также стабилизировать неорганические наночастицы, терапевтические агенты различной природы.

Влияние внешнего гидростатического давления на кинетику реакций макрорадикалов в твердых полимерах было исследовано А.Л. Бучаченко и А.Л. Коварским [230] в 80-х годах. Изучение молекулярной подвижности в полимерах в условиях высоких давлений позволило определить объем и энергию активации в радикальных реакциях. В 70–80-х годах были исследованы объемные эффекты в кинетике рекомбинации макрорадикалов, сегментальной динамике и молекулярной подвижности.

Результаты по кинетике реакций в условиях гидростатического сжатия позволили получить новые данные о факторах, определяющих скорость радикальных реакций. Спиновыми зондами в этих исследованиях служили парамагнитные частицы – стабильные нитроксильные радикалы, синтезированные впервые в 60-х годах Э.Г. Розанцевым и М.Б. Нейманом [231]. Анализ вращательной подвижности стабильных радикалов, внедренных в исследуемую среду, дал информацию о динамике зондов и окружающих их макромолекул [232]. Метод позволил изучать физические превращения в полимерах, дефекты упаковки, фазовый состав и структуру межфазных областей в композитах с полимерной матрицей [232–236].

Для большого числа полимерных систем была получена зависимость между константой скорости k и временами релаксации сегментальных движений τ . Единая зависимость $\lg k = f(\lg \tau)$ выполняется для макрорадикалов различной структуры: концевых, срединных, содержащих бензольные кольца, ординарные и двойные связи. Таким образом, специфика полимерной матрицы как релаксационно-затрудненной системы состоит в нивелировке реакционной способности частиц; молекулярная динамика становится свойством материала, характеризующим его реакционную способность.

Две особенности барических зависимостей являются общими как для реакций рекомбинации радикалов, так и для молекулярной подвижности. Первая из них – высокие положительные значения объемов активации (резкое торможение реакции давлением); вторая – нелинейность барических зависимостей. Объемы активации реакций V^* меняются в интервале 10–80 см³/моль в зависимости от физического состояния полимера, тем-

пературы, давления и слабо зависят от структуры макрорадикала. Таким образом, значения V^* бимолекулярных реакций в полимерах положительны, а не отрицательны, как в жидкофазных реакциях. Кроме того, они близки к величине V^* для мелкомасштабных β -релаксационных процессов и значительно меньше, чем V^* для α -процессов.

Было установлено, что причина нелинейности барических зависимостей констант скоростей k и времен корреляции заключается в изменении с давлением объемного модуля (сжимаемости). Вклад изменений объема системы в константу скорости k является определяющим. Подтверждает это положение линейная зависимость V^* от сжимаемости. Следствием такой зависимости являются результаты по изменению объема активации с температурой и давлением.

Таким образом, объемы активации реакций в полимерах имеют иной физический смысл, чем для жидкофазных реакций – они характеризуют не изменение объема молекул при образовании активированного комплекса, а минимальный размер флуктуаций свободного объема, необходимых для его формирования.

Образование стеклообразных полимерных сеток

В 70–80-х годах XX века заметный прогресс был достигнут в исследованиях кинетики процессов формирования сетчатых полимеров как в цепной, так и в ступенчатой полимеризации. После открытия К. Дусек [237–239] явления микро-синерезиса в ходе химической реакции стало очевидным, что процесс трехмерной радикальной полимеризации виниловых мономеров следует рассматривать как сложную цепь взаимосвязанных химических и физических превращений. Эта идея легла в основу микрогетерогенной модели трехмерной радикальной полимеризации [240, 241]. В указанных работах последовательно выявлено влияние микрогетерогенного характера формирования сетки на кинетику всех элементарных актов полимеризации и свойства образующегося полимера.

Тогда же впервые в мировой литературе был систематизирован и обобщен обширный экспериментальный и теоретический материал по кинетике различных процессов синтеза полимерных сеток, формировании их структуры и физико-ме-

ханических свойств в ходе их образования [241–245]. Результаты и представления о молекулярной, топологической и надмолекулярной структуре эпоксиаминных полимеров по существу заложили основы химии и физики густосетчатых полимерных систем [241–245].

Важную роль в области сетчатых полимеров сыграли работы по развитию методов характеристики химической неоднородности исходных реакционноспособных олигомеров [246]. В них впервые было введено понятие распределения макромолекул по типам функциональности, которое сегодня широко используется исследователями.

Во многих случаях полимеризация или поликонденсация жидких мономеров (олигомеров) в блоке ведет (при постоянной температуре процесса) к изотермическому переходу реагирующей системы из жидкого в твердое состояние. При образовании эпоксидных сеток такой процесс был назван “стеклованием в процессе химического сшивания” [245] (например, при образовании эпоксидных и полиэфиракрилатных сеток [240]). Обычно процесс сшивания завершается из-за прекращения взаимодиффузии реагентов при переходе системы в твердое стеклообразное состояние. В тех случаях, когда образующийся полимер не растворяется в жидком мономере, образующиеся цепи выпадают из жидкого мономера и образуют фазу твердого полимера, кристаллическую (полиоксиметилен) или стеклообразную (атактический полистирол). Как правило, в таких системах все активные центры роста цепей остаются в жидкой фазе, а реакция продолжения цепи в твердом полимере не идет.

Однако во многих случаях жидкая реагирующая система, в которой происходит рост цепей, при достижении определенной их длины целиком переходит в твердое состояние, где реакция завершается. Примером таких процессов являются поликонденсационные реакции отверждения эпоксидных смол [242–245] и вторая стадия образования полиимидов [246], а также реакции полимеризации олигоэфиракрилатов [240, 241].

Хотя рост цепи продолжается в стеклообразной фазе материала, реакция переходит в диффузионный режим, существенно замедляется и вскоре прекращается совсем в полимерно-олигомерном стекле. При этом в системе могут оставаться

значительные количества способного к реакциям роста цепи мономера (олигомера) [248]. Чем ниже температура реакции, тем при меньшей длине цепи и меньшей конверсии процесса происходит переход системы в твердое состояние. Описанное явление получило название “химического стеклования” и впервые было понято и интерпретировано отечественными [245, 250] и американскими исследователями [247].

Образующиеся полимеры имеют, как правило, необычные структуру и свойства. Небольшое повышение температуры системы приводит к продолжению процесса роста цепей вплоть до следующего ее химического застекловывания и остановки реакции. Такой ступенчатый процесс химического стеклования ведет к разной топологической структуре конечных продуктов. В системах наряду с диффузионным пределом реакции обязательно существует “топологический предел”, когда в системе остаются реакционноспособные группы, но реакция между ними не идет из-за топологических молекулярных ограничений [248]. Необычны свойства рассматриваемых систем. Температура стеклования конечного стеклообразного полимерного материала, образовавшегося в таком процессе, всегда очень близка к температуре отверждения (в пределе – совпадает), т.е. $T_c \cong T_{\text{реакц}}$. Отверждение эпоксидов при низких температурах (40–50°C) ведет к образованию полимеров с низкой конверсией, но очень высоким уровнем механических свойств (особенно модулей сжатия, достигающих при комнатной температуре 5–6 ГПа [245, 250]), что указывает на плотно упакованную структуру образующихся при низкой температуре эпоксидных стеклообразных сеток. Столь совершенной структуры и упаковки эпоксидных полимеров никогда не удастся достичь при длительном отжиге. Аналогичные явления наблюдали в ходе имидизации при синтезе полиимидов [247].

В ряде процессов образования и модификации многокомпонентных реагирующих полимерных систем химические реакции сопровождаются фазовыми превращениями компонентов системы. Примером служит модификация эпоксидных сетчатых полимеров добавками каучуков в отверждаемую систему. Целью является повышение пластичности, вязкости разрушения и ударной прочности отвержденных эпоксиполимеров. В ходе отверждения исходно гомофазная компо-

зияция претерпевает микрофазовое расслоение с образованием гетерофазного полимера. При исследовании этого процесса впервые было обнаружено необычное явление образования каучукообразных гетерофазных частиц с уни-, би- или даже полимодальным распределением по размерам [250], зависящее от условий реакции отверждения и, в частности, от кинетики реакции. Было установлено, что характер распределения определяется влиянием уже растущих частиц на нуклеацию частиц нового поколения [251, 252]. Условия конкуренции между процессами нуклеации и роста за “строительный материал” полностью определяют характер распределения частиц по размерам и, в конечном счете, эффективность модификации добавками каучука эпоксидных полимерных матриц. Результаты исследований суммированы в ряде обзоров и монографии [252–254] и отмечены премией им. акад. В.А. Каргина Академии наук России в 2005 г.

Теоретический анализ кинетики фазового разделения бинарных полимерных смесей выявил принципиально новую схему процесса, обусловленную его торможением в окрестностях неустойчивых релаксационных мод. В работах [255–258] исследована термодинамика микрофазного разделения марковских сополимеров с учетом их сжимаемости и полидисперсности. Разработана модель фазового разделения, инициированного реакцией отверждения полимерной смеси, теоретически объяснена аномальная температурная зависимость вязкости бинарной полимерной смеси вблизи границы термодинамической устойчивости ее однородного состояния [259, 260].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
2. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
3. *Китайгородский А.И.* Порядок и беспорядок в мире атомов. М.: Физматгиз, 1959.
4. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1976–1984. Т. 1–3.
5. *Вайнштейн Б.К.* Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
6. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
7. *Hermann K., Gerngross O., Abitz W.* // Z. Phys. Chem. 1930. V. 10. P. 371.
8. *Keller S.* // Phys. Mag. 1957. V. 2. P. 1171.
9. *Fischer E.W.* // Z. Naturforsch. 1957. V. 12a. P. 753.
10. *Peterlin A., Fischer E.W., Reinhold Chr.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1403.
11. *Hoffman J.D., Weeks J.J.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 4301.
12. *Hoffman J.D.* // SPE Trans. 1964. V. 4. P. 4315.
13. *Hoffman J.D., Lauritzen J.I., Jr., Passaglia E., Ross G.S., Frolen L.J., Weeks J.J.* // Kolloid. Zh. 1969. V. 231. P. 564.
14. *Hoffman J.D., Frolen L.J., Ross G.S., Lauritzen J.I., Jr.* // J. Res. Natl. Bur. Standt. A. 1975. V. 79. P. 671.
15. *Anderson F.R.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 64.
16. *Wunderlich B., Arakawa T.* // J. Polym. Sci. A-2. 1964. V. 2. P. 3697.
17. *Bassett D.C.* // Polymer. 1976. V. 17. № 6. P. 460.
18. *Bassett D.C., Block S., Piermarini G.J.* // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 4146.
19. *Зубов Ю.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф., Котов Н.М., Селихова В.И., Щирец В.С., Белов Г.П.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 217. С. 1118.
20. *Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
21. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
22. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972–1977. Т. 1–3.
23. *Щербина М.А., Чвалун С.Н., Унгар Г.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 723.
24. *Bowden P.B., Young R.J.* // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. P. 2034.
25. *Олейник Э.Ф.* // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2137.
26. *Bartczack Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. P. 1396.
27. *Бернштейн М.Л., Займовский В.А.* Механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1979.
28. *Chen W.F., Han D.J.* Plasticity for Structural Engineers. New York: Springer-Verlag, 1988.
29. *Lin L., Argon A.S.* // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 2. P. 294.

30. *Galeski A.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 12. P. 1643.
31. *Каргин В.А., Соголова Т.И.* // Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. № 5. С. 867.
32. *Каргин В.А., Соголова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 7. С. 1039.
33. *Каргин В.А., Соголова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 7. С. 1208.
34. *Каргин В.А., Соголова Т.И.* // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 9. С. 1325.
35. *Каргин В.А., Андрианова Г.П., Кардаш Г.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 267.
36. *Андрианова Г.П., Каргин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
37. *Баженов С.Л., Ковальчук Е.П.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 501.
38. *Джейл Ф.Х.* Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.
39. *Holland V.F.* // *J. Appl. Phys.* 1954. V. 35. P. 1351.
40. *Argon A.S., Galeski A., Kazimierzczek T.* // *Polymer.* 2005. V. 46. № 25. P. 1178.
41. *Bartczack Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E.* // *Polymer.* 1996. V. 37. № 11. P. 2113.
42. Физическая мезомеханика. 1998. Т. 1. № 1.
43. *Скотт Э.* Нелинейная наука. М.: Физматлит, 2007.
44. *Маневич Л.И., Михлин Ю.В., Пилипчук В.В.* Метод нормальных колебаний для существенно нелинейных систем. М.: Физматгиз, 1989.
45. *Vakakis A.F., Manevitch L.I., Mikhlin Yu.V., Pilipchuk V.V., Zevin A.A.* Normal Modes and Localization in Nonlinear Systems. New York: Wiley, 1996.
46. *Zubova E.A., Balabaev N.K., Manevitch L.I.* // *Polymer.* 2007. V. 48. № 6. P. 1802.
47. *Balabaev N.K., Gendelman O.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. E.* 2001. V. 64. № 3. P. 036702.
48. *Savin A.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 144 302.
49. *Маневич Л.И., Савин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1209.
50. *Manevitch L.I., Savin A.V.* // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 4. P. 4713.
51. *Savin A.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. № 17. P. 11338.
52. *Manevitch L.I., Savin A.V., Lamarque C.-H.* // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. P. 014305.
53. *Yakushevich L.I., Savin A.V., Manevitch L.I.* // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 66. P. 016614.
54. *Маневич Л.И.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 12. С. 2215.
55. *Мусяенко А.И., Балабаев Н.К., Маневич Л.И.* // Докл. АН. 2002. Т. 384. № 2. С. 213.
56. *Зархин Л.С., Шеберстов С.В., Панфилович Н.В., Маневич Л.И.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 4. С. 644.
57. *Enikolopyan N.N., Manevitch L.I., Zarkhin L.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 39. P. 431.
58. *Flory P.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1956. V. 234. P. 73.
59. *Панков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Знание, 1977.
60. *Волохина А.В., Кудрявцев Г.И.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 372.
61. *Панков С.П.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 43.
62. *Roviello A., Sirigu A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1975. V. 13. P. 455.
63. *Скорородов С.С.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 161.
64. *Хохлов А.Р.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 7.
65. *Платэ Н.А., Шибаев В.П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
66. *Plate N., Shibaev V.* Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. New York: Plenum Press, 1987.
67. *Шибаев В.П., Фрейдзон Я.С., Платэ Н.А.* // Труды II Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1975. Т. 2. С. 164.
68. *Шибаев В.П., Фрейдзон Я.С., Платэ Н.А.* А. с. 525709 СССР. 1976.
69. *Шибаев В.П., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. № 5. С. 923.
70. *Shibaev V.P., Plate N.A.* // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 60/61. P. 175.
71. *Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Voiko N.I.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 5. P. 729.
72. *Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media* / Ed. by V.P. Shibaev. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1996.
73. *Америк Ю.Б., Кренцель Б.А.* Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
74. *Tsvetkov V.N., Rjuntsev E.I., Shtennikova I.N.* // *Liquid Crystalline Order in Polymers* / Ed. by A. Blumstein. New York: Acad. Press, 1978. P. 44.

75. Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибаяев В.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601.
76. Shibaev V.P., Boiko N.I. // Silicon-containing Dendritic Polymers / Ed. by P. Dvornik, M. Owen. London: Springer, 2008.
77. Шандрюк Г.А., Коваль М.В., Купцов С.А., Сосновский Г.М., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 434.
78. Шандрюк Г.А., Ребров А.В., Васильев Р.В., Дорофеев С.Г., Мерекалов А.С., Гаськов А.М., Тальрозе Р.В. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1879.
79. Пибалк Д.А., Барматов Е.Б., Шибаяев В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 610.
80. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I. // Progr. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 5. P. 729.
81. Roges D., Brandt H., Finkelmann H., Martinoty P. // Makromol. Chem. Phys. 2006. V. 207. P. 735.
82. Шибаяев В.П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Т. 3. № 17. С. 12.
83. Warner M., Terentijev E. // Liquid Crystal Elastomers. Oxford: Oxford Univ. Press, 2007. P. 424.
84. Папков В.С., Годовский Ю.К. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 124.
85. Куличихин В.Г., Антипов Е.М., Волков В.С., Терещин А.Л., Лебедев Ю.А., Платэ Н.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Т. 3. № 17. С. 69.
86. Кобеко П.П. Аморфные вещества. Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
87. Кувшинский Е.В., Сидорович А.В. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 3403.
88. Кувшинский Е.В., Сидорович А.В. // Завод. лаб. 1959. Т. 25. С. 1124.
89. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. С. 2204.
90. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
91. Kovacs A.J. // Adv. Polym. Sci. 1963. V. 3. P. 394.
92. Kovacs A.I. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1984. 0077/8923/81/0371-0038. P. 38.
93. Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1139.
94. Богданова Л.М., Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1400.
95. Александров В.Н., Богданова Л.М., Найдовская В.И., Тарасов В.И., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 914.
96. Богданова Л.М., Грищенко А.Е., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Композиционные полимерные материалы. 1985. № 24. С. 14.
97. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990.
98. Нехода А.Р., Ростиашвили В.Г., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 768.
99. Bershtein V.A., Egorov V.M., Egorova L.M., Ryzkov V.A. // Thermochim. Acta. 1994. V. 238. P. 41.
100. Bershtein V.A., David L., Egorov V.M., Pissis P., Sysel P., Yakushev P.N. // Polyimides and Other High Temperature Polymers / Ed. by K. Mittal. Utrecht–Boston: VSP, 2005. V. 3. P. 353.
101. Bershtein V.A., Yakushev P.N., Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Pissis P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1999. V. 37. P. 429.
102. Bershtein V.A., Egorova L.M., David L., Kanapitsas A., Meszaros O., Pissis P., Sysel P., Yakushev P.N. // J. Macromol. Sci., Phys. 2002. V. 41. P. 419.
103. Bershtein V.A., David L., Egorov V.M., Egorova L.M., Yakushev P.N., Pissis P., Sysel P., Sindelar V. // Polymer. 2002. V. 43. P. 6943.
104. Bershtein V.A., David L., Egorov V.M., Fainleib A.M., Grigorieva O., Bey I., Yakushev P.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 3261.
105. Kovarskii A.L. // High Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by A.L. Kovarskii. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 117.
106. Коварский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
107. Кобеко П.П., Кувшинский Е.В., Гуревич Г.И. // Изв. АН СССР. Сер. физ. Т. 6. С. 329.
108. Александров А.П., Лазуркин Ю.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1939. Т. 9. С. 249.
109. Кувшинский Е.В. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1939.
110. Лазуркин Ю.С. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ФТИ им. В.Л. Карпова, 1954.
111. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. С. 239.
112. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

113. Александров А.П. // Сб. тр. Первой и Второй конференции по высокомолекулярным соединениям. Л.: Изд-во АН СССР, 1945.
114. Лазуркин Ю.С., Фогельсон Р.Л. // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 3.
115. Robertson R.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 10. P. 3950.
116. Oleinik E.F. // High Performance Polymers / Ed. by E. Baer, S. Moet. Munich: Hauser, 1990. P. 79.
117. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
118. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котелянский М.И. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 5. С. 773.
119. Oleinik E.F., Rudnev S.N., Salamatina O.B., Shenogin S.V., Kotelianskii M.I., Paramzina T.V., Nazarenko S.I. // e-Polymers. 2006. № 029.
120. Shenogin V.V., Hoehne G.W.H., Oleinik E.F. // Thermochim. Acta. 2002. V. 391. P. 13.
121. Олейник Э.Ф., Рудник С.Н., Саламатина О.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2107.
122. Аржаков С.А., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 318.
123. Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Парамзина Т.В., Кравченко М.А., Шантарович В.П., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1815.
124. Руднев С.Н., Саламатина О.Б., Котомин С.В., Жиженков В.В., Егоров Е.А., Олейник Э.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 11. С. 1927.
125. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Sinani A.B., Bershtein V.A. // Thermochim. Acta. 1994. V. 238. P. 429.
126. Argon A.S. // Encyclopedia Material Science and Technology / Ed. by R.W. Cahn, VCH Publ., 1993. V. 6. P. 461.
127. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
128. Donald A. // Encyclopedia Materials Science and Technology / Ed. by R.W. Cahn, VCH Publ., 1993. V. 6.
129. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
130. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: 1995.
131. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
132. Шантарович В.П., Быков Г.П., Мусаелян И.Н., Татур Ф.О., Шишкин А.В. // Пласт. массы. 1977. № 10. С. 50.
133. Шантарович В.П., Кевдина И.Б., Филимонов М.К., Михайлов В.И. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 5. С. 616.
134. Гольданский В.И., Шантарович В.П., Онищук В.А., Акутин М.С., Ениколопов Н.С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 3. С. 636.
135. Гольданский А.В., Онищук В.А., Шантарович В.П., Волков В.В., Ямпольский Ю.П. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 8. С. 149.
136. Шантарович В.П., Кевдина И.Б., Аржаков М.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 703.
137. Олейник Э.Ф., Шеногин С.В., Парамзина Т.В., Руднев С.Н., Шантарович В.П., Азаматова З.Л., Rakula T., Fischer E.W. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1944.
138. Шантарович В.П., Новиков Ю.А., Олейник Э.Ф., Аржаков М.С., Ступель З.К., Саламатина О.Б., Кевдина И.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1338.
139. Шантарович В.П., Suzuki T., Ямпольский Ю.П., Budd P., Густов В.В., Пастухов А.В., Бердонос С.С., Божевольнов В.Е. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 4. С. 423.
140. Shantarovich V.P. // J. Nuclear Radiochem. Sci. 2006. V. 7. № 1. P. R37.
141. Frenkel S.Ya., Shaltyko L.G., Elyashevich G.K. // J. Polym. Sci. C. 1970. № 30. P. 47.
142. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 323.
143. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 12. С. 920.
144. Вишневков С.А., Тагер А.А. // Физико-химическая гидродинамика. Свердловск, 1985. С. 51.
145. Русинова Е.В., Вишневков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1602.
146. Баранов В.Г. // Химические волокна. 1977. № 3. С. 14.
147. Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2129.
148. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
149. Elyashevich G.K., Baranov V.G., Frenkel S.Ya. // J. Macromol. Sci. B. 1977. V. 13. № 22. P. 255.
150. Pennings A.J., Menninger K.E. // Ultra High Modulus Polymers / Ed. by A. Cifery, I.M. Ward. London: Appl. Sci. Publ., 1979. P. 117.

151. *Smith P., Lemstra P.J., Pennings A.J.* // Polym. Bull. 1979. V. 1. P. 733.
152. *Yan R.J., Hine P.Y., Ward I.M., Olly P.H., Basset D.C.* // J. Mater. Sci. 1997. T. 32. № 18. P. 4821.
153. *Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я.* Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкина. М.: Химия, 1980. С. 9.
154. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2380.
155. *Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 723.
156. *Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
157. *Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А.* Пат. 2140936. Россия. Приоритет от 15.04.97.
158. *Ельяшевич Г.К., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Господинова Н.П.* Пат. 97116641/28(17368). Россия. Приоритет от 01.10.97.
159. *Смирнов М.А., Боброва Н.В., Pientka Z., Ельяшевич Г.К.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 7. С. 1231.
160. *Шибяев В.П., Бобровский А.Ю., Ельяшевич Г.К.* // Жидкокристаллические и фотохромные композиции на основе пористых пленок полиэтилена. Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 4(18). С. 107.
161. *Zhurkov S.N., Vettegren V.I., Novak I.I.* // Proc. Int. Conf. on Fracture. London: Chapman and Hall, 1969.
162. *Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования прочности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993.
163. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский А.Э.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
164. *Vettegren V.I., Prokopchuk N.R., Korzavin I.N., Koton M.M., Frenkel S.Ja.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1979. V. 16. № 2. P. 163.
165. *Салганик Р.Л., Слуцкер А.И., Айдаров Х.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362.
166. *Бреслер С.Е., Журков С.Н., Казбеков Е.Н., Саминский Е.М., Томашевский Э.Е.* // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 3. С. 358.
167. *Tomashevski E.Je., Misrov S.* // Plaste Kautsch. 1972. V. 19. № 1. S. 11.
168. *Журков С.Н., Новак И.И., Веттегрень В.И.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 157. № 6. С. 1431.
169. *Куксенко В.С., Слуцкер А.И., Ястребинский А.А.* // Физика твердого тела. 1967. Т. 9. № 8. С. 2390.
170. *Тамуж В.П., Куксенко В.С.* Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978.
171. *Бронников С.В., Титенков Л.С., Веттегрень В.И., Кулик В.Б.* // Хим. волокна. 2002. № 2. С. 54.
172. *Слуцкер А.И., Веттегрень В.И., Гиляров В.Л., Додобаев Г., Кулик В.Б., Титенков Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1168.
173. *Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Титенков Л.С., Кулик В.Б., Гиляров В.Л.* // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 2. С. 227.
174. *Топчиев А.В., Гейдерих М.А., Каргин В.А., Кренцель Б.А., Давыдов Б.Э., Полак Л.С., Кустанович И.М.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. С. 312.
175. *Бах Н.А., Битюков В.Д., Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. С. 135.
176. *Берлин А.А.* Избранные труды. Воспоминания современников. М.: Наука, 2002.
177. *Органические полупроводники* / Отв. ред. А.В. Топчиев. М.: Наука, 1963.
178. *Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
179. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1811.
180. *Frankevich E.L., Chaban A.N., Tribel M.M., Blumstengel S., Kobryanskii V.M.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 261. № 4–5. P. 545.
181. *Borsenberger P.M., Weiss D.S.* Organic Photoreceptors for Xerography. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1998.
182. *Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J.* // Chem. Commun. 1977. V. 16. P. 578.
183. *Handbook on Conducting Polymers* / Ed. by T. Skotheim, J. Reynolds. New York: CRC Press, 2007.
184. *Dennler G., Bereznev S., Fichou D. et al.* // Solar Energy. 2007. V. 81. P. 947.
185. *Sirringhaus H., Tessler N., Friend R.H.* // Science. 1998. V. 280. P. 1741.
186. *Kim J.Y., Lee K., Coates N.E., Moses D., Nguyen T.-Q., Dante M., Heeger A.J.* // Science. 2007. V. 317. P. 222.
187. *Yang Y., Ouyang J., Ma L., Tseng R.J.-H., Chu Ch.-W.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 1001.
188. *Lee M.S., Kang H.S., Joo J., Epstein A.J., Lee J.Y.* // Thin Solid Films. 2005. V. 477. P. 169.

189. Ванников А.В., Гришина А.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 531.
190. Берлин А.А., Черкашин М.Г., Сельская О.Г., Ли-манов В.В. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 12. С. 1817.
191. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Парини В.П. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 5. С. 689.
192. Дулов А.А., Гуров А.А., Лиогонький Б.И., Бер-лин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 74.
193. Берлин А.А., Дранкин И.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 6. С. 1339.
194. Берлин А.А., Парини В.П., Тальрозе В.Л., Фран-кевич Б.Л., Черкашин М.Г. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 1123.
195. Берлин А.А., Матвеева Н.Г. // Высокомолек. со-ед. 1966. Т. 8. № 4. С. 736.
196. Берлин А.А., Блюменфельд Л.А., Семенов Н.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1959. № 9. С. 1689.
197. Берлин А.А., Блюменфельд Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 9. С. 1720.
198. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разде-ления жидких смесей. М.: Химия, 1975.
199. Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г., Хотим-ский В.С. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 184.
200. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7473.
201. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Re-brov A.I., Bondarenko G.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. P. 2133.
202. Paul D.R. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 294.
203. Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66.
204. Hofmann D., Fritz L., Ulbrich J., Schepers C., Böh-ning M. // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 6. P. 293.
205. Matteucci S., Yampolskii Yu., Freeman B.D., Pin- nau I. // Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006. P. 1.
206. Fadaer T.A., Mozawets H. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 475.
207. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П. // Высоко-молек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 265.
208. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П., Папи-сов И.М. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. С. 1098.
209. Панасенко А.А., Паписов И.М., Зубов В.П., Каба-нов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 12. С. 890.
210. Каргин В.А., Кабанов В.А., Паписов И.М., Зу-бов В.П. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. С. 389.
211. Kargin V.A., Kabanov V.A., Papisov I.M. // J. Polym. Sci. C. 1964. V. 4. P. 767.
212. Кабанов В.А., Паписов И.М., Гвоздецкий А.Н., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1787.
213. Паписов И.М., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высо-комолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1779.
214. Гвоздецкий А.Н., Азизов А.Г., Горбунова Н.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 9. № 8. С. 1817.
215. Георгиев Г.С., Панасенко А.А., Юн Э., Голу-бев В.Б., Зубов В.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 7. С. 478.
216. Kohlschutter H.W., Sprenger L. // Z. Phys. Chem. 1932. V. 16. P. 282.
217. Трофимова Г.М., Берлин Ал.Ал., Карюхина Г.А., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Ениколо-пян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2329.
218. Berlin A.A., Trofimova G.M., Pachomova L.K., Prut E.V., Barkalov I.M., Kuz'mina S.S., Enikolopy- an N.S., Gol'danskii V.I. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1967. V. 4(1). № 16. P. 2323.
219. Берлин Ал.Ал., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 5. С. 1104.
220. Урман Я.Г., Прут Э.В., Слоним И.Я., Ениколо-пян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 10. С. 770.
221. Семенов Н.Н. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7-8. С. 196.
222. High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by A.L. Kovarskii. London; Tokyo: CRC Press, 1994.
223. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
224. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 81.
225. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 3. С. 203.
226. Ениколопов Н.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 586.
227. Bridgmen P.W. // Phys. Rev. 1935. V. 48. P. 825.
228. Бутягин П.Ю. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 581.

229. Kovarskii A.L. // High Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by A.L. Kovarskii. Boca Raton: CRC-Press, 1994. P. 117.
230. Rozantsev E.G. Free Nitroxyl Radicals. New York: Plenum Press, 1970.
231. Kovarskii A.L. Molecular Dynamics of Additives in Polymers. Utrecht: VSP, 1998.
232. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
233. Kovarskii A.L. // Polymer Yearbook. Chur; New York: Harwood Acad. Publ., 1996. V. 13. P. 113.
234. Коварский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
235. Kovarskii A.L. // Polymer Yearbook. Chur; New York: Harwood Acad. Publ., 1992. V. 9. P. 107.
236. Dusek K. // J. Polym. Sci. B. 1965. V. 3. P. 209.
237. Dusek K. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 104.
238. Dusek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. P. 1.
239. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
240. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
241. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
242. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
243. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. P. 113.
244. Oleinik E.F. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
245. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
246. Бессонов М.И., Котон М.М. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
247. Берлин Ал.Ал., Ошмян В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2282.
248. Gillham J.K. // Development in Polymer Characterisation / Ed. by J.V. Dawkins. London: Appl. Sci. Publ., 1982. V. 3. Ch. 5.
249. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Акоюян Е.Л., Руднев С.Н., Назаренко С.И., Ениколопян Н.С. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 6. С. 885.
250. Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
251. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 128. P. 95.
252. Rozenberg B.A., Sigalov G.M. // Wiley Polymer Networks Group Review Series, Managing Series / Ed. by R.F.T. Stepto. The Netherlands: Wiley, 1998. V. 1. P. 209.
253. Heterophase Network Polymers: Synthesis, Characterization, Properties / Ed. by B.A. Rozenberg, G.M. Sigalov. London; New York: Taylor and Francis, 2002.
254. Митлин В.С., Маневич Л.И., Ерухимович И.Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
255. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 597.
256. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
257. Mitlin V.S., Manevitch L.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 1. P. 1.
258. Маневич Л.И., Митлин В.С., Шагинян Ш.А. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 283.
259. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 409.

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

Развитие теории полимеров в СССР можно разделить на два этапа. Первый из них, который продолжался примерно до середины 60-х годов XX века, связан с изучением тех свойств полимеров, которые определяются конформационным поведением индивидуальных макромолекул. Возможно, первым классическим исследованием в этой области явилась работа С.Е. Бреслера и Я.И. Френкеля [1] о флуктуациях изгиба длинных молекул, результаты которой вошли в известный курс теоретической физики Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [2]. Следует также отметить динамическую модель¹ полимерной цепи В.А. Каргина и Г.Л. Слонимского [3, 4], которая была использована М.В. Волькенштейном и Ю.Я. Готлибом [6, 7] для описания сегментального движения макромолекул в растворах или расплавах полимеров с учетом внутреннего трения. Отметим, что влияние броуновского движения на поведение цепочки осцилляторов исследовал еще в начале 30-х годов впоследствии репрессированный физик Ю.А. Крутков [8], идеи которого и легли в основу работы [6].

Важнейшим достижением науки о полимерах в СССР в 50-е годы явилась разработка количественной теории гибкости или теории конформаций макромолекул. основополагающие работы, фактически создавшие этот раздел науки о полимерах, были выполнены М.В. Волькенштейном и его учениками Т.М. Бирштейн, Ю.Я. Готлибом и О.Б. Птицыным и суммированы в монографиях [9, 10].

М.В. Волькенштейн начал заниматься физикой полимеров с конца 40-х годов XX века, возглавив лабораторию структуры полимеров в организованном в эти годы в Ленинграде Институте высокомолекулярных соединений (ИВС) АН СССР. Он был крупным специалистом по моле-

кулярной физике и молекулярной спектроскопии и известен не только своими теоретическими исследованиями, но и целым рядом монографий, дающих полный обзор состояния соответствующей области науки. Одна из них еще в “дополимерный” период [11] содержала специальную главу “Строение и физические свойства больших молекул” и подготавливала развитие теории полимеров.

Задачей небольшой теоретической группы, входившей в лабораторию структуры полимеров, стало установление количественной связи между гибкостью полимерных цепей, их химической структурой и физическими свойствами. Главной физической идеей, позволившей решить данную проблему, была концепция поворотно-изомерного механизма гибкости полимерных цепей, выдвинутая М.В. Волькенштейном [11]. Опираясь на спектроскопические данные о поворотной изомерии в низкомолекулярных соединениях, он предположил, что мгновенная конформация полимерной цепи представляется последовательностью поворотных изомеров относительно всех связей главной цепи. Усредненные характеристики молекулярного клубка должны определяться усреднением по совокупности всех мгновенных конформаций.

Для расчета геометрии и энергий поворотных изомеров в макромолекулах различной химической структуры был использован начавший развиваться в это же время метод полуэмпирических межатомных потенциалов. Ряд таких потенциалов был предложен А.И. Китайгородским и его учениками [12]. Дополнительным и крайне важным источником информации о структуре наиболее выгодных поворотных изомеров послужили экспериментальные данные о кристаллических структурах ряда стереорегулярных полиолефинов. Начало управляемого синтеза на основе катализаторов Циглера–Натта и исследований указанных полимеров относится к тому же периоду (см. монографию [10] и ссылки в ней).

Важной задачей была разработка метода усреднения характеристик полимерного клубка.

¹ В мировой литературе название этой стандартной, до сих пор широко используемой модели связано с именем П. Рауза [5].

Конформационные расчеты и простые оценки показали, что спецификой полимеров является корреляция поворотных-изомерных состояний соседних по цепи связей. Это делает изолированный гауссов клубок одномерной кооперативной системы с дискретным набором состояний и позволяет использовать аппарат одномерной модели Изинга, ранее разработанной для описания магнетиков. На основе матричного метода этой модели был предложен способ построения суперматриц, представляющих собой комбинации матриц статистических весов и обычных матриц вращения. В монографии [10] показано, что характеристики такой линейной кооперативной системы, как полимерная цепь, могут быть исследованы также на основе аппарата цепей Маркова.

Работы Ленинградской полимерной школы [9, 10] были высоко оценены П. Флори в его известной монографии [13].

Расширение класса синтезируемых и исследуемых полимеров привело в дальнейшем к необходимости теоретического изучения гибкости макромолекул различной структуры. Была построена теория гибкости полужестких макромолекул с колебательным механизмом гибкости [14], а также плоскими циклическими группировками в цепи (полиимиды, полиамидокислоты) [15]. В последнем случае показано, что увеличение длины эффективных связей приводит к практически свободному вращению около этих связей.

Появление новых разделов науки (молекулярной биологии и молекулярной биофизики) инициировало расширение области теоретических исследований. Монография М.В. Волькенштейна [16] была направлена, в частности, на осознание роли индивидуальных макромолекул в живых системах. Необходимо было исследовать не только конформации макромолекул, но и конформационные переходы. Работы Зимма и Брега (см. подробное изложение в монографии [10]) показали, что модельные теории переходов спираль-клубок в синтетических гомополипептидах и ДНК описываются на основе модели Изинга для линейных кооперативных систем. В 60-е годы был рассмотрен целый ряд вопросов, связанных с вторичной структурой в таких цепях, развита теория переходов спираль-клубок в полипептидах под нагрузкой [17], разработаны методы определения стабильности спирали полипептидов и ДНК по

данным эксперимента [18], развита теория перехода β -структура-клубок в полипептидах [19].

Обширный ряд работ О.Б. Птицына по теории индивидуальных макромолекул посвящен изучению объемных (“дальних”) взаимодействий в полимерах. Отметим здесь лишь одну из первых работ [20] по построению простейшей теории перехода глобула-клубок. В завершеном виде такая теория была опубликована позднее [21].

ТЕОРИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГЛОБУЛ И ПЕРЕХОДОВ КЛУБОК-ГЛОБУЛА

Второй этап развития теории полимеров в нашей стране характеризуется широким использованием методов теоретической физики. Важную роль при этом сыграли работы академика И.М. Лифшица и его учеников.

И.М. Лифшиц вошел в новую для него область полимеров, начиная примерно с середины 1960-х годов, уже имея выдающиеся достижения в теоретической физике металлов, кристаллов и неупорядоченных систем. Его интерес к полимерам возник в значительной степени под влиянием молекулярной биологии. И.М. Лифшиц пришел к выводу, совершенно в ту пору нетривиальному, что именно с биополимеров может начаться построение настоящей биофизики, в частности теоретической физики биологических систем, живой материи. Идея состояла в том, что молекула биополимера, хоть и с огромным трудом, но может допустить строгое понимание на уровне физики, и в то же время она является носителем информации и, следовательно, наделена тем, что несколько туманно можно назвать биологической спецификой.

Идеи И.М. Лифшица, а также семинар по теории полимеров, основанный им на физическом факультете МГУ осенью 1979 г. и проходивший до осени 1982 г. под его руководством, а после смерти И.М. Лифшица – под руководством его учеников А.Ю. Гросберга и А.Р. Хохлова, сыграли огромную роль в последующем развитии теории полимеров. Практически все важные результаты теоретиков Москвы, Ленинграда, Черноголовки, Пущина, Казани, Горького и других городов докладывались на этом семинаре.

С технической точки зрения центральным пунктом первой работы И.М. Лифшица [22] было

установление математической аналогии между статистической механикой полимерной цепочки и квантовой механикой частицы во внешнем потенциальном поле. Незадолго до И.М. Лифшица эта аналогия была впервые отмечена С. Эдвардсом [23], показавшим, что статистическая сумма по всем возможным формам контура полимера в пространстве может быть истолкована по аналогии с интегралом по траекториям Фейнмана. Независимо переоткрыв саму аналогию, И.М. Лифшиц уделил большее внимание уравнению на собственные значения, похожему на уравнение Шредингера. Идея состояла в том, что полимерная цепочка находится в состоянии свободно флуктуирующего клубка или плотно сжатой глобулы в зависимости от того, имеется дискретный энергетический уровень или нет.

Сама возможность относительно сжатых состояний полимерной цепочки отмечалась в литературе и ранее [20, 24], но в работе [22] речь впервые зашла о том, что в одной полимерной молекуле могут быть фазовые переходы. Впервые состояния флуктуирующего клубка и сжатой глобулы были поняты как две различные фазы.

Традиционно, со времен Флори [25], в физике полимеров предполагается, что перемена знака второго вириального коэффициента происходит при такой температуре (или таком состоянии растворителя), когда все старшие вириальные коэффициенты положительны: попарно мономеры могут притягиваться или прилипать друг к другу, но в больших группах мономеров доминирует отталкивание. Сложилось так, что в своей работе [22] И.М. Лифшиц рассмотрел противоположный случай именно многочастичного притяжения. Кажущееся противоречие между результатами этой работы и ее предшественников было в конце концов полностью разъяснено И.М. Лифшицем, А.Ю. Гросбергом и А.Р. Хохловым [26–28], сформулировавшими концепцию перехода клубок–глобула как фазового перехода в конденсированную фазу. Впоследствии были исследованы нелинейные самосогласованные уравнения для глобулы с более традиционным попарным притяжением, и многие аспекты теории сравнивались с экспериментом количественно [29].

Режим многочастичного притяжения позже рассмотрел и П. де Жен, предложивший так называемую p -кластерную модель [30] для объяснения

определенных аномалий поведения ряда полимеров, таких как полиэтиленоксид. В недавней работе [31] было найдено, что переход клубок–глобула с доминированием многочастичного притяжения наблюдается при компьютерном моделировании цепочки на кубической пространственной решетке, причем коллапс полимера оказывается связан с кристаллизацией и внутри глобулы.

При переходе клубок–глобула за счет многочастичного притяжения, т.е. “сильном” переходе первого рода, локальная плотность мономеров на поверхности глобулы меняется почти скачком. В работе И.М. Лифшица и А.Ю. Гросберга [32] был поставлен вопрос о возможности поддержания механического равновесия границы глобулы за счет нелокальной передачи сил на значительное расстояние натянутой полимерной цепью. Оказалось [33] (см. также обзор [27]), что в гомополимерной глобуле нелокальной передачи сил нет: как в толще металла в равновесии не может быть (макроскопического) электрического поля, потому что оно бы вызвало ток, так и в гомополимерной глобуле не может быть растянутых (на макроскопической длине) кусков цепи, потому что растяжение вызвало бы рептацию.

Одна из фундаментальных идей И.М. Лифшица состояла в том, что свойства полимера могут быть выражены в терминах соответствующих свойств “системы разорванных звеньев” – модельной низкомолекулярной системы, частицы которой взаимодействуют так же, как и звенья полимера. Важными шагами в развитии этой идеи было введение концепции “квазимономеров”, позволяющей учесть взаимодействия ближнего порядка [34], и построение на ее основе общей теории статических [35, 36] и динамических [37–39] корреляционных свойств гибкоцепных полимерных систем произвольной архитектуры и концентрации в приближении случайных фаз. В частности, результат С. Эдвардса [23] об экранировке взаимодействия в полуразбавленном растворе гибкоцепного полимера в хорошем растворителе был обобщен на случай произвольной температуры и концентрации [40] и на случай полиэлектролитов [41].

Концепция перехода клубок–глобула играет важную роль для понимания компактных состояний двухспиральной ДНК как *in vivo*, в вирусах,

прокариотических клетках и хромосомах, так и *in vitro*, в системах, где ДНК коллапсирует в присутствии различных конденсирующих агентов, таких как мультивалентные катионы, органические растворители, водно-солевые растворы нейтральных полимеров, ПАВ и т.д. Коллапс ДНК трудно понять, потому что нелегко вообразить механизм притяжения сегментов ДНК друг к другу, несмотря на их значительный отрицательный заряд. Природа притяжения между сегментами ДНК в присутствии многозарядных катионов (практически это наиболее важный случай) была выяснена в работе [42]. Добавление нейтрального полимера имеет более скромный эффект и может привести к коллапсу ДНК только в присутствии достаточного количества соли, экранирующей (по Дебаю) заряды самой ДНК [43, 44]. В 1992 г. А.Р. Хохлов и К. Йошикава предложили изучать явление конденсации ДНК методом флуоресцентной микроскопии, позволяющей следить за отдельной макромолекулой. Оказалось, что при компактизации ДНК есть переходная (по концентрации осаждающего агента) область, где сосуществуют состояния сильно флуктуирующего клубка и сжатой глобулы [45–47], диаграмма состояний в этой области бимодальна, а, значит, сам переход клубок–глобула является фазовым переходом первого рода.

Удивительная особенность “глобулы” двухспиральной ДНК – ее тороидальная форма, что было теоретически предсказано еще в работе [48]. Впоследствии несколько работ было посвящено поиску равновесных размеров тороидальной ДНК [49, 50].

Еще один тип переходов клубок–глобула наблюдается для слабо заряженных полиэлектролитов. А.Р. Хохловым было выяснено [51], что в плохом (для незаряженных звеньев) растворителе такая макромолекула образует вытянутую “глобулу”, которая, как оказалось впоследствии [52], представляет собой “ожерелье” из небольших шарообразных субглобул, соединенных участками растянутого полимера, подобно описанной Рэлеем неустойчивой заряженной жидкой капле.

Совсем недавно был найден и еще один своеобразный переход типа клубок–глобула [53–57]. Речь идет о весьма обычной для полимеров ситуации, когда каждый мономер является амфи-

фильным – имеет гидрофобную группу в основной цепи и гидрофильную в боковой. Большинство полиаминокислот устроено именно таким образом. Число возможных конформаций в таких макромолекулах много больше, чем следует из общепринятых моделей гомополимерных цепей. Глобула гибкой макромолекулы с амфифильными звеньями имеет цилиндрическую форму, а глобула полугибкой макромолекулы – форму тора. Переходы, происходящие с ухудшением качества растворителя, в амфифильных макромолекулах могут также реализовываться через фазу ожерелья и дискообразной глобулы. Подобно многим водорастворимым глобулярным белкам, сополимеры, содержащие амфифильные звенья, способны образовывать в растворе стабильные глобулы, устойчивые к агрегации [54].

Вопросы формообразования глобулы гребнеобразной амфифильной макромолекулы, состоящей из длинной гидрофобной основной цепи и гидрофильных боковых фрагментов, исследовались в работах [58, 59]. В селективном растворителе такая глобула имеет структуру типа ядро–оболочка, причем при избытке гидрофильных групп ее поверхность оказывается декорированной ожерельями из дочерних глобул или “пальцеобразными выростами”.

Наблюдать экспериментально коллапс отдельных полимерных цепей трудно, потому что одновременно с коллапсом появляется тенденция к слипанию цепочек и выпадению осадка. Зато очень просто – невооруженным глазом! – можно видеть коллапс и набухание макроскопической полимерной сетки, т.е. геля. Это явление традиционно интерпретируется как макроскопическое проявление перехода клубок–глобула, оно было подробно исследовано А.Р. Хохловым с сотрудниками [60]. Наиболее резкие изменения в процессе коллапса способны претерпевать полиэлектролитные гели. Здесь изменения в линейных размерах измеряются десятками и даже сотнями раз. Интересно, что собственно электростатические взаимодействия в таких гелях чрезвычайно малы, и основным действующим фактором является осмотическое давление противоионов, образовавшихся в результате диссоциации ионогенных групп полимерной сетки и “запертых” внутри нее в силу необходимости выполнения условия полной электронейтральности образца [60].

Переходы типа клубок–глобула были рассмотрены не только в обычном пространстве, но и в пространстве ориентаций мономерных звеньев, где, как показали А.Р. Хохлов и А.Н. Семенов, такой переход эквивалентен нематическому ЖК-упорядочению [61, 62]. Этот подход привел к разработке теории ЖК-упорядочения в растворах полужестких макромолекул [63, 64].

ТЕОРИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК

В конце 70–начале 80-х годов XX века пионерские работы С. Александра [65] и П. де Жена [66] положили начало теории полимерных щеток – слоев макромолекул, привитых одним концом к поверхности субстрата. Основой модели Александра–де Жена послужили идеи скейлинговой теории полуразбавленных растворов полимеров (концепции блобов), развитой к тому времени во Франции.

В нашей стране скейлинговая теория щеток развивалась в работах Т.М. Бирштейн, Е.Б. Жулиной и О.В. Борисова. Учет жесткости привитых макромолекул, термодинамического качества растворителя, а также неплоской геометрии субстрата [67–70] дал возможность вплотную подойти к созданию скейлинговой теории растворов разветвленных (звездообразных и гребнеобразных) макромолекул. В неплоских щетках корреляционный радиус полимерной плотности (размер концентрационного блока) зависит от расстояния до поверхности пришивки. Эта идея была использована в пионерских работах М. Дауда и П. Коттона [71] по звездообразным полимерам и российских авторов [72] по гребнеобразным макромолекулам. Конформации и размеры звездообразных и гребнеобразных макромолекул в полуразбавленных растворах были исследованы методом скейлинга в работах [73–76].

Блобная модель полимерных щеток позволила также изучить закономерности мицеллообразования в растворах амфифильных полимеров в селективном растворителе. Идейной основой модели послужила ранняя работа П. де Жена [77], посвященная блок-сополимерам, где были выделены две определяющие компоненты свободной энергии мицеллы (поверхностная энергия ядра из нерастворимого блока и свободная энергия квазиплоской щетки, образованной растворимыми блоками). Такая картина соответствует сополи-

меру с короткими растворимыми и длинными нерастворимыми блоками. Первая скейлинговая теория сферических мицелл из диблок-сополимеров произвольного состава была сформулирована в работе Е.Б. Жулиной и Т.М. Бирштейн [78]. Полученные степенные законы, связавшие агрегационное число и размеры мицелл с молекулярными параметрами (степенью полимеризации блоков и термодинамическим качеством растворителя) позволили впоследствии классифицировать сферические полимерные мицеллы, приняв в качестве критерия соотношение размеров растворимой опушки (короны мицеллы) и нерастворимого ядра. Разделение мицелл на “star-like” (толщина короны много больше радиуса ядра) и “crew-cut” (толщина короны много меньше радиуса ядра) в настоящее время общепринято и широко используется в трактовке экспериментальных данных.

Важнейшим шагом в развитии теории щеток явилась работа А.Н. Семенова [79], в которой был использован метод самосогласованного поля. Введение “траектории” как способа описания растянутой полимерной цепи дало возможность предсказать параболический вид самосогласованного потенциала, действующего на полимерное звено, и проанализировать распределение свободных концов макромолекул в плотных (расплавленных) полимерных щетках разной геометрии (плоской, цилиндрической и сферической).

Несколькими годами позже идеи А.Н. Семенова были обобщены на случай набухающих щеток, независимо в США [80] и в нашей стране [81, 82]. В этих исследованиях впервые аналитически была предсказана параболическая форма профиля полимерной плотности для плоской щетки в хорошем растворителе. Щеточная теория самосогласованного поля позволила также рассмотреть вопрос о переходе клубок–глобула в привитых полимерных слоях. Нетривиальной чертой коллапса плоской щетки, вызванного ухудшением качества растворителя (ростом бинарного притяжения между мономерами), является его плавность, сохраняющаяся при любой, сколь угодно большой степени полимеризации привитых цепей [82, 83]. Впоследствии особенности поведения (коллапса) щеток в сложных по составу растворителях были дополнительно изучены в работах Т.М. Бирштейн с соавторами [84–90]. Особое внимание было уделено локально амфифильным

щетка в бинарных растворителях с ограниченно совместимыми компонентами. В этом случае смена растворителя в щетке сопряжена с ее коллапсом, осуществляющимся путем фазового перехода.

Щеточная теория самосогласованного поля дала возможность детально исследовать взаимодействие двух полимерных щеток в растворителях разного термодинамического качества и сформулировать критерии устойчивости коллоидных дисперсий, стабилизированных привитым полимером [91]. Важным для реологических исследований параметром является степень проникновения щеток друг в друга. Оказалось [92, 93], что параболический вид самосогласованного потенциала внутри щетки приводит к иной, чем в блобной модели, степенной зависимости характерной длины взаимопроникновения как функции степени полимеризации привитых цепей и расстояния между щетками, при этом показатели степеней не зависят от качества растворителя и сохраняются также для расплавленных щеток.

Важным этапом в развитии теории щеток было включение в рассмотрение дальнедействующих электростатических взаимодействий между мономерами. В основополагающей работе П. Пинкуса [94] показано наличие трех основных режимов поведения ионизованной полимерной щетки: осмотического, заряженного и солевого. Российскими авторами [95] был предсказан скачкообразный характер коллапса в густо привитых ионизованных щетках, обусловленный дальнедействием электростатического отталкивания между заряженными мономерами. Добавление низкомолекулярной соли приводит к возникновению эффективного второго вириального коэффициента взаимодействия между звеньями цепи и сглаживанию перехода в коллапсированное состояние.

Обобщение аналитической модели самосогласованного поля на случай заряженных щеток, а также применение численных методов в рамках модели Схойтенса–Флира позволило детально исследовать внутреннюю структуру полиэлектролитных щеток при произвольных густоте пришивки цепей и степени их ионизации [96–98]. Были выявлены также существенные различия в поведении щеток из слабых и сильных полиэлектролитов [99–102]. В отличие от сильных полиэлектролитов с постоянным зарядом

слабые (рН-зависимые) полиэлектролиты изменяют степень своей ионизации в густо привитой щетке и демонстрируют немонотонное изменение свойств при варьировании внешних условий. Это приводит к целому ряду интересных эффектов в области малых ионных сил, включая рост размеров (набухание) щетки при добавлении соли, специфическую чувствительность к валентности добавленных ионов [101], особенности поведения амфифильных щеток из гидрофобизированного полиэлектролита в водно-органических смесях [103], а также инверсии морфологических переходов в блок-сополимерах со слабо полиэлектролитным блоком [104, 105].

Большая группа работ посвящена теории полимерных щеток, образованных полимерами, содержащими мезогенные группы, т.е. способными к ЖК-упорядочению [106–112]. Было показано, что при переходе набухшей в растворителе полимерной щетки в ЖК-состояние (при понижении температуры, сжатии щетки или действии потока) всегда происходит ее коллапс в виде фазового перехода. Обнаружено, что в отличие от “обычных” щеток встречные ЖК-щеточки могут сильно проникать друг в друга и “склеиваться”. Изучено формирование гомеотропной, планарной и наклонной фазы в ЖК-щетках.

Большое внимание было уделено закономерностям коллапса полимерных щеток, вызываемого изменением температуры и качества растворителя, наличием многочастичных взаимодействий, ЖК-упорядочением. Оказалось, что неоднородность щеток и возможность перераспределения свободных концов цепей приводят к своеобразию фазовых переходов (микрофазное разделение, затянутасть и редукция перехода). При фазовом переходе первого рода коллапсирует лишь малая часть цепей, а остальные сохраняют набухшее состояние. Переход в целом приобретает особенности фазового перехода более высокого порядка [113–117].

Интенсивное развитие современных численных методов самосогласованного поля позволяет выйти на качественно новый уровень теоретических исследований и приступить к анализу биополимерных (протеиновых) щеток. Первые шаги в исследовании структуры нейрофиламентов (структурных компонентов аксонов) с сохранением аминокислотной последовательности в не-

структурированных доменах составляющих их белков [118, 119] уже показали возможность применения теории полимерных щеток к исследованию биологических объектов.

Благодаря развитию методов атомно-силовой микроскопии чрезвычайно востребованным становится изучение конформационных свойств адсорбированных полимеров на основе двумерных моделей. Пионерские исследования в области теории адсорбированных гребнеобразных макромолекул выполнены российскими учеными. Фазовый переход типа стержень–глобула [120], закручивание макромолекул в спираль [121, 122], оценка зависимости персистентной длины от длины боковых цепей [122, 123] и спонтанное искривление макромолекул, вызванное равновесным распределением боковых цепей по отношению к основной [124–128] – это тот круг решенных задач и предсказанных эффектов, которые нашли экспериментальное подтверждение.

ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ

Систематические теоретические исследования релаксационных свойств полимеров начались в нашей стране в 1952 г. под руководством М.В. Волькенштейна в ИВС АН СССР. Им совместно с учениками О.Б. Птицыным и Ю.Я. Готлибом в 1953–1961 гг. [129–131] была развита теория релаксационных процессов в высокоэластическом и стеклообразном состоянии, включая описание кинетики стеклования как кооперативного процесса в рамках модели Изинга. К.М. Салихов и Ю.Я. Готлиб [132] использовали модель Каргина–Слонимского [3, 4] для описания поглощения ультразвука в концентрированных полимерных растворах. Развитый математический аппарат в дальнейшем применялся при анализе динамики полимерных сеток.

Одновременно в работах А.А. Даринского, Ф.П. Григорьевой, Ю.Я. Готлиба и др. [133–140] были начаты теоретические исследования широкого круга более мелкомасштабных релаксационных процессов с использованием поворотных изомерных моделей полимерной цепи. Общие закономерности динамики таких моделей с учетом структуры кинетических единиц рассматривали в связи с локальными релаксационными процессами, проявляющимися в диэлектрической релакса-

ции в ПММА и других полимерах. Изучали взаимосвязь конформаций и возможных типов движений, в том числе крутильно-колебательных.

В связи с развитием методов поляризованной люминесценции в ИВС был проведен расчет динамических свойств люминесцентных меток, включенных в основную цепь или в боковые участки полимерных цепей в растворах. Оценки теоретиков способствовали интерпретации экспериментальных данных по зависимости времен релаксации от температуры и структуры меток с учетом наличия нескольких типов движений [141–144]. Ряд работ [145–149] был посвящен проблеме взаимодействия процессов α - и β -релаксации в полимерах в области температуры стеклования и слияния этих процессов при высоких температурах, наблюдаемого методом диэлектрической релаксации.

Релаксационные свойства, проявляющиеся в кинетике биосинтеза, были рассмотрены в работе [150], а динамические свойства несшитых полимерных цепей в ЖК-состоянии при ориентации в сильных полях – в работах [151–154]. Предложена теория и проведено компьютерное моделирование релаксационного спектра цепи из жестких элементов в ориентирующем квадрупольном поле [155], изучено влияние внутреннего трения на локальную динамику макромолекул [156].

Исследованы особенности динамики густых полимерных щеток из длинных цепей, приводящие к более сильной зависимости больших времен релаксации от ММ по сравнению с цепями в расплаве [157].

С 1994 г. возобновились теоретические исследования релаксационных процессов в полимерных сетках, начатые еще в 60-х [132] и 80-х [158, 159] годах XX века. В работах Ю.Я. Готлиба с сотрудниками [160–163] предложена теория, учитывающая как внутрицепные (между узлами сетки), так и собственно сеточные релаксационные процессы (нормальные моды) при сравнительно малом трении узлов; рассмотрены эффекты межцепного трения. Влияние крупномасштабных межцепных гидродинамических взаимодействий на динамику полимерных сеток изучено в работе [164].

Исследован вклад крутильно-колебательных процессов в конечных участках гетерогенных по-

лимерных систем [165], приводящих к дробно-экспоненциальным временным зависимостям динамического модуля. Проанализировано влияние конечной термодинамической жесткости макромолекул на спин-спиновую релаксацию и ядерный эффект Оверхаузера [166], проявляющиеся в ЯМР-спектроскопии.

Было изучено влияние различных типов гетерогенности структуры на релаксационные свойства полимерных сеток. Так, в работе [167] проведен анализ низкочастотного релаксационного спектра сетки, содержащей домены различного размера. Описаны диэлектрические релаксационные спектры в полимерных сетках, построенных из макромолекул с дипольным моментом, направленным от узла к узлу [168, 169]. Исследовано влияние на релаксационные свойства фиксации среднего объема сетки и наличия в ее спектре составляющих, обусловленных трением о среду, при макроскопическом растяжении блочного сшитого образца [169].

В работах [170–174] рассмотрена динамическая вязкоупругая модель полимерной сетки с внедренными жесткими стержнями. Получены сложные спектры времен релаксации, включающие сеточные движения и движения включенных частиц, что позволило рассчитать частотную зависимость динамического модуля, диэлектрических свойств и данных ЯМР для систем с включениями [174–176]. Системы такого рода можно широко применять в технике, медицине, пищевой промышленности.

Динамика полимерной сетки с массивными частицами, включенными в узлы сетки, трение которых может значительно превышать трение участков цепей между узловыми частицами, изучена в работе [177]. В таких системах возможно сильное разделение релаксационных спектров участков цепей между узлами и кооперативных движений с участием узлов.

Ряд проблем теории релаксации в дендримерах был исследован Д.А. Маркеловым, Ю.Я. Готлибом и А.М. Нееловым. Так, в работе [178] получен релаксационный спектр дендримера в зависимости от числа поколений, функциональности, состоящий из двух областей. Изучены релаксационный спектр и частотная зависимость диэлектрической проницаемости дендримера, содержащего полярные группы [179]. Наряду с динамиче-

ской моделью дендримера, элемент которого представляется гауссовой субцепью, исследована динамическая модель дендримера, состоящего из жестких свободносочлененных стержней [180], при этом показано хорошее соответствие релаксационных свойств этих моделей.

В работе [181] изучены механические релаксационные свойства полимерной сетки, составленной из сшитых между собой дендримеров. Предложена теория полимерных сеток, в которых дендроновые привески подвешены в середине цепей, соединяющих узлы сетки [182]. Исследовано наложение релаксационных спектров цепей макромолекул и дендронов. Рассмотрены особенности релаксационного спектра, обусловленные нематическим порядком в сетке с включенными стержнеобразными частицами, с учетом ориентационных взаимодействий между частицами и цепями сетки [183].

Необходимо отметить также работы Ю.Е. Светлова с соавторами [184–191] по кинетике гибких и полужестких макромолекул в гидродинамических полях, воздействие которых проявляется в динамическом двойном лучепреломлении, динамическом светорассеянии и других эффектах.

Достаточно полный обзор работ школы М.В. Волькенштейна до 1985 г. содержится в монографии [192], а работ, выполненных до 1971 г., – в сборнике [193].

Существенный вклад в развитие теории релаксационных процессов в полимерах внесли исследования группы Т.Н. Хазановича из Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, изучавшей релаксационные процессы в ЯМР, процессы переноса в растворах полимеров и вязкоупругость деформированных эластомеров.

Теоретические исследования ЯМР-релаксации в полимерах начались с вычисления времен релаксации на основании модели Рауза [194]. При этом была предсказана логарифмическая зависимость скорости спин-решеточной релаксации от резонансной частоты в области низких частот. Спустя 30 лет, после разработки соответствующих методов измерений, указанная зависимость была обнаружена экспериментально [195].

Аномальные формы затухания поперечной намагниченности протонов в полимерных расплавах, наблюдаемые при низких температурах

[196], были объяснены невозможностью при этих температурах трактовать диполь-дипольные взаимодействия по теории возмущений. Основные черты наблюдаемых спадов удалось описать в рамках простой модели двух случайных локальных полей с различными временами корреляции.

Справедливость теории формы линии ЭПР в магнитно-разбавленных твердых телах, развитой Ф.С. Джебпаровым с сотрудниками [197], была подтверждена измерениями на застеклованных спин-меченых полимерах [198], что позволило разработать метод определения фрактальной размерности спин-меченых макромолекул в застеклованных растворах [199, 200].

Стандартные динамические модели макромолекул используют крупнозернистость, в частности, сегменты цепей заменяются на твердые бусины. Однако крупнозернистость может быть введена и переходом к континуальным моделям, в которых точкой считается область с размерами, превышающими размеры сегментов, но малыми по сравнению с размерами цепей. При этом возникает альтернативная теория гидродинамических взаимодействий в полимерных растворах [201–204]. Сравнение с экспериментом и предсказаниями классической теории Зимма приводит к выводу о конкурентоспособности альтернативной теории.

В молекулярной теории вязкоупругости полимеров при температурах выше температуры стеклования применение флуктуационно-диссипационной теоремы сводит расчеты к вычислению равновесной временной корреляционной функции флуктуаций микроскопического тензора напряжений. В работе [205] данная теорема была обобщена на однородные конечные деформации при сохранении линейного приближения по градиенту скорости течения. Этот результат был использован для анализа экспериментов по наложению малой осциллирующей деформации на сильно растянутый эластомер [206–210]. Оказалось, что деформационные зависимости вязкоупругости весьма чувствительны к числу и степени растяжения несущих нагрузку негауссовых цепей в сетке. Проверка точности используемого в теории так называемого квазираузовского приближения, проведенная с помощью компьютерного моделирования, показала [211], что приближение удивительно точно описывает деформаци-

онную зависимость внутримолекулярного вклада в релаксационный модуль. Можно ожидать, что развиваемая теория будет полезна и для изучения поведения проходных цепей в растянутых аморфно-кристаллических полимерных волокнах и понимания процессов их разрушения.

Нельзя обойти вниманием работы Н.Ф. Фаткуллина по теории ЯМР-релаксации, проводившиеся в Казанском университете. В конце 80-х им была построена квантово-статистическая теория диффузионного затухания стимулированного спинового эха в полимерных системах с учетом межмолекулярных диполь-дипольных магнитных взаимодействий и аномального характера диффузионных процессов на временах, меньших терминального времени релаксации макромолекул [212]. При этом впервые была установлена аналогия между методами стимулированного спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля и нейтронного рассеяния. Оказалось, что роль волнового вектора рассеяния играет произведение градиента магнитного поля на длительность градиентного импульса и гиромангнитное отношение исследуемых ядер. С тех пор язык волновых векторов стал общепринятым в данной области магнитного резонанса. Была показана принципиальная важность эффектов спиновой диффузии в полимерных расплавах достаточно большой ММ.

Дальнейшее развитие теории ЯМР в расплавах полимеров проводилось Н.Ф. Фаткуллиным в тесном сотрудничестве с экспериментальной группой Р. Киммиха из Университета г. Ульм (Германия). Была построена теория спин-решеточной релаксации в зацепленных полимерных системах [195, 213], теория диффузионного затухания сигнала спинового эха для модели репаций [214], детально исследованы динамические свойства ренормированных моделей Рауза [215–218], дано теоретическое объяснение “эффекта корсетта” и введено представление о кооперативных репациях макромолекул, заключенных в поры [219–221], показана доминирующая роль вклада межмолекулярных магнитных диполь-дипольных взаимодействий в скорость протонной спин-решеточной релаксации в полимерных расплавах достаточно больших ММ при частотах резонанса порядка 1 МГц и меньше [222]. Последнее обстоятельство существенно расширяет возможности ЯМР-спектроскопии для исследования относи-

тельных пространственных перемещений сегментов полимерных цепей в частотном диапазоне 10 кГц – 100 МГц.

ДРУГИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

Осознание, в первую очередь благодаря П. де Жену [223], аналогии полимер–магнетик, т.е. изоморфизма описания полимерных растворов в хорошем растворителе и ряда систем, близких к критической точке, стимулировало развитие этой области науки о полимерах в СССР. Задача о расчете распределения по длине системы гибких полимерных цепей, находящихся в состоянии химического равновесия относительно реакций образования и разрыва и(или) обмена химических связей, впервые поставленная Ал.Ал. Берлиным [224], была строго решена как вблизи θ -точки [225], так и для хорошего растворителя [226] И.Я. Ерухимовичем. Было также показано, что дальнедействующие (скейлинговые) корреляции приводят к зависимости константы скорости диффузионно-контролируемых реакций между полимерными цепями в хорошем растворителе от степени полимеризации [227], развита количественная теория полуразбавленных полимерных растворов в хорошем растворителе [228] и найдены нетривиальные концентрационные зависимости эффективных второго и третьего вириальных коэффициентов звеньев полимера в полуразбавленных растворах [43, 44, 228].

С начала 80-х годов растет интерес к микрофазному расслоению, т.е. формированию суперкристаллических морфологий (доменной структуры), и фазовым переходам в блок-сополимерах, статистических сополимерах и полиэлектролитах, стимулированный как применением мощных методов малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, так и внутренней логикой развития теории. И.А. Чабан [229], Э.Л. Аэро и А.Д. Вилесов [230–232] разработали феноменологическую теорию микрофазного расслоения, предвосхитившую теорию Т. Охта и К. Кавасаки [233], достаточно популярную на Западе. Независимо от классической работы Л. Лейблера [234], который обнаружил фундаментальную связь между физикой микрофазного расслоения и моделью слабой кристаллизации Л.Д. Ландау [235] и построил фазовую диаграмму для диблок-сополимера, во многом сходное исследование провел

И.Я. Ерухимович [236]. Он установил общую связь между структурой блок-сополимера, возможностью микрофазного расслоения в нем и масштабом возникающих суперкристаллических фаз, а также впервые проанализировал зависимость условий микрофазного расслоения от архитектуры блок-сополимера в приближении слабой сегрегации. Позже в этом приближении были построены фазовые диаграммы блок-сополимеров АВ сложного строения (триблок- и трипривитых, полиблок- и полипривитых и звездообразных) [237–239] и блок-сополимеров ABC [240].

Микрофазное расслоение в расплаве диблок-сополимера в приближении сильной сегрегации впервые было рассмотрено А.Н. Семеновым [79]. В основе этой и последующих теоретических работ в данном направлении лежала модель полимерной щетки. Исследование термодинамики бидисперсных щеток, содержащих химически эквивалентные цепи, отличающиеся по длине [241–243], позволило Т.М. Бирштейн, Е.Б. Жулиной и Ю.В. Лятской [244, 245] разработать теоретические основы метода смешения двух диблок-сополимеров, отличающихся длиной блоков, для управления морфологией суперкристаллической структуры. Развита теория была подтверждена экспериментально.

Аналогичный подход был использован Т.М. Бирштейн с сотрудниками [246–248] для анализа смешанных суперструктур, образуемых трехкомпонентным триблок-сополимером при добавлении к нему диблок-сополимера. Было показано, что в смешанную суперструктуру может включиться лишь тот диблок-сополимер, блоки которого более несовместимы, чем у триблока. “Хозяйская” суперструктура триблок-сополимера обладает ограниченной емкостью по отношению к “гостю”, и при большом содержании последнего происходит расслоение на две макрофазы: смешанная суперструктура сосуществует в равновесии с индивидуальной суперструктурой диблок-сополимера. В ряде случаев в смеси могут присутствовать две смешанные суперструктуры различной морфологии.

В работах И.Я. Ерухимовича и В.Ю. Борю [249, 250] впервые была предсказана возможность микрофазного расслоения в слабо заряженных полиэлектролитах, которое затем было обнаружено экспериментально [251, 252]. А.Р. Хох-

лов с сотрудниками [253] впервые обосновал улучшение совместимости полимерных смесей при заряджении одного из компонентов, а затем проанализировал этот эффект более детально с учетом возможности микрофазного расслоения в слабо заряженных полиэлектролитах [254, 255], фазовые диаграммы которых построены в работах [256–258].

Значительна роль отечественных исследователей в развитии физики случайных и коррелированных гетерополимеров, к которым относятся многие реально синтезируемые полимеры. Адсорбцию гетерополимерных цепей исследовали А.Ю. Гросберг с соавторами [259–261]. А.М. Гутин и Е.И. Шахнович [262] применили метод И.М. Лифшица для нахождения энтропии слабо неоднородного расплава случайных сополимерных цепей АВ и показали, что сегрегация в таком расплаве приводит к микрофазному расслоению, масштаб неоднородности в котором возрастает с температурой. С.В. Панюков и С.И. Кучанов [263, 264] обобщили этот результат на случай произвольного характера распределения звеньев А и В вдоль цепи и показали возможность существования фаз различной симметрии в полидисперсном гетерополимерном расплаве [265]. Соответствующие фазовые диаграммы были построены для полидисперсного диблок- [266] и марковского [267–269] сополимеров. Как следствие полидисперсности была предсказана возможность сосуществования фаз различной симметрии [266, 268–270], причем области сосуществования фаз достаточно широки [271]. В приближении среднего поля микрофазное расслоение в случайных гетерополимерных расплавах симметричной композиции (в критической точке) является фазовым переходом третьего рода [262–264, 267, 268], но, как показано А.В. Добрыниным и И.Я. Ерухимовичем [272], флуктуационные эффекты модифицируют его в переход первого рода. Вопросы теории микрофазного расслоения в расплавах случайных мультисополимеров с учетом конечности числа блоков в цепи рассматривали А.В. Субботин и А.Н. Семенов в работе [273]. Авторы рассчитали фазовые диаграммы расплава с учетом его расслоения на сосуществующие фазы различной симметрии, сопровождающегося частичным фракционированием цепей между фазами, и, в частности, нашли

области на фазовой диаграмме, в которых сосуществуют три различные фазы.

Недавно А.Р. Хохловым и П.Г. Халатуром был предложен подход, получивший название конформационно-зависимого дизайна последовательностей сополимеров [274, 275], который привел к разработке новых методов синтеза функциональных сополимеров [276–279]. Эти методы можно разделить на две группы: полимераналогичное превращение (химическая модификация) части звеньев макромолекул и проводимая в особых условиях сополимеризация мономеров с различающимися свойствами.

При полимераналогичном превращении в реакционной системе создаются условия, заставляющие исходную гомополимерную цепь принять некоторую затравочную конформацию, например глобулярную или адсорбированную, которая служит своеобразным шаблоном для будущего сополимера. В частности, в серии статей, начатой работами [274, 275], дизайн последовательностей звеньев сополимера был реализован таким образом, чтобы воспроизвести одно из фундаментальных свойств многих белков – их растворимость в воде и агрегативную устойчивость в глобулярном состоянии. Соответствующие сополимеры, формирующие глобулы с гидрофобным ядром и гидрофильной оболочкой, в определенном смысле являются белковоподобными. Если в качестве “материнской” конформации взять частично адсорбированную гомополимерную цепь, полимераналогичная модификация может приводить к специфическим сополимерам, которые настроены на адсорбцию на плоскости или коллоидных частицах определенного размера. Этим путем возможно создание так называемого молекулярного дозатора [280]. Теоретическое исследование сополимеров, возникающих в результате химической модификации гомополимерных глобул и адсорбированных цепей, показало, что результирующие последовательности отличаются дальними корреляциями, несвойственными обычным статистическим сополимерам, и подчиняются статистике Леви [281].

Одна из первых попыток реализовать конформационно зависимую полимеризацию основана на сополимеризации мономеров с различной растворимостью при одновременным формированием глобулы [282, 283]. Разработаны методы кон-

формационно зависимой темплатной сополимеризации вблизи однородной поверхности, которая избирательно адсорбирует из реакционной смеси мономеры определенного типа, а также вблизи поверхности с заданным распределением адсорбционных центров [277]. Таким способом можно конструировать сополимеры с весьма экзотической первичной последовательностью (например, градиентной), сополимеры, умеющие распознавать микроузлы на поверхности [284], и т.д. Соответствующие подходы удалось реализовать экспериментально, т.е. синтезировать “в пробирке” сополимеры, которые при сворачивании образуют неагрегирующие структуры типа гидрофобное ядро–гидрофильная оболочка, напоминающие в этом отношении структуру белковых макромолекул [285].

ТЕОРИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Макромолекулярные реакции отличаются специфическими особенностями, обусловленными длинноцепочечной природой полимерного реагента: эффект соседних звеньев, конфигурационные, конформационные, электростатические, надмолекулярные эффекты. Поэтому уравнения, описывающие кинетику превращения низкомолекулярных аналогов, непригодны для реакций макромолекул. Кроме того, важнейшая характеристика строения продуктов макромолекулярных реакций (распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев вдоль цепи) не может быть установлена только экспериментальными методами. Эти обстоятельства в свое время стимулировали необходимость создания теории макромолекулярных реакций. В данной области науки о полимерах отечественные ученые, и в первую очередь школа академика Н.А. Платэ, занимают лидирующие позиции [286–289].

Разработку теории естественно было начать с реакций квазиизолированных макромолекул (в разбавленном растворе) и рассмотреть прежде всего эффект соседних звеньев, отражающий одну из наиболее общих закономерностей химии – взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле на их реакционную способность. В стандартной модели необратимой полимераналогичной реакции первого порядка реакционная способность звена А в бинарном сополимере АВ зависит только от состояния двух ближайших соседей по

цепи – прореагировали они или нет. В 1962–1967 гг. американские исследователи описали кинетику реакции и распределение непрореагировавших звеньев в полимерной цепи [290], однако определяющий вклад в теорию и особенно ее применение внесли А.Д. Литманович с сотрудниками [291–293], которые предложили точные и приближенные (более простые) методы описания полного распределения звеньев в цепи и композиционной неоднородности продуктов реакции. Впервые для моделирования макромолекулярных реакций с эффектом соседа был использован метод Монте-Карло. Кроме того, в работах [294–296] продемонстрирована возможность экспериментального определения индивидуальных констант скорости методом полимерных моделей. Дальнейшее развитие теория эффекта соседа получила в работах [297–299].

Можно сформулировать методологию исследования [286, 295]: если один и тот же набор индивидуальных констант скорости описывает и кинетику, и распределение звеньев, и(или) композиционную неоднородность продуктов, то в условиях эксперимента реализуется модель эффекта соседа. Тогда, используя найденные константы и уравнения теории, можно рассчитывать любые характеристики состава и строения продуктов, которые не удастся определить экспериментально. В противном случае наряду с эффектом соседа на реакцию влияют другие факторы; такой вывод стимулирует дальнейшие углубленные экспериментальные и теоретические исследования процесса.

Когда макромолекулярная реакция протекает в концентрированном растворе или в блочном состоянии полимера, нельзя пренебрегать межцепными взаимодействиями. Общая теория межцепного эффекта предложена в работах А.Д. Литмановича [300, 301]. Принимается, что мгновенная реакционная способность функциональной группы полимера зависит от ее микроокружения, т.е. от групп и молекул, с которыми она может в данный момент непосредственно взаимодействовать. Две из них – ближайшие соседи по цепи (внутренние соседи), остальные – внешние соседи: звенья других цепей, низкомолекулярные реагенты, растворитель. Для такой модели выведены уравнения, позволяющие описывать макромолекулярные реакции в расплавах, стеклах и смесях полимеров [287]. Эффективность теории была

продемонстрирована на примере автокаталитической реакции термического разложения боковых *трет*-бутилкарбоксилатных групп в расплаве поли-*трет*-бутилакрилата и сополимеров *трет*-бутилакрилат–стирол (звенья стирола являются внутри- и межцепным инертным разбавителем) [302–304].

Проведение макромолекулярных реакций в полимерных смесях является перспективным методом модификации их свойств. Так, при смешении конденсационных гомополимеров А и В могут протекать реакции межцепного обмена, приводящие к образованию диблок-сополимера, а затем мультиблок-сополимера АВ. С помощью таких реакций можно синтезировать новые сополимеры заданного строения, улучшать совместимость смеси непосредственно в процессе смешения [305, 306]. Важнейшей теоретической проблемой является расчет ММР и распределения по длине блоков продуктов реакции. Свойства равновесных распределений были изучены Н.С. Ениколопяном с сотрудниками [307–309] еще в 60-е годы, а расчет переходных распределений выполнен недавно Я.В. Кудрявцевым и Е.Н. Говорун [310, 311] с использованием метода производящих функций для решения кинетических уравнений [312]. В общем случае можно выделить быструю и медленную стадии обменной реакции. В ходе первой из них ММР принимает форму, близкую к равновесной, гомополимеры практически полностью расходуются, а состав сополимера становится близким к составу смеси в целом. В ходе последующей медленной стадии средняя длина блоков уменьшается до значений, характерных для полностью случайного сополимера, а форма распределения по длине блоков меняется слабо. Найдены критерии, позволяющие по данным о переходных распределениях установить преобладающий механизм обменной реакции в системе. Теоретические расчеты согласуются с результатами моделирования межцепного обмена методом Монте-Карло [313].

Макромолекулярные реакции могут быть использованы для предотвращения фазового разделения квазигомогенных смесей несовместимых полимеров. В теории были изучены особенности линейной стадии спиnodального распада в смесях, где протекает сшивание по концевым группам цепей [314] и межцепной обмен [315].

Кинетика полимераналогичной реакции в смеси существенно отличается от таковой для того же полимера в чистом состоянии, причем важную роль играет как исходная структура смеси [316, 317], так и ее изменение под влиянием реакции и диффузии. В работах В.В. Яшина, А.Д. Литмановича и др. [314, 318–320] развита теория полимераналогичной реакции, протекающей в исходно неоднородной смеси совместимых полимеров одновременно со взаимодиффузией в кинетически контролируемом режиме. С использованием методов линейной неравновесной термодинамики разработано сокращенное описание динамики системы в терминах макроскопических коллективных переменных (локальных концентраций коротких последовательностей – звеньев, диад, триад). Изучена модельная реагирующая система, в которой совместимость компонентов обеспечивается образованием Н-связей, при этом описана экспериментальная схема проверки результатов теории [321].

Недавно Я.В. Кудрявцев и Е.Н. Говорун [322] предложили новый подход, основанный на использовании моментов распределения макромолекул по составу в качестве коллективных переменных и позволяющий рассчитывать такие детальные характеристики смесей, как локальная дисперсия композиционной неоднородности реагирующих цепей. Заметим, что в эксперименте чрезвычайно трудно получить такую информацию, являющуюся весьма ценной для углубленных исследований связи между структурой продуктов реакционного смешения и их свойствами.

В настоящее время наиболее принципиальной задачей является создание теории макромолекулярных реакций в гетерофазных системах, а также в условиях принудительного перемешивания, протекающего при реакционном смешении и переработке полимеров.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Работы по компьютерному моделированию полимеров начались в нашей стране с 60-х годов XX века [323–327]. Инициаторами ряда принципиальных направлений в этой области стали А.М. Ельяшевич, П.Н. Воронцов-Вельяминов, О.Б. Птицын, Т.М. Бирштейн, А.М. Скворцов, Ю.А. Таран и другие исследователи из Института

высокомолекулярных соединений, Ленинградского и Московского университетов [324–330].

Методом Монте-Карло изучали конформационное поведение отдельных коротких цепочек на регулярных решетках, рассматривали влияние объемных взаимодействий на набухание полимерных клубков [323, 325–327]. Впервые были разработаны подходы к моделированию растворов полиэлектролитов [324] и конформационных переходов типа клубок–глобула в цепях с варьируемой жесткостью [328, 330]. Решеточная модель служила также для имитации релаксационных характеристик отдельных макромолекул [329]. Основная часть этих работ была систематизирована В.Г. Дашевским в первом отечественном обзоре по компьютерному моделированию полимеров [331].

Несколько позже Н.К. Балабаев, А.Г. Гривцов и Э.Э. Шноль применили метод молекулярной динамики для описания движения линейного полимера с межзвенными связями фиксированной длины [332, 333]. Сформулированные идеи стимулировали активное обсуждение ряда принципиальных и методологических аспектов численных экспериментов динамического типа [334–336]. После прояснения основных технических вопросов быстрые мелкомасштабные движения в полимерах изучали Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский и другие [337–339] методом молекулярной динамики. Были заложены основы, сыгравшие существенную роль для понимания механизма подвижности полимерных звеньев, релаксации коллективных нормальных мод разного масштаба, диффузии частиц, инкорпорированных в полимерную матрицу. Эти и смежные вопросы отражены в монографии [192].

В 70-е годы важным шагом вперед стало расширение компьютерной имитации на описание более сложных систем и процессов – адсорбции полимеров на поверхности [340] и эффектов, обусловленных сильным межмакромолекулярным взаимодействием в концентрированных растворах и расплавах [341]. Было убедительно показано, что в расплаве гибкие цепи без специфических взаимодействий имеют конформацию гауссова клубка, что подтвердило известную “теорему Флори”. Кроме того, следует упомянуть пионерские работы, в которых рассматривались макромолекулярные реакции [342, 343], меха-

низм разрушения твердых полимеров [344], структура и механические характеристики полимерных сеток [345], топологические эффекты (роль заузливания и зацепления цепей) [346, 347].

С конца 1970-х годов были предприняты усилия, направленные на усложнение компьютерных моделей макромолекул путем учета деталей их химического строения, заторможенности и взаимозависимости внутренних вращений [348]. Переход от обобщенных к более реалистичным моделям, основанным на поворотно-изомерном приближении [9] и идеологии атом-атомных потенциалов, позволил лучше понять влияние гибкости цепей и объемных взаимодействий на конформационные и физико-химические свойства синтетических полимеров в растворе и в блоке [349], а также на кинетику макромолекулярных реакций [350]. Впоследствии развитая модель [348] была усовершенствована В.Г. Дашевским и А.Л. Рабиновичем и использована для изучения конформационного поведения цепных молекул в предположении о непрерывном спектре конформаций [351, 352].

Заметный всплеск работ по компьютерной имитации был связан с проверкой предсказаний теории скейлинга, сформулированной в 1970–1980-х годах для полимерных систем. Основная роль машинного эксперимента состояла в расчете и уточнении так называемых критических индексов в степенных соотношениях, описывающих поведение наблюдаемых характеристик (средних размеров цепи, осмотического давления, интенсивности светорассеяния и т.д.) в зависимости от концентрации раствора и термодинамического качества растворителя [353–357]. Изучали как гомополимеры, так и блочные сополимеры [358], моно- и полидисперсные системы [359]. Были установлены новые закономерности межмакромолекулярного взаимодействия [360], отличные от предсказаний классической теории Флори. Оказалось, что, вопреки бытовавшим представлениям, полимерные клубки с исключенным объемом обладают значительной взаимной проницаемостью. Приведенные результаты послужили отправной точкой для развития теории диффузионно контролируемых межмакромолекулярных реакций [227] и объяснения ряда аномалий, наблюдаемых в экспериментах по светорассеянию и осмометрии [361]. Основная часть работ этого периода отражена в обзорах [349, 362].

Оригинальные результаты о поведении макромолекул в ограниченных объемах, пористых средах, на границе раздела фаз и их адсорбции на различных поверхностях (включая кинетику адсорбции) были получены в цикле пионерских работ А.М. Скворцова, А.А. Горбунова, Е.Б. Жулиной и Т.М. Бирштейн [363–365]. Эти исследования сыграли ключевую роль в развитии теории адсорбционной хроматографии полимеров и сохраняют актуальность вплоть до настоящего времени. Предсказана немонотонная зависимость диффузионного потока абсорбированных макромолекул в пористых средах при изменении взаимодействия полимер–адсорбент [366].

В 1980–1990-е годы было начато изучение структуры ориентированных полимерных слоев, формирующихся на границе раздела фаз [367], бислоиных мембран [368], полимер-коллоидных систем [369], полимерных жидких кристаллов [370]. Отметим также пионерские работы, инициированные Ю.С. Липатовым, по моделированию механизма и кинетики фазового разделения смесей макромолекул [371, 372].

М.А. Мазо совместно с Н.К. Балабаевым и группой экспериментаторов и теоретиков Института химической физики им. Н.Н. Семенова предприняли обширное исследование структуры, динамики и механического поведения полимерных кристаллов – как идеальных, так и содержащих дефекты. В частности, была построена молекулярно-динамическая модель кристалла *n*-парафина и проведен детальный анализ его ротационной фазы [373, 374], описаны процессы нелинейных возмущений в твердых полимерах [375].

Хотя мы не предполагаем подробно касаться вопросов, связанных с использованием ЭВМ для изучения биополимеров (белков, ДНК, РНК, полисахаридов), нельзя не упомянуть важный обзор А.Г. Гривцова, Г.Г. Маленкова и Л.В. Абатурова [376], сыгравший во многом решающую роль в развитии этого направления. Отметим первую в нашей стране работу Н.Б. Ульянова и В.Б. Журкина [377], в которой методом Монте-Карло исследовали водный раствор олигонуклеотидов, первые статьи по компьютерной имитации методом молекулярной динамики реалистичных моделей целлюлозы [378], а также глобулярного белка инсулина, процессов его обратимой тепловой

денатурации и структуры “расплавленных” белковых глобул [379].

А.А. Даринский и И.М. Неелов первыми из отечественных исследователей начали использовать стохастическую (броуновскую) динамику для анализа конформационных перестроек в полимерных цепях [139, 380], поведения макромолекул во внешних механических, электрических и гидродинамических полях [155, 381, 382], локальных движений в жидких кристаллах [383]. Была подтверждена выдвинутая ранее гипотеза об одnobарьерном механизме конформационных переходов [192]: изменение конформации цепи с заторможенным внутренним вращением связано с преодолением фактически только одного потенциального барьера, а возникающее нарушение структуры компенсируется за счет скоординированных движений соседних звеньев внутри потенциальных ям [380]. Этот результат устранил существовавшие противоречия между теорией и экспериментальными данными по диэлектрической релаксации полимеров в растворе. Параллельно А.С. Павлов с сотрудниками проводил моделирование динамики гибких цепей в расплаве [384, 385], что дало доказательства безактивационного механизма сегментальной диффузии и локальной анизотропии диффузии звеньев в плотной полимерной матрице. Эти же авторы изучали динамические свойства ориентированных полимерных монослоев и ЖК-мембран [386, 387].

К компьютерному эксперименту сейчас принято относить не только традиционные (микроскопические) методы Монте-Карло, молекулярной и стохастической динамики, основанные на наблюдении за частицами вещества (атомами, молекулами), но и такие (мезоскопические) подходы, которые описывают систему в терминах коллективных переменных – потенциальных полей и плотностей. Сюда относятся статические и динамические варианты теоретико-полевых методов самосогласованного среднего поля, функционала плотности, нелинейных интегральных уравнений теории жидкостей и ряд других подходов [388]. Вероятно, одна из наиболее ранних формулировок идеологии “мезоскопического компьютерного эксперимента” принадлежит А.В. Добрынину и И.Я. Ерухимовичу [238].

С конца 1980-х годов П.Г. Халатур и сотрудники начали развивать количественные методы

расчета структурных и термодинамических свойств полимеров и сложных органических жидкостей на основе интегральных RISM-уравнений (Reference Interaction Site Model) [389–392]. Впервые была предложена концепция “гибридных” вычислительных схем, комбинирующих микроскопические и мезоскопические методы моделирования [389, 393, 394].

Начиная со второй половины 1990-х годов, большое внимание уделялось изучению динамики деформированных полимерных цепей [395, 396] и поведению макромолекул в продольном растягивающем потоке [397–399]. Удалось обнаружить интересный эффект, связанный с резким переходом цепи из клубкообразного в вытянутое состояние при определенном критическом значении градиента скорости потока. Продолжалось изучение нелинейных возбуждений в полимерных кристаллах [400–402]. Стартовали исследования дендримеров – нового класса древовидных молекул-частиц [403, 404]. Значительная часть выполненных работ была посвящена моделированию структуры полимеров с сильно ассоциирующими группами и процессов самоорганизации таких макромолекул в растворах, расплавах, на границе раздела фаз, в сдвиговых потоках и суперкритических растворителях [405–409] (см. также обзоры [410, 411]). Полученные результаты оказались существенными для интерпретации свойств наноразмерных систем, построенных из макромолекул иономеров [410]. На основе данных мезоскопического моделирования была развита теория стабилизации нанодисперсий полимерами [412, 413].

Среди исследований, которые ведутся в российских научных центрах в течение последнего десятилетия, можно выделить большую группу работ нескольких коллективов, нацеленную на понимание свойств анизотропных полимерных сред. Эти исследования включают моделирование ЖК-систем из полужестких цепей [414–416], полимерных сеток, набухающих в ЖК-растворителе [417], сеток с мезогенными боковыми группами [418], анизотропных полимерных щеток [419–421]. Впервые удалось получить уникальные данные о кинетике перехода от изотропной фазы к нематической при изменении концентрации жесткоцепных макромолекул в растворе [422], понять устройство поверхности раздела изотропной и нематической фаз и описать эф-

фекты смачивания плоской поверхности полимерным нематиком [423, 424]. Интерес к необычному поведению жестких цепей стимулировал моделирование экзотических структурированных глобул, имеющих тороидальную, цилиндрическую и иные формы [425, 426]. Рассматривались также заряженные макромолекулы, в которых подобные формы самоорганизации вызваны конденсацией контрионов [427].

Компьютерное моделирование структуры и подвижности сложных макромолекул (дендримеров [428, 429] и их комплексов с линейными цепями [430], полимерных звезд [431], цилиндрических “молекулярных щеток” [432]) – активно развиваемая в настоящее время тематика. Одним из интересных обнаруженных эффектов является инверсия знака заряда дендримера при образовании комплекса с противоположно заряженным полиэлектролитом [433].

Моделирование растворов полиэлектролитов [434, 435] и полиамфолитов [436, 437], а также процессов комплексообразования в этих системах [438] – еще одно быстро развивающееся направление исследований.

Продолжением работ по самоорганизации иономеров послужило создание микроскопических моделей сольватированных иономерных мембран, используемых, например, в топливных элементах и батареях [439, 440].

Выше была упомянута концепция молекулярной инженерии, основанная на принципах конформационно-зависимого дизайна [274, 275, 441]. Значительная часть исследований в данной области выполнена с привлечением методов компьютерного моделирования. В рамках этого подхода были разработаны новые биомиметические методы синтеза функциональных сополимеров [276–279], в том числе методы, использующие эволюционные представления, которые аналогичны известным в живой природе [442, 443]. Сюда же можно отнести работы по конструированию “умных” сополимеров, настроенных на распознавание сложных узоров на химически неоднородных поверхностях [284, 444].

Еще одно важное направление исследований связано с конструированием амфифильных сополимеров со сложной структурой повторяющихся звеньев [53–56, 445].

В последнее время ведутся работы по моделированию самоорганизующихся систем на основе электропроводящих полимеров [446] и металлоорганических агрегатов из молекул ДНК и наночастиц золота [447]. Решение таких задач существенно для развития разного рода технологических приложений, включая, например, создание функциональных устройств молекулярной наноэлектроники.

Изучением фосфолипидных биомембран [448, 449] начаты работы по моделированию полимерных объектов живой природы.

Сформулируем наиболее актуальные области применения компьютерного моделирования полимеров в ближайшем будущем:

- моделирование супрамолекулярных ансамблей, возникающих в ходе микрофазного расслоения и спиноподобного распада в расплавах сополимеров в объеме или вблизи паттернированных поверхностей;

- моделирование синтеза линейных и сшитых сополимеров, химически запрограммированных на самоорганизацию в требуемые пространственные или тонкопленочные ансамбли;

- предсказание структуры иономерных мембран низкотемпературных водородных и метанольных топливных элементов;

- разработка нового типа наноструктурированных каталитических сред, формирующихся при самоорганизации макромолекул с каталитически активными группами;

- разработка биоинспирированных органо-неорганических композиционных материалов;

- конструирование гибридных высокоупорядоченных полупроводящих материалов на основе “молекулярных химер” – соединений, которые сочетают уникальную способность к контролируемой самоорганизации биополимеров (полипептидов, ДНК) и проводимость синтетических полиспряженных макромолекул;

- компьютерный дизайн новых белков-ферментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бреслер С.Е., Френкель Я.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1939. Т. 9. С. 1094.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. I.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. С. 239.
4. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 563.
5. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1273.
6. Готлиб Ю.Я. Дипломная работа. Л.: ИВС, 1953.
7. Готлиб Ю.Я., Волькенштейн М.В. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. С. 1936.
8. Броуновское движение / Под ред. Б.И. Давыдова. М.: ОНТИ, 1936.
9. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
10. Бириштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
11. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955.
12. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974.
13. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
14. Бириштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 54.
15. Бириштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 54.
16. Волькенштейн М.В. Молекулы и жизнь. М.: Наука, 1965.
17. Бириштейн Т.М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 605.
18. Птицын О.Б., Бириштейн Т.М. // Молек. биология. 1969. Т. 3. № 1. С. 121.
19. Бириштейн Т.М., Ельяшевич А.М., Скворцов А.М. // Молек. биология. 1971. Т. 5. № 1. С. 78.
20. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // Биофизика. 1965. Т. 10. № 1. С. 3.
21. Бириштейн Т.М., Прямыцын В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
22. Лифшиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. С. 2408.

23. *Edwards S.F.* // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 85. P. 613.
24. *Stockmayer W.H.* // Macromol. Chem. Phys. 1960. V. 35. P. 54.
25. *Flory P.G.* Principles of Polymer Chemistry. New York; Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
26. *Лифишиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71. С. 1634.
27. *Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 683.
28. *Лифишиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. С. 353.
29. *Grosberg A.Y., Kuznetsov D.V.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 1996.
30. *De Gennes P.-G.* // C.R. Acad. Sci. Ser. 2. 1991. V. 313. P. 1117.
31. *Rampf F., Paul W., Binder K.* // Europhys. Lett. 2005. V. 70. P. 628.
32. *Лифишиц И.М., Гросберг А.Ю.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1973. Т. 65. С. 2399.
33. *Лифишиц И.М., Гросберг А.Ю.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 468.
34. *Khokhlov A.R.* // J. Physique. 1977. V. 38. P. 845.
35. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 19. № 2. С. 427.
36. *Ерухимович И.Я., Летучий Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 19. № 6. С. 1271.
37. *Ерухимович И.Я., Семенов А.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 90. № 1. С. 259.
38. *Семенов А.Н., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 2031.
39. *Erukhimovich I.Ya., Kudryavtsev Ya.V.* // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 11. № 4. P. 349.
40. *Ерухимович И.Я., Иржак В.И., Ростиашивили В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1470.
41. *Khokhlov A.R., Khachaturyan K.A.* // Polymer. 1982. V. 23. P. 1742.
42. *Rouzina I., Bloomfield V.A.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9977.
43. *Grosberg A.Y., Erukhimovich I.Ya., Shakhnovich E.I.* // Biopolymers. 1982. V. 21. № 12. P. 2413.
44. *Grosberg A.Y., Zhestkov A.V.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 1986. V. 3. № 3. P. 859.
45. *Yoshikawa K., Takahashi M., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 3029.
46. *Yoshikawa K., Kidoaki S., Takahashi M., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 876.
47. *Takahashi M., Yoshikawa K., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 9396.
48. *Grosberg A.Y.* // Biofizika. 1979. V. 24. № 1. P. 32.
49. *Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R., Kidoaki S., Yoshikawa K.* // Biopolymers. 1997. V. 41. P. 51.
50. *Stukan M.R., Ivanov V.A., Grosberg A.Y., Paul W., Binder K.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 3392.
51. *Khokhlov A.R.* // J. Phys. A. 1980. V. 13. P. 979.
52. *Dobrynin A.V., Rubinshtein M., Obukhov S.P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 2974.
53. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 26. P. 10 103.
54. *Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 5444.
55. *Ushakova A.S., Govorun E.N., Khokhlov A.R.* // J. Phys. Condens Matter. 2006. V. 18. № 3. P. 915.
56. *Vasilevskaya V.V., Markov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 144914.
57. *Ермилов В.А., Василевская В.В., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 109.
58. *Khokhlov A.R., Semenov A.N., Subbotin A.V.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 17. № 3. P. 283.
59. *Субботин А.В., Семенов А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2139.
60. *Khokhlov A.R., Starodubtsev S.G., Vasilevskaya V.V.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 123.
61. *Khokhlov A.R., Semenov A.N.* // Physica A. 1981. V. 108. P. 546.
62. *Khokhlov A.R., Semenov A.N.* // Physica A. 1982. V. 112. P. 605.
63. *Хохлов А.Р.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
64. *Семенов А.Н., Хохлов А.Р.* // Успехи физ. наук. 1988. V. 156. P. 427.
65. *Alexander S.* // J. Phys. Paris. 1977. V. 38. P. 963.
66. *De Gennes P.G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1069.

67. *Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1862.
68. *Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 834.
69. *Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 794.
70. *Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
71. *Daoud M., Cotton P.J.* // J. Physique. 1982. Т. 43. Р. 531.
72. *Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Хохлов А.Р., Юрасова Т.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
73. *Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // Polymer. 1984. Т. 25. № 10. С. 1453.
74. *Birshtein T.M., Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Polymer. 1986. Т. 27. № 17. С. 1078.
75. *Борисов О.В., Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1413.
76. *Бирштейн Т.М., Меркурьева А.А., Leermakers F.A.M., Рудь О.В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50.
77. *De Gennes P.G.* // Solid State Phys. 1978. V. 14. № 1. Р. 1.
78. *Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 511.
79. *Семенов А.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. С. 1242.
80. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // Macromolecules. 1988. V. 21. Р. 2610.
81. *Скворцов А.М., Павлушков И.В., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В., Прямицин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 767.
82. *Жулина Е.Б., Прямицин В.А., Борисов О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 185.
83. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsyn V.A., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. Р. 140.
84. *Leermakers F.A.M., Mercurieva A.A., van Male J., Zhulina E.B., Besseling N.A.M., Birshtein T.M.* // Langmuir. 2000. V. 16. № 17. Р. 7082.
85. *Birshtein T.M., Zhulina E.B., Mercurieva A.A.* // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 1. Р. 47.
86. *Mercurieva A.A., Leermakers F.A.M., Birshtein T.M., Fleeer G.L., Zhulina E.B.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 3. Р. 1072.
87. *Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., van Male J., Mercurieva A.A., Fleeer G.J., Birshtein T.M.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 14. Р. 4459.
88. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Zhulina E.B.* // Macromol. Theor. Simul. 2001. V. 10. № 7. Р. 719.
89. *Бирштейн Т.М., Амосков В.М., Меркурьева А.А., Беляев Д.К., Яковлев П.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 795.
90. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Amoskov V.M.* // Macromol. Theor. Simul. 2006. V. 15. Р. 46.
91. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Priamitsyn V.A.* // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 137. № 2. Р. 495.
92. *Жулина Е.Б., Семенов А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 177.
93. *Witten T.A., Leibler L., Pincus P.A.* // Macromolecules. 1990. V. 23. Р. 824.
94. *Pincus P.* // Macromolecules. 1991. V. 24. Р. 2919.
95. *Borisov O.V., Birshtein T.M., Zhulina E.B.* // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 5. Р. 521.
96. *Zhulina E.B., Borisov O.V., Birshtein T.M.* // J. Phys. II. 1992. V. 2. № 1. Р. 63.
97. *Zhulina E.B., Borisov O.V.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 15. Р. 5952.
98. *Zhulina E.B., Klein Walterink J., Borisov O.V.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. Р. 4945.
99. *Borisov O.V., Zhulina E.B., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. Р. 4795.
100. *Zhulina E.B., Birshtein T.M., Borisov O.V.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. Р. 1491.
101. *Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б., Борисов О.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 657.
102. *Lyatskaya Yu.V., Leermakers F.A.M., Fleeer G.J., Zhulina E.B., Birshtein T.M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 10. Р. 3562.
103. *Mercurieva A.A., Birshtein T.M., Zhulina E.B., Iakovlev P., van Male J., Leermakers A. M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 12. Р. 4739.
104. *Borisov O.V., Zhulina E.B.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 8. Р. 3229.
105. *Zhulina E.B., Borisov O.V.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 15. Р. 6726.
106. *Birshtein T.M., Mercurieva A.A., Priamitsyn V.A., Polotzkii A.A.* // Macromol. Theor. Simul. 1996. V. 5. Р. 215.

107. Amoskov V.M., Birshstein T.M., Pryamitsyn V.A. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 7240.
108. Birshstein T.M., Amoskov V.M. // *Comput. and Theor. Polym. Sci.* 2000. V. 10. № 1–2. P. 159.
109. Амосков В.М., Бирштейн Т.М. // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 4. С. 612.
110. Amoskov V.M., Birshstein T.M. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 15. P. 5331.
111. Полоцкий А.А., Бирштейн Т.М., Чернявский М.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 5. С. 844.
112. Даринский А.А., Тупицына А.И., Бирштейн Т.М., Сафьяникова М.Г., Амосков В.М., Емри И. // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 7. С. 1135.
113. Бирштейн Т.М., Амосков В.А. // *Высокомолек. соед. С.* 2000. Т. 42. № 12. С. 2286.
114. Birshstein T.M., Amoskov V.M., Klushin L.I., Mercurieva A.A., Polotzkii A.A., Iakovlev P. // *Macromol. Symp.* 2003. V. 191. P. 51.
115. Birshstein T.M., Amoskov V.M., Mercurieva A.A., Pryamitsyn V.A. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 113. P. 151.
116. Klushin L.I., Birshstein T.M., Amoskov V.M. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 25. P. 9156.
117. Амосков В.М., Бирштейн Т.М. // *Высокомолек. соед. Б.* 2003. Т. 45. № 8. С. 1384.
118. Zhulina E.B., Leermakers F.A.M. // *Biophys. J.* 2007. V. 93. № 5. P. 1421.
119. Zhulina E.B., Leermakers F.A.M. // *Biophys. J.* 2007. V. 93. № 5. P. 1452.
120. Sheiko S.S., Prokhorova S.A., Beers K.L., Matyjaszewski K., Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Möller M. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 8354.
121. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Möller M., Reineker P., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N. // *Eur. Phys. J. E.* 2000. V. 1. P. 99.
122. Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Reineker P. // *Eur. Phys. J. E.* 2001. V. 4. P. 93.
123. Potemkin I.I. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 7178.
124. Potemkin I.I. // *Eur. Phys. J. E.* 2003. V. 12. P. 207.
125. Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Möller M., Beers K.L., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 10. P. 3918.
126. de Jong J., Subbotin A., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 6718.
127. Subbotin A., de Jong J., ten Brinke G. // *Eur. Phys. J. E.* 2006. V. 20. P. 99.
128. Birshstein T.M., Iakovlev P.A., Amoskov V.M., Leermakers F.A.M., Zhulina E.B., Borisov O.V. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 478.
129. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // *Журн. техн. физики*. 1956. Т. 26. С. 2204.
130. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б., Готлиб Ю.Я. // *Физика твердого тела*. 1961. Т. 3. № 2. С. 396.
131. Готлиб Ю.Я. // *Физика твердого тела*. 1961. Т. 3. № 7. С. 2170.
132. Готлиб Ю.Я., Салихов К.М. // *Акуст. журн.* 1963. Т. 9. № 3. С. 301.
133. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // *Физика твердого тела*. 1969. Т. 11. № 6. С. 1717.
134. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // *Высокомолек. соед.* 1965. Т. 7. № 10. С. 1737.
135. Григорьева Ф.П., Готлиб Ю.Я. // *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 5. С. 962.
136. Григорьева Ф.П., Бирштейн Т.М., Готлиб Ю.Я. // *Высокомолек. соед. А.* 1967. Т. 9. № 3. С. 580.
137. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1976. Т. 18. № 7. С. 1528.
138. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1978. Т. 20. № 1. С. 38.
139. Gotlib Yu.Ya., Darinskii A.A., Klushin L.I., Neelov I.M. // *Acta Polymerica*. 1984. V. 35. № 2. P. 124.
140. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М., Торчинский И.А., Шевелев В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 10. С. 45.
141. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
142. Gotlib Yu.Ya., Wahl Ph. // *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 1963. V. 60. P. 849.
143. Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Торчинский И.А., Шевелева Т.В. // *Изв. АН СССР*. 1970. Т. 34. С. 518.
144. Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Готлиб Ю.Я., Краковяк М.Г., Паутов В.Д., Степанов В.В., Скороходов С.С. // *Докл. АН СССР*. 1972. Т. 207. № 6. С. 1379.
145. Gotlib Yu.Ya. // *J. Polym. Sci. C.* 1968. V. 16. P. 3365.
146. Готлиб Ю.Я. // *Физика твердого тела*. 1964. Т. 6. № 10. С. 2933.

147. *Готлиб Ю.Я., Даринский А.А.* // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 180.
148. *Gotlib Yu.Ya.* // 8 Tagung "Polymer-physik". Leipzig, 1986. P. 49.
149. *Borisova T., Fridrikh S., Gotlib Yu., Medvedev G., Nikonorova N., Skorokhodov S., Zuev V.* // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 67.
150. *Волькенштейн М.В., Годжаев Н.М., Готлиб Ю.Я., Птицын О.Б.* // Биофизика. 1963. Т. 8. № 1. С. 3.
151. *Gotlib Yu.Ya., Medvedev G.A., Fridrikh S.V.* // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 65. P. 153.
152. *Готлиб Ю.А., Медведев Г.А., Фридрих С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 116.
153. *Lyulin A.V., Darinskii A.A., Gotlib Yu.Ya.* // Physica A. 1992. V. 182. P. 607.
154. *Готлиб Ю.Я., Максимов А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 157.
155. *Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 18.
156. *Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1496.
157. *Скворцов А.М., Клушин Л.И., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1647.
158. *Готлиб Ю.Я.* // Матер. II Всесоюз. совещ. "Математические методы для исследования полимеров". Пушкино, 1981. С. 1.
159. *Gotlib Yu.Ya.* // Pure Appl. Chem. 1981. V. 33. P. 1531.
160. *Gotlib Yu., Golovachev G.* // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. Pt II. P. 850.
161. *Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5756.
162. *Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A.* // Macromol. Theor. Simul. 1997. V. 6. P. 523.
163. *Gurtovenko A. A., Gotlib Yu. Ya.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6578.
164. *Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A.* // J. Computer Aided Material Design. 2000. V. 7. P. 11.
165. *Готлиб Ю.Я., Тоцевиков В.П.* // Структура и свойства молекулярных систем. Йошкар-Ола: Изд-во Марийского гос. техн. ун-та, 2001. Вып. VIII. Ч. 1. С. 32.
166. *Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1835.
167. *Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., Kilian H.-G.* // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 7. P. 388.
168. *Готлиб Ю.Я., Гуртовенко А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 615.
169. *Gotlib Yu., Gurtovenko A., Golovachev G.* // The Wiley Polymer Networks Group Review Series / Ed. by K. te Nijenhuis, W. Mijs. Chichester, UK: Wiley, 1998. V. 1. P. 505.
170. *Готлиб Ю.Я., Гуртовенко А.А., Тоцевиков В.П., Шевелев В.А.* // Инж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 3. С. 9.
171. *Готлиб Ю.Я., Лезова А.А., Торчинский И.А., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1203.
172. *Готлиб Ю.Я., Лезова А.А., Торчинский И.А.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 789.
173. *Тоцевиков В.П., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 996.
174. *Шевелев В.А., Торчинский И.А., Готлиб Ю.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1607.
175. *Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I. A., Toshchevnikov V.P., Shevelev V.A.* // Appl. Magn. Res. 2006. V. 30. P. 657.
176. *Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevnikov V.P., Shevelev V.A.* // Macromol. Symp. 2007. V. 252. № 1. P. 130.
177. *Toshchevnikov V.P., Blumen A., Gotlib Yu.Ya.* // Macromol. Theor. Simul. 2007. V. 16. № 4. P. 359.
178. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2202.
179. *Готлиб Ю.Я., Маркелов Д.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1344.
180. *Готлиб Ю.Я., Неелов А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1668.
181. *Gurtovenko A.A., Markelov D.A., Gotlib Yu.Ya., Blumen A.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 14. P. 7579.
182. *Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., Blumen A.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 19. P. 7481.
183. *Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevnikov V.P.* // Macromol. Theor. Simul. 2004. V. 13. № 4. P. 303.
184. *Светлов Ю.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 2593.
185. *Готлиб Ю.Я., Светлов Ю.Е.* // Докл. АН СССР. 196. Т. 168. № 3. С. 621.
186. *Готлиб Ю.Я., Светлов Ю.Е.* // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 2. С. 317.

187. *Готлиб Ю. Я., Светлов Ю. Е.* Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1517.
188. *Добродумов А. В., Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2644.
189. *Добродумов А. В., Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2495.
190. *Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 7. С. 526.
191. *Светлов Ю. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1609.
192. *Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е.* Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
193. Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Г. М. Баргенева, Ю. В. Зеленева. Л.: Химия, 1972. С. 7, 263, 283, 297.
194. *Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
195. *Fatkullin N., Kimmich R., Weber H. W.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. P. 4600.
196. *Федотов В. Д., Чернов В. М., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 919.
197. *Джепаров Ф. С., Лундин А. А., Хазанович Т. Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 92. № 2. С. 554.
198. *Khazanovich T. N., Kolbanovsky A. D., Kokorin A. I., Medvedeva T. V., Wasserman A. M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5208.
199. *Колбановский А. Д., Вассерман А. М., Кокорин А. И., Хазанович Т. Н.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 94.
200. *Вассерман А. М., Колбановский А. Д., Кокорин А. И., Медведева Т. В., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 75.
201. *Боднева В. Л., Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1200.
202. *Borodin I. P., Khazanovich T. N.* // Macromol. Symp. 1999. V. 146. P. 89.
203. *Боднева В. Л., Бородин И. П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1882
204. *Боднева В. Л., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1828.
205. *Хазанович Т. Н.* // Механика полимеров. 1969. № 6. С. 980.
206. *Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2121.
207. *Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1353.
208. *Бородин И. П.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1302.
209. *Borodin I. P., Khazanovich T. N.* // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1044.
210. *Боднева В. Л., Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 676.
211. *Балабаев Н. К., Бородин И. П., Хазанович Т. Н.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 12.
212. *Фаткуллин Н. Ф.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 3. С. 1013.
213. *Fatkullin N., Kimmich R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 822.
214. *Fatkullin N., Kimmich R.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. P. 3273.
215. *Fischer E., Kimmich R., Fatkullin N.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 9883.
216. *Фаткуллин Н. Ф., Яценко Г. Я., Киммих Р., Фишер Э.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1998. Т. 114. № 2(8). С. 538.
217. *Fatkullin N. F., Kimmich R., Kroutieva M.* // JETP. 2000. V. 91. P. 150.
218. *Крутьева М. А., Фаткуллин Н. Ф., Киммих Р.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1716.
219. *Fatkullin N., Kimmich R., Fischer E., Mattea C., Beginn U., Kroutieva M.* // New J. of Phys. 2004. V. 6. P. 46 (<http://www.njpr.org/>).
220. *Kimmich R., Fatkullin N.* // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 170. P. 1.
221. *Fatkullin N., Kausik R., Kimmich R.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 094904.
222. *Kehr M., Fatkullin N., Kimmich R.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 084911.
223. *Де Жен П.-Ж.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
224. *Берлин Ал. Ал., Саядян А. А., Ениколопян Н. С.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2572.
225. *Ерухимович И. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 2388.
226. *Ерухимович И. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 6. С. 437.
227. *Grosberg A. Yu., Khalatur P. G., Khokhlov A. R.* // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 709.

228. *Никомаров И., Обухов С.П.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1981. Т. 80. С. 650.
229. *Чабан И.А.* // Биофизика. 1980. Т. 25. № 6. С. 989.
230. *Аэро Э.Л., Вилесов А.Д., Агамаян М.М.* Препринт ЛИЯФ АН СССР № 791. 1982.
231. *Аэро Э.Л., Вилесов А.Д.* // Республиканский межвуз. сб. науч. тр. "Композиционные и полимерные материалы". Киев: Наукова думка, 1987. Вып. 32. С. 33.
232. *Aero E.L., Vakulenko S.A., Vilesov A.D.* // J. Phys. France. 1990. V. 51. P. 2205.
233. *Ohta T., Kawasaki K.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2621.
234. *Leibler L.* // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1602.
235. *Ландау Л.Д.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1937. Т. 7. С. 627.
236. *Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1942, 1950.
237. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 663, 743, 852.
238. *Dobrynin A.V., Erukhimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 276.
239. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1100.
240. *Erukhimovich I.Ya.* // Eur. Phys. J. E. 2005. V. 18. P. 383.
241. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 2. P. 853.
242. *Birshtein T.M., Liatskaya Yu.V., Zhulina E.B.* // Polymer. 1990. V. 31. № 11. P. 2185.
243. *Zhulina E.B., Lyatskaya Yu.V., Birshstein T.M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 332.
244. *Lyatskaya Ju.V., Zhulina E.B., Birshstein T.M.* // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 343.
245. *Birshtein T.M., Lyatskaya Yu.V., Zhulina E.B.* // Polymer. 1992. V. 33. № 13. P. 2750.
246. *Birshtein T.M., Zhulina E.B., Polotsky A.A., Abetz V., Stadler R.* // Macromol. Theor. Simul. 1999. V. 8. № 2. P. 151.
247. *Birshtein T.M., Polotsky A.A.* // Macromol. Theor. Simul. 2000. V. 9. № 2. P. 115.
248. *Birshtein T.M., Polotsky A.A., Abetz V.* // Macromol. Theor. Simul. 2001. V. 10. № 7. P. 700.
249. *Борю В.Ю., Ерухимович И.Я.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1373.
250. *Borue V.Yu., Erukhimovich I.Ya.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 3240.
251. *Shibayama M., Tanaka T., Han C.C.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 8842.
252. *Moussaid A., Schosseler F., Munch J.P., Candau S.J.* // J. Phys. France. 1993. V. 3. P. 573.
253. *Василевская В.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 930.
254. *Ныrkova И.А., Хохлов А.Р., Крамаренко Е.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 918.
255. *Khokhlov A.R., Nyrkova I.A.* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1493.
256. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 99. № 4. С. 1344.
257. *Dormidontova E.E., Erukhimovich I.Ya., Khokhlov A.R.* // Macromol. Theor. Simul. 1994. V. 3. P. 661.
258. *Nyrkova I.A., Khokhlov A.R., Doi M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 4220.
259. *Гросберг А.Ю., Шахнович Е.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 91. № 6. С. 2159.
260. *Гросберг А.Ю., Шахнович Е.И.* // Биофизика. 1986. Т. 31. № 6. С. 1045.
261. *Grosberg A.Y., Izrailev S.F., Nechaev S.K.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 50. № 3. P. 1912.
262. *Shakhnovich E.I., Gutin A.M.* // J. Phys. France. 1989. V. 50. С. 1843.
263. *Панюков С.В., Кучанов С.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1991. Т. 72. С. 368.
264. *Panyukov S.V., Kuchanov S.I.* // J. Phys. II. France. 1992. V. 2. P. 1973.
265. *Панюков С.В., Кучанов С.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 54. С. 501.
266. *Erukhimovich I., Dobrynin A.V.* // Macromol. Symp. 1994. V. 81. P. 253.
267. *Angerman H., Ten Brinke G., Erukhimovich I.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 1958.
268. *Панюков С.В., Потемкин И.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1997. V. 112. P. 332.
269. *Potemkin I.I., Panyukov S.V.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. № 6. P. 6902.
270. *Panyukov S.V., Potemkin I.I.* // JETP Lett. 1996. V. 64. № 3. P. 199.

271. *Kuchanov S.I., Panyukov S.V.* // J. Phys., Condens. Mater. 2006. V. 18. L43.
272. *Добрынин А.В., Ерухимович И.Я.* // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 545.
273. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Eur. Phys. J. E. 2002. V. 7. № 1. P. 49.
274. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica A. 1998. V. 249. № 1–4. P. 253.
275. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 17. P. 3456.
276. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Current Opin. Solid State Mater. Sci. 2004. V. 8. № 1. P. 3.
277. *Khokhlov A.R., Berezkin A.V., Khalatur P.G.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 5339.
278. *Khalatur P.G., Berezkin A.V., Khokhlov A.R.* // Recent Res. Develop. Chem. Phys. 2004. V. 5. P. 339.
279. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 195. P. 1.
280. *Velichko Y.S., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 14. P. 5047.
281. *Govorun E.N., Ivanov V.A., Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Borovinsky A.L., Grosberg A.Y.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 10. P. 040903.
282. *Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 17. P. 8049.
283. *Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Reineker P.* // New J. Phys. 2004. V. 6. P. 44.
284. *Kriksin Y.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 114703.
285. *Lozinskii V.I.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 87.
286. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
287. *Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V.* Macromolecular Reactions. Peculiarities, Theory and Experimental Approaches. Chichester: Wiley, 1995.
288. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1834.
289. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В.* Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров. М.: Наука, 2008.
290. *McQuarrie D.A.* // J. Appl. Probability. 1967. V. 4. P. 413.
291. *Литманович А.Д.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 2. С. 354.
292. *Ноа О.В., Тоом А.Л., Васильев Н.Б., Литманович А.Д., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 877.
293. *Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V., Toom A.L., Vasilyev N.B.* // J. Polym. Sci. A-1. 1974. V. 12. № 10. P. 2165.
294. *Кренцель Л.Б., Литманович А.Д., Пастухова И.В., Агасандян В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 12. С. 869.
295. *Платэ Н.А., Литманович А.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2503.
296. *Литманович А.Д., Платэ Н.А., Агасандян В.А., Ноа О.В., Юн Э., Крьюштов В.И., Лукьянова Н.А., Лелюшенко Н.В., Крешетов В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1112.
297. *Кучанов С.И., Брун Е.Б.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 3. С. 662.
298. *Брун Е.Б., Кучанов С.И.* // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 5. С. 1065.
299. *Берлин Ал.Ал., Вайнштейн Э.Ф., Энтелис С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 275.
300. *Литманович А.Д.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 111.
301. *Litmanovich A.D.* // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 11. P. 269.
302. *Litmanovich A.D., Cherkezyan V.O.* // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 11. P. 1041.
303. *Литманович А.Д., Черкезян В.О.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1865.
304. *Черкезян В.О., Литманович А.Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 886.
305. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С.* Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
306. *Transreactions in Condensation Polymers / Ed. by S. Fakirov.* Weinheim: Wiley, 1999.
307. *Иванов В.В., Шагинян А.А., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 1. С. 154.
308. *Берлин Ал.Ал., Иванов В.В., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 1. С. 61.
309. *Плечова О.А., Иванов В.В., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 4. С. 905.
310. *Kudryavtsev Y.V.* // Macromol. Theor. Simul. 2001. V. 10. № 4. P. 355.
311. *Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N.* // e-Polymers. 2003. art. no. 063.

312. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
313. Кононенко О.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1412.
314. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Яшин В.В., Ермаков И.В., Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 8.
315. Говорун Е.Н., Кудрявцев Я.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 882.
316. Ермаков И.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2595.
317. Ермаков И.В., Лебедева Т.Л., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 84.
318. Яшин В.В., Ермаков И.В., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 955.
319. Yashin V., Kudryavtsev Y., Govorun E., Litmanovich A. // Macromol. Theor. Simul. 1997. V. 6. № 1. P. 247.
320. Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1893.
321. Kudryavtsev Y.V., Litmanovich A.D., Makeev A.G., Bogomolov S.V. // Macromol. Theor. Simul. 1999. V. 8. № 2. P. 161.
322. Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N. // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 21. № 3. P. 263.
323. Крон А.К. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 7. С. 1228.
324. Ельяшевич А.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1967.
325. Крон А.К., Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 4. С. 759.
326. Ельяшевич А.М., Крон А.К., Федоров А.К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1875.
327. Моргенштерн Л.А., Ельяшевич А.М. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2396.
328. Ельяшевич А.М., Скворцов А.М. // Молек. биология. 1971. Т. 5. № 2. С. 204.
329. Таран Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2020.
330. Бириштейн Т.М., Ельяшевич А.М., Моргенштерн Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 7. С. 487.
331. Дашевский В.Г. // Итоги науки и техники. Сер. "Органическая химия" / Под ред. А.И. Китайгородского. М.: ВИНТИ, 1975. Т. I. С. 5.
332. Балабаев Н.К., Гривцов А.Г., Шноль Э.Э. Численное моделирование движения молекул. Препринт ИПМ АН СССР. М., 1972.
333. Балабаев Н.К., Гривцов А.Г., Шноль Э.Э. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1096.
334. Балабаев Н.К. Моделирование движения молекул с жесткими связями. Препринт Научного центра биологических исследований АН СССР. Пущино, 1981. 26 с.
335. Шноль Э.Э. Замечания к статистической механике макромолекул. Препринт Научного центра биологических исследований АН СССР. Пущино, 1981. 24 с.
336. Гривцов А.Г. Некоторые аспекты молекулярной динамики полимеров. Препринт Научного центра биологических исследований АН СССР. Пущино, 1981. 15 с.
337. Балабаев Н.К., Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2194.
338. Даринский А.А., Неелов И.М., Готлиб Ю.Я., Балабаев Н.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 123.
339. Gotlib Yu.Ya., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 602.
340. Скворцов А.М., Бириштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1993.
341. Сарибан А.А., Бириштейн Т.М., Скворцов А.М. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 6. С. 1404.
342. Романцова И.И., Ноа О.В., Таран Ю.А., Ельяшевич А.М., Готлиб Ю.Я., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2800.
343. Зайцев М.Г., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 461.
344. Добродумов А.В., Ельяшевич А.М. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 6. С. 1891.
345. Elyashevich A.M. // Polymer. 1979. V. 20. № 11. P. 1382.
346. Frank-Kamenetskii M.D., Lukashin A.V., Vologodskii A.V. // Nature. 1975. V. 258. P. 398.
347. Франк-Каменецкий М.Д., Вологодский А.В. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 134. № 4. С. 641.
348. Халатур П.Г. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2687.

349. *Халатур П.Г., Плетнева С.Г., Марченко Г.Н.* // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 4. С. 679.
350. *Кучанов С.И., Кеитов М.Л., Халатур П.Г., Васнев В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1164.
351. *Дашевский В.Г., Рабинович А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 544.
352. *Рабинович А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 610.
353. *Скворцов А.М., Бириштейн Т.М., Сарибан А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2734.
354. *Бириштейн Т.М., Скворцов А.М., Сарибан А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 63.
355. *Скворцов А.М., Сарибан А.А., Бириштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1014.
356. *Khalatur P.G., Pletneva S.G., Papulov Yu.G.* // J. Phys. Lett. 1982. V. 43. № 18. P. 683.
357. *Khalatur P.G., Pletneva S.G., Papulov Yu.G.* // Chem. Phys. 1984. V. 83. № 1–2. P. 97.
358. *Сарибан А.А., Бириштейн Т.М., Скворцов А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1728.
359. *Плетнева С.Г., Марченко Г.Н., Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 287.
360. *Халатур П.Г., Хохлов А.Р.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 6. С. 1357.
361. *Pavlov A.S., Khalatur P.G., Eskin V.E.* // Polym. J. 1986. V. 18. № 11. P. 803.
362. *Khalatur P.G.* // Mathematical Methods in Contemporary Chemistry. New York: Gordon and Breach Publ., 1996. P. 487.
363. *Скворцов А.М., Бириштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2479.
364. *Скворцов А.М., Горбунов А.А., Жулина Е.Б., Бириштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 816.
365. *Скворцов А.М., Горбунов А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2521.
366. *Скворцов А.М., Гриднев В.Н., Бириштейн Т.М.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2177.
367. *Халатур П.Г.* // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 2. С. 299.
368. *Халатур П.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2061.
369. *Халатур П.Г., Павлов А.С.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1697.
370. *Khalatur P.G., Papulov Yu.G., Pletneva S.G.* // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 130. № 1–2. P. 195.
371. *Лунатов Ю.С., Ельяшевич А.М., Плетнева С.Г., Ткач А.И., Халатур П.Г., Шилов В.В.* // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 8. С. 33.
372. *Лунатов Ю.С., Ельяшевич А.М., Плетнева С.Г., Ткач А.И., Халатур П.Г., Шилов В.В.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 386.
373. *Mazo M.A., Oleynik E.F., Balabaev N.K., Lunevskaya L.V., Gritsov A.G.* // Polym. Bull. 1984. V. 12. № 4. P. 303.
374. *Мазо М.А., Балабаев Н.К., Луневская Л.В., Гривцов А.Г., Олейник Э.Ф.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. С. 412.
375. *Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 26.
376. *Гривцов А.Г., Маленков Г.Г., Абатуров Л.В.* // Молек. биология. 1983. Т. 17. С. 587.
377. *Ульянов Н.Б., Журкин В.Б.* // Молек. биология. 1982. Т. 16. С. 1075.
378. *Халатур П.Г., Марченко Г.Н., Плетнева С.Г., Храповский Г.М.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 1. С. 157.
379. *Халатур П.Г., Павлов А.С.* // Равновесная динамика структуры биополимеров / Под ред. Э.А. Буруштейн, Л.В. Абатурова. Пуццино: НЦБИ АН СССР, 1990. С. 133.
380. *Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Клушин Л.И., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2289.
381. *Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1211.
382. *Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин А.В., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1148.
383. *Даринский А.А., Люлин А.В., Неелов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 73.
384. *Павлов А.С., Халатур П.Г., Марченко Г.Н., Храповский Г.М.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 2. С. 395.
385. *Халатур П.Г., Павлов А.С., Марченко Г.Н., Папулов Ю.Г., Храповский Г.М.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 5. С. 1186.
386. *Khalatur P.G., Balabaev N.K., Pavlov A.S.* // Molec. Phys. 1986. V. 59. № 4. P. 753.

387. *Khalatur P.G., Pavlov A.S., Balabaev N.K.* // *Macromol. Chem.* 1987. V. 188. № 12. P. 3029.
388. *Fredrickson G.H.* *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers.* Oxford: Oxford Univ. Press, 2006.
389. *Халатур П.Г., Талицких С.К., Крупко А.В.* // Расчетные методы исследования в химии. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 1990. С. 90.
390. *Талицких С.К., Халатур П.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 1. С. 137.
391. *Кокачева В.Г., Талицких С.К., Халатур П.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 9. С. 1604.
392. *Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R.* // *J. Phys. II. France.* 1997. V. 7. № 4. P. 543.
393. *Халатур П.Г.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1995. Т. 59. № 8. С. 178.
394. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *Molec. Phys.* 1998. V. 93. № 4. P. 555.
395. *Неелов И.М., Даринский А.А., Кларк Д.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 8. С. 1373.
396. *Неелов И.М., Clarke J.H.R., Даринский А.А., Готлиб Ю.Я., Люлин С.В., Торчинский Ф.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 3. С. 483.
397. *Даринский А.А., Сафьянникова М.Г., Эмри И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 9. С. 1502.
398. *Voriso O., Darinskii A., Zhulina E.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 7180.
399. *Даринский А.А., Сафьянникова М.Г.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 2. С. 236.
400. *Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И.* // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 1. С. 26.
401. *Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 4. С. 676.
402. *Balabaev N.K., Gendelman O.V., Manevitch L.I., Mazo M.A.* // *Macromol. Symp.* 1996. V. 106. P. 31.
403. *Мазо М.А., Шейко С.С., Перов Н.С., Гусарова Е.Б., Балабаев Н.К.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1997. Т. 61. № 9. С. 1728.
404. *Мазо М.А., Шейко С.С., Перов Н.С., Гусарова Е.Б., Балабаев Н.К.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1998. Т. 62. № 6. С. 1098.
405. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Nyrkova I.A., Semenov A.N.* // *Macromol. Theor. Simul.* 1996. V. 5. № 4. P. 713.
406. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *Macromol. Theor. Simul.* 1996. V. 5. № 5. P. 877.
407. *Khalatur P.G., Men'shikova L.V., Khokhlov A.R.* // *Macromol. Theor. Simul.* 1997. V. 6. № 2. P. 317.
408. *Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 12. P. 5108.
409. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Mologin D.A.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 21. P. 9602.
410. *Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е.* // *Успехи физ. наук.* 1997. Т. 167. № 2. С. 113.
411. *Халатур П.Г.* // *Соросовский образоват. журн.* 2001. Т. 7. № 4. С. 36.
412. *Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R.* // *Physica A.* 1997. V. 247. P. 205.
413. *Khalatur P.G., Zherenkova L.V., Khokhlov A.R.* // *Eur. Phys. J. B.* 1998. V. 5. № 4. P. 881.
414. *Балабаев Н.К., Даринский А.А., Неелов И.М., Zarembo A., Sundholm F.* // *Высокомолек. соед. А.* 2002. Т. 44. № 11. С. 1936.
415. *Ivanov V.A., Stukan M.R., Müller M., Paul W., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 22. P. 10333.
416. *Стукан М.Р., Иванов В.А., Мюллер М., Пауль В., Биндер К.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 12. С. 2204.
417. *Darinkii A.A., Zarembo A., Balabaev N.K., Neelov I.M., Sundholm F.* // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 4857.
418. *Darinkii A.A., Zarembo A., Balabaev N.K., Neelov I.M., Sundholm F.* // *Macromol. Symp.* 2006. V. 237. P. 119.
419. *Tupitsyna A.I., Darinskii A.A., Birshstein T.M., Amoskov V.M., Emri I.* // *Macromol. Theor. Simul.* 2004. V. 13. P. 771.
420. *Даринский А.А., Тупицына А.И., Аллен М.Р., Эмри И.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 8. С. 1552.
421. *Амосков В.М., Бирштейн Т.М., Беляев Д.К.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 7. С. 1267.
422. *Stukan M.R., Ivanov V.A., Müller M., Paul W., Binder K.* // *e-Polymers.* 2003. artno. 062.
423. *Stukan M.R., Ivanov V.A., Müller M., Paul W., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 21. P. 9934.
424. *Ivanov V.A., An E.A., Spirin L.A., Stukan M.R., Müller M., Paul W., Binder K.* // *Phys. Rev. E.* 2007. V. 76. № 2. P. 026702.
425. *Ivanov V.A., Paul W., Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. № 13. P. 5659.

426. Martemyanova J.A., Stukan M.R., Ivanov V.A., Muller M., Paul W., Binder K. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 17. P. 174907.
427. Zherenkova L.V., Khalatur P.G., Yoshikawa K. // *Macromol. Theor. Simul.* 2003. V. 12. P. 339.
428. Mazo M.A., Shamaev M.Yu., Balabaev N.K., Darinskii A.A., Neelov I.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. P. 1285.
429. Люлин А.В., Люлин С.В., Даринский А.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 2. С. 321.
430. Lyulin S., Darinskii A., Lyulin A. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 3990.
431. Strandman S., Zarembo A., Darinskii A.A., Loflund B., Butcher S.J., Tenhu H. // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 7008.
432. Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Prokhorova S.A., Sheiko S.S., Müller M., Reineker P., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N.Yu. // *Eur. Phys. J. E.* 2000. V. 1. № 1. P. 99.
433. Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А., Ет-ри I. // *Высокомолек. соед. А.* 2005. Т. 47. № 11. С. 2022.
434. Березкин А.В., Комаров П.В., Талицких С.К., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 5. С. 804.
435. Гуськова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2006. Т. 48. № 11. С. 2034.
436. Балашова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 3. С. 481.
437. Балашова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. // *Высокомолек. соед. А.* 2008. Т. 50. № 2. С. 324.
438. Gus'kova O.A., Pavlov A.S., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. № 29. P. 8360.
439. Khalatur P.G., Talitskikh S.K., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theor. Simul.* 2002. V. 11. № 5. P. 566.
440. Mologin D.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theor. Simul.* 2002. V. 11. № 5. P. 587.
441. Халатур П.Г., Иванов В.А., Шушарина Н.П., Хохлов А.Р. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1998. № 5. С. 884.
442. Khalatur P.G., Novikov V.V., Khokhlov A.R. // *Phys. Rev. E.* 2003. V. 67. № 5. P. 051901.
443. Chertovich A.V., Govorun E.N., Ivanov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Eur. Phys. J. E.* 2004. V. 13. № 1. P. 15.
444. Kriksin Yu.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 174904.
445. Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 10. № 1–2. P. 22.
446. Gus'kova O.A., Mena-Osteritz E., Schillinger E., Khalatur P.G., Bäuerle P., Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 19. P. 7165.
447. Комаров П.В., Жеренкова Л.В., Халатур П.Г., Хохлов А.Р. // *Российские нанотехнологии.* 2007. Т. 2. № 7–8. С. 92.
448. Rabinovich A.L., Balabaev N.K., Alinchenko M.G., Voloshin V.P., Medvedev N.N., Jedlovsky P. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 084906.
449. Рабинович А.Л., Корнилов В.В., Балабаев Н.К., Леермакерс Ф.А.М., Филиппов А.В. // *Биол. мембраны.* 2007. Т. 24. № 6. С. 490.

УЗЕЛКИ НА ПАМЯТЬ ОБ УЗЛАХ В ПОЛИМЕРАХ

© 2009 г. А. Ю. Гросберг

*Department of Physics, New York University
4 Washington Place, New York, NY 10003, USA*

Приведена сводка основных теоретических результатов об узлах в одиночной полимерной цепи. Рассмотрены как вероятность образования узла при случайном замыкании цепи, так и влияние имеющегося узла на физические свойства молекулы. Вероятность образования узла в линейной цепи связана с энтропией узла и с минимальной работой, требуемой для развязывания узла в термодинамически равновесной среде. Если же топология цепи зафиксирована замыканием концов, то она определяет, например, средний радиус инерции клубка: клубок оказывается более компактным, чем фантомный, если узел сложнее определенного порога, и более набухшим в противоположном случае.

ВВЕДЕНИЕ

Мы представляем себе полимерную молекулу как своего рода нить, длинную и более или менее гибкую. Но мы также знаем, что обычная нитка или веревка склонны запутываться узлами при малейшем недостатке внимания с нашей стороны. По аналогии разумно предположить, что большое количество узлов должно завязываться при случайном тепловом движении всякой достаточно длинной полимерной цепи – как в разбавленной, так и в концентрированной жидкой системе. Такое предположение в общем и целом оказывается правильным, хотя требуются значительные усилия, чтобы понять, как длинна должна быть цепочка, чтобы быть “достаточно” длинной, и как долго нужно ждать, чтобы время было “достаточно” долгим. Цель данной статьи – привести сводку результатов, накопленных в литературе по этим и родственным вопросам.

Во избежание недоразумений полезно сразу сделать замечание о терминологии. Проблема в том, что в области полимеров узлами называют иногда самые разные вещи, например ковалентные шивки в сетке. Мы же скорее имеем в виду образ узла на шнурке ботинка. Более точно, в математике узлом называется любая замкнутая непрерывная линия без самопересечений в трехмерном пространстве (см., например, работу [1]); при этом говорят о нетривиальном узле, если его нельзя преобразовать непрерывным движением

без пересечений в простую петлю, например в окружность. В этой работе мы будем подразумевать под узлом настоящий математический узел – если полимер замкнутый, но если полимер линейный и концы цепи не соединены, то все равно можно обсуждать узлы, обобщая строгое определение. Для краткости тривиальный узел мы можем иногда назвать не узлом, а нетривиальный – просто узлом.

Исторические замечания

Первоначально узлы вошли в физику, математику и химию вне всякой связи с полимерами (и задолго до открытия их цепного строения). Размышляя о возможной природе дискретности химических элементов, W. Thomson (Lord Kelvin) в 1867 году выдвинул следующую идею [2]: если бы эфир был идеальной жидкостью и если бы в нем были как-то созданы вихри, в которых жидкость вращалась вокруг замкнутых линий, вроде тех, что показаны на рис. 1, то получился бы дискретный набор объектов, не превращающихся друг в друга (поскольку, согласно теореме Гельмгольца, вихревые линии в идеальной жидкости пересекать друг друга не могут). Можно себе представить, что узлы, показанные на рис. 1, прочили на роли соответственно атомов водорода, гелия, и т.д. P.G. Tait, сотрудник и друг W. Thomson, начал составлять таблицы возможных узлов и продвинулся в этом направлении много дальше, чем показано на нашем рисунке; он также пытался анализировать их колебания в надежде объяс-

E-mail: ayg1@nyu.edu (Гросберг Александр Юльевич).

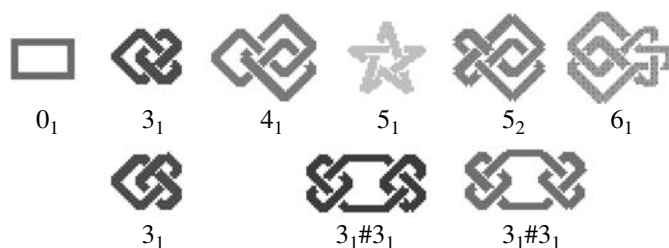


Рис. 1. Верхняя строка – несколько самых простых узлов и их обычные обозначения. Каждый узел характеризуется минимальным для этого узла числом пересечений на проекции, а если с данным числом пересечений есть разные узлы (как в случае пяти пересечений), то они различаются порядковым индексом, который никакого физического смысла не имеет и определяется традицией. В нижней строке показано, что узел 3_1 (трилистник) существует в двух взаимно зеркальных формах, как и многие другие (но не все!) узлы. Также показаны “составные” узлы, в приведенном примере – из двух трилистников, один из них называется granny, а другой – square.

нить атомные спектры [3]. В течение почти двух десятилетий к теории относились очень серьезно. J.C. Maxwell, в частности, считал поначалу, что она дает наилучшее представление об атомах, но в конце концов сменил энтузиазм на скепсис, придя к выводу, что теория не имеет достаточной экспериментальной поддержки, и даже описал ее (в письме Tait) стихами [4, 5]:

My soul is an entangled knot,
Upon a liquid vortex wrought . . .
Since all the tools for its untying
In four-dimensional space are lying

(что можно примерно перевести как “Моя душа запуталась узлами//Работая над жидкими вихрями...//Поскольку все способы их распутать//Лишь в четырехмерии могут жить”). Как мы знаем, атомные спектры в итоге были объяснены квантовой механикой, так что гипотеза W. Thomson для атомов не подтвердилась, однако это не отменяет тот факт, что она очень красива.

Следующие почти сто лет узлами занимались только математики [6]. В частности, продвинулось составление таблиц узлов. В настоящее время известен, благодаря соответствующим компьютерным алгоритмам, полный список всех воз-

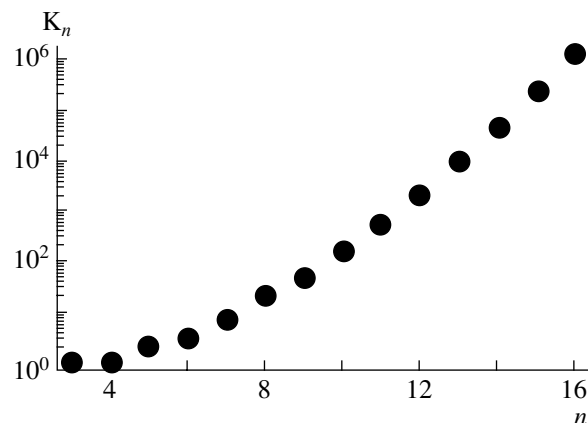


Рис. 2. Полулогарифмический график зависимости числа различных простых (т.е. не составных) узлов K_n от минимального числа n пересечений на двухмерной проекции. Данные взяты из работы [1]. Хотя теоретически естественно ожидать, что зависимость K_n от n должна быть экспоненциальной в асимптотике $n \rightarrow \infty$, данные показывают, что вплоть до $n = 16$ рост K_n заметно быстрее экспоненциального. Объяснения этого факта пока нет.

можных узлов, имеющих вплоть до 16 пересечений на проекции; соответствующее число узлов очень быстро растет с числом пересечений (рис. 2). Типов узлов, таким образом, очень много. С 1985 г., с работы [7], началось бурное развитие математической теории топологических инвариантов.

В физике узлов следующим после Thomson важным событием стала формулировка гипотезы Дельбрюка–Фриша–Вассермана в 1962 г.: независимо друг от друга M. Delbruck [8] (для ДНК) и H.L. Frisch и E. Wasserman [9] (для обычных полимеров) высказали догадку, что большое количество самопроизвольно образующихся узлов должно быть характерно для любого достаточно длинного полимера. Еще 15 годами позже появились пионерские работы М.Д. Франк-Каменецкого [10] и его сотрудников, положившие начало компьютерному моделированию полимерных узлов; львиная доля наших нынешних знаний по данному предмету добыта не без помощи моделирования.

В последние годы понимание физики узлов резко углубилось и расширилось. Соображения, родственные модели Thomson, получили новую жизнь в теории струн [11]. Более того, узлы существуют как устойчивые солитоны даже в класси-

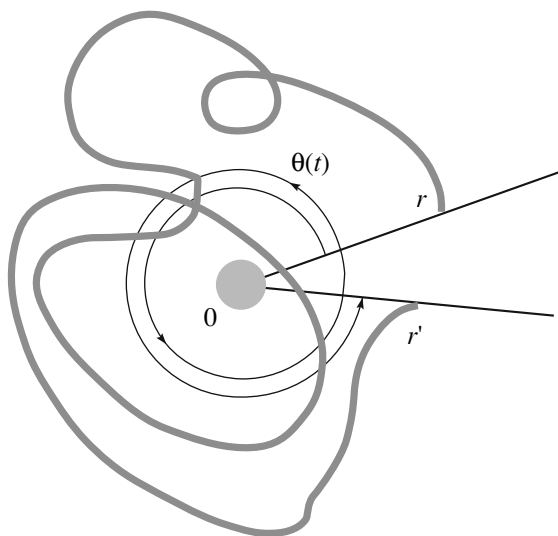


Рис. 3. Простая модель топологического ограничения.

ческой теории поля [12]. Мы здесь ограничимся только узлами в полимерах.

Два типа вопросов об узлах

Важно понимать, что есть два фундаментально различных типа вопросов об узлах в полимерах.

С одной стороны, можно представить себе процесс, при котором полимер завязывается узлом, и тогда задача состоит в нахождении вероятности появления того или иного топологического типа узла. Например, в задаче о ДНК с “липкими” концами, где замыкание цепи в кольцо происходит медленно по сравнению с временем релаксации линейного полимера, вероятность образования того или иного узла определяется его энтропией, или просто числом конформаций, доступных для данной топологии.

С другой стороны, можно представить себе, что узел уже завязан, и тогда необходимо установить, как наблюдаемые физические свойства полимера (например, размер клубка в том или ином растворителе и т.п.) зависят от типа завязанного в нем узла.

Мы обсудим оба типа вопросов.

ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ

В 1958 г. математик F. Spitzer [13] решил следующую задачу. Рассмотрим случайное (броуновское) блуждание на плоскости и допустим, что траектория может посещать все точки плоскости, кроме начала координат 0 (рис. 3). Сама по себе выколота точка, поскольку она только одна, никакого влияния ни на что не оказывает. На полимерном языке можно сказать, что рассматривается гауссова цепочка в присутствии бесконечно тонкой прямой спицы, проходящей через точку 0 перпендикулярно данной плоскости. В задаче спрашивается: какова вероятность, что за данное время t траектория блуждания сделает n оборотов вокруг точки 0? Ничего не зная о работе [13], S.F. Edwards [14], а также S. Prager и H.L. Frisch [15] рассмотрели ту же проблему непосредственно на полимерном языке. Список литературы о дальнейшем изучении этой модели содержится в работе [16]; в частности, точное рассмотрение допускает обобщенная модель, в которой препятствие не точечное, а диск конечного радиуса b . Основные результаты, наиболее полезные для понимания поведения полимеров, можно сформулировать следующим образом.

Если блуждание с коэффициентом диффузии $a^2/4$ начинается на расстоянии r от 0 и через время t достигает места, для простоты, на том же расстоянии r от 0 (рис. 3), то вероятность намотать по дороге полный угол $\theta = \theta(t)$ равна

$$W(\theta) = \frac{\pi}{a^2} \frac{\pi x \operatorname{sh} \pi x \sin^2 \alpha + \alpha \sin 2\alpha (1 - \operatorname{ch} \pi x)}{(\operatorname{ch} \pi x - 1)(\operatorname{ch} \pi x - \cos 2\alpha)}, \quad (1)$$

где $x = 2\theta/\ln(ta^2/b^2)$ и $\alpha = 2\pi \ln(r/b)/\ln(ta^2/b^2)$; угол $\theta(t)$ не обязан быть меньше 2π , целая часть $\theta/2\pi$ есть число оборотов. Прежде всего нужно отметить, что в формуле (1) вероятность зависит от единой скейлинговой комбинации $\sim \theta(t)/\ln t$. Далее распределение вероятностей $W(\theta)$ убывает экспоненциально при больших θ , что означает существование всех моментов распределения. Оказывается, однако, что это свойство целиком определяется конечностью размера препятствия b : предел $b \rightarrow 0$ сингулярный. Аккуратный анализ показывает, что для препятствия маленького размера имеется длительный интервал времен $t \ll a^2/b^2$ и широкий диапазон углов $|\theta| \ll \ln(a/b)$, в

которых $W(\theta)$ сводится к распределению Лоренца (или Коши):

$$W(\theta) \cong \frac{1}{\pi} \frac{1}{1+x^2},$$

где $x = 2\theta(t)/\ln t$. Это распределение само по себе отвечает расходящимся моментам. Например, оно предсказывает бесконечный средний угол намотки. В действительности, конечно, реальное распределение $W(\theta)$ становится экспоненциальным, когда время или угол выходят за упомянутые выше пределы. Поэтому, например, средний угол намотки примерно равен $\sqrt{\langle \theta^2 \rangle} \cong \ln(a/b)$. Он конечен для препятствия конечного размера, но почему же он обращается в бесконечность при уменьшении размера препятствия b ? Это связано со слишком буквальным пониманием аналогии полимерной цепи с траекторией броуновского блуждания, потому что броуновская траектория может сделать бесконечно много оборотов на бесконечно малом масштабе. Для понимания топологии полимеров необходимо выйти за рамки стандартного описания в терминах эффективного уравнения диффузии (или Шредингера) для функции Грина, потому что этот язык эквивалентен броуновскому. Необходимо явно рассматривать дискретную микроструктуру полимера.

Например, распределение угла намотки для червеобразного (персистентного) полимера, хотя оно не известно в точном аналитическом виде, имеет экспоненциально убывающие хвосты даже для точечного препятствия.

Другая интересная величина, которую полезно изучить для модели полимера с препятствием – это площадь σ_n , определяемая следующим образом. Пусть имеется кольцевой замкнутый полимер (см. выше о двух способах задавать топологические вопросы; мы переходим сейчас от первого из них ко второму для простой модели). Допустим далее, что мы случайно вставляем тонкую прямую спицу, скажем, вдоль оси z . В зависимости от того, в какое конкретное место плоскости (x, y) попадает спица, полимерное кольцо может оказаться зацепленным за спицу $n \neq 0$ раз, а может быть не зацепленным, что соответствует $n = 0$. Таким образом, σ_n – это среднее значение площади геометрического места тех точек на плоскости

(x, y) , для которых число оборотов равно n . Площадь σ_n , как оказывается, дается формулой [51]

$$\sigma_n = \frac{8}{\pi n^2} R_g^2 \quad (2)$$

(R_g – радиус инерции кольцевого клубка в трехмерном пространстве), которая применима при любом $n \neq 0$. Переходя к анализу соотношения (2), нужно прежде всего отметить, что площадь σ_n пропорциональна R_g^2 , что естественно, поскольку никакого отличного от R_g масштаба длины в задаче нет. Далее, формула (2) предсказывает бесконечное значение даже для среднего числа оборотов $\langle n \rangle$, не говоря уже о более высоких моментах, таких как $\langle n^2 \rangle$; разумеется, это проявление того же свойства безграничной делимости броуновского движения, которое мы обсуждали выше в связи с $W(\theta)$. Наконец, следующий и, пожалуй, самый интересный факт – это возможность просуммировать площади σ_n по всем $n \neq 0$:

$$\sigma = \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{+\infty} \sigma_n = \frac{8\pi}{3} R_g^2$$

В чем физический смысл площади σ ? Если представить себе, что спица неподвижна, а кольцевой полимер за нее не зацеплен и движется свободно в тепловом движении, то ясно, что σ – площадь в поперечном сечении, эффективно исключенная для клубка по той чисто топологической причине, что клубок не зацеплен за спицу. Это пример топологического исключенного объема. Площадь σ можно понимать как соответствующий вириальный коэффициент, он определит отличие в давлении газа незацепленных кольцевых цепочек от идеального газа.

Интересно поставить вопрос о величине площади σ для червеобразного (персистентного) полимера. Очевидна скейлинговая оценка $\sigma \propto R_g^2$. Она верна в пределе, когда длина цепи L гораздо больше длины эффективного сегмента l , но уже даже коэффициент в этом соотношении для червеобразного полимера неизвестен, как не изучено и поведение σ при L , сравнимом с l (в обратном пределе $L \ll l$ червеобразное кольцо в первом

приближении представляет собой плоскую окружность, поэтому $\sigma \cong \pi R_g^2$).

Полезно отметить, что наряду с σ существуют еще по крайней мере две математически интересные величины с размерностью площади, характеризующие замкнутую траекторию на плоскости [52]. Понять их определения проще всего, если вспомнить знакомое из курса общей физики понятие секторной скорости, обсуждаемое в связи с одним из законов Кеплера: по аналогии, если блуждание в каждый момент времени t описывается полярными координатами $r(t)$ и $\theta(t)$, то искома площадь дается очевидной формулой $\oint r^2(t)(d\theta(t)/dt)dt$, где интегрирование выполняется по времени одного обхода замкнутого контура. Отличие случайного блуждания, моделирующего полимер, от планетной орбиты заключается, в частности, в том, что угловая скорость $d\theta(t)/dt$ может менять знак (и часто это делает). Поэтому определенную выше площадь иногда называют алгебраической в том смысле, что участки, заметаемые радиусом-вектором, складываются с учетом направления движения. Соответственно можно определить и геометрическую площадь $\oint r^2(t)|(d\theta(t)/dt)|dt$. Расчет этих двух площадей приведен в работе [52]. Вопрос о возможности их использования кажется в настоящее время открытым.

Зацепление полимерного кольца за одиночное препятствие – исключительно простая модель; поразительно, насколько много различных глубоких аналогий и обобщений она допускает. В качестве примеров упомянем здесь динамику зацеплений раузовского полимера за препятствие на плоскости [53] и зацепления полимера, находящегося в неупорядоченной среде [54].

ВЕРОЯТНОСТИ УЗЛОВ

Как и следует из анализа простейшей модели (см. выше), почти все конформации достаточно длинного полимера содержат узлы, что подтверждает гипотезу Дельбрюка–Фриша–Вассермана. Интересно, что в первых работах по компьютерному моделированию узлов в ДНК [10] узлы рассматривались как своего рода экзотика, и изучалась вероятность (казавшаяся маленькой!) получить какой-нибудь нетривиальный узел при

случайном замыкании цепочки. Вскоре, однако, прогресс компьютерной техники позволил моделировать более длинные молекулы. Тогда обнаружилось, что указанная вероятность растет и, более того, быстро приближается к единице с ростом длины цепи. Соответственно объектом интереса стала вероятность не иметь никакого узла (или, на другом языке, иметь тривиальный узел). Эта последняя вероятность имеет замечательно простую зависимость от числа N сегментов в цепи:

$$w_{triv} \cong e^{-N/N_0}, \quad (3)$$

где N_0 – зависящая от модели константа. Тот факт, что вероятность тривиального узла стремится к нулю при $N \rightarrow \infty$, можно понять уже на основании свойств простейшей модели, обсуждавшейся выше. В самом деле, броуновская траектория соответствует цепи из N сегментов длины l в пределе $N \rightarrow \infty$, $l \rightarrow 0$, $Nl^2 = \text{const}$, и мы знаем, что в этом пределе она может сделать бесконечно много оборотов на бесконечно малом масштабе. Но длина сегмента l сама по себе вообще не имеет значения для вопроса об узлах, потому что другой длины в задаче может просто не быть, и l не с чем сократиться для получения безразмерной вероятности. Поэтому при бесконечном N мы имеем фактически задачу об узлах в броуновской траектории, а в ней бесконечно много бесконечно малых узлов, и, следовательно, вероятность тривиального узла обязана быть равна нулю.

Приведенной выше формуле (3) можно дать и другую интерпретацию: поскольку $\ln w_{triv}$ есть энтропия, то $k_B TN/N_0$ – минимальная работа, которую нужно произвести, чтобы удалить (“развязать”) все узлы в полимере длины N при (абсолютной) температуре T (k_B – постоянная Больцмана). Другими словами, $k_B T/N_0$ соответствует минимальной работе развязывания в расчете на один мономер. О еще одной роли N_0 будет сказано ниже.

Следует подчеркнуть глубокую нетривиальность соотношения (3): ведь совершенно не очевидно, что работа развязывания должна быть аддитивной, линейной по N . Формула (3) доказана как математическая теорема для модели полимерной цепи как самоизбегающей петли на куби-

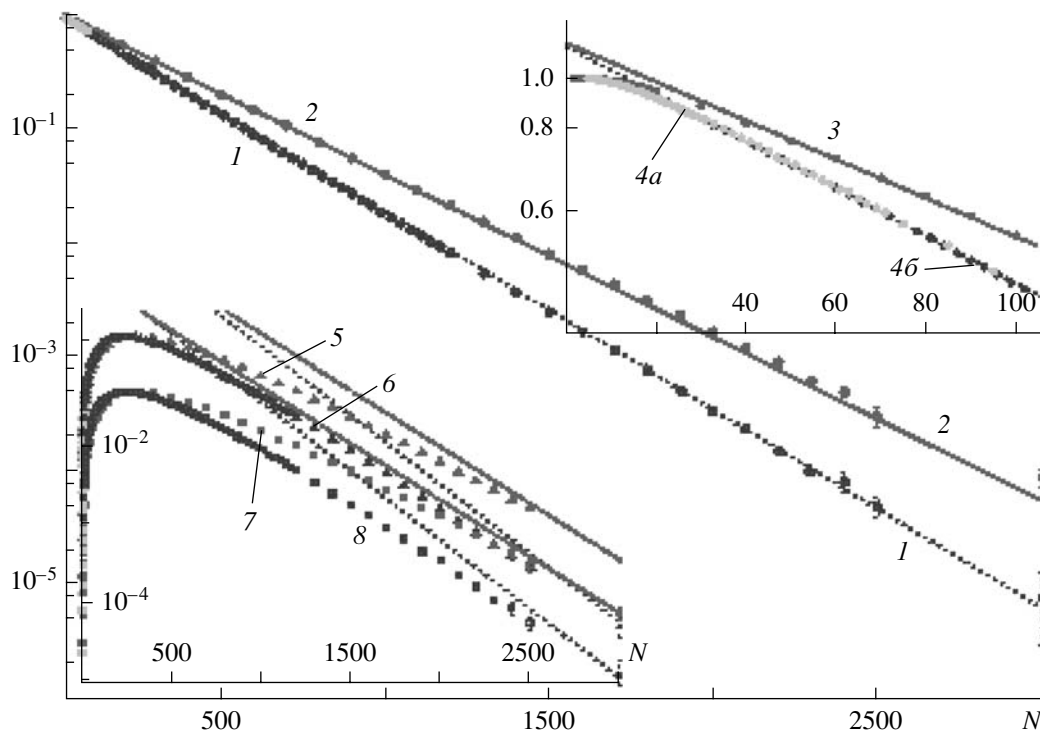


Рис. 4. Вероятности узлов в зависимости от числа сегментов в полимере. Основной график: в полулогарифмическом масштабе, вероятность получения тривиального узла (т.е. незаузленной петли) как функция длины цепи N , для двух моделей – для цепи из свободносочлененных сегментов одинаковой длины (1) и для цепи из сегментов, распределенных по Гауссу (2). Нижняя вставка: вероятности получения нетривиальных узлов 3_1 (5 и 6) и 4_1 (7 и 8) для тех же двух моделей (6 и 8 – для сегментов одинаковой длины, а 5 и 7 – для сегментов, распределенных по Гауссу). Наклон прямых линий – тот же, что на основном графике; как видно, данные по крайней мере не противоречат идее, что вероятность для любого конкретного узла убывает асимптотически по одной и той же экспоненте с характерным масштабом N_0 . Верхняя вставка иллюстрирует технику компьютерной генерации статистически репрезентативного ансамбля замкнутых конформаций. Для сегментов, распределенных по Гауссу, можно использовать математически строгий метод условных вероятностей (3), тогда как для сегментов одинаковой длины этот метод осуществим только при небольшом N (4a), а при очень больших N единственным доступным становится метод треугольников (4б); как видно, оба метода хорошо согласуются в промежуточной области, что добавляет доверия методу треугольников. Подробнее об этом см. работу [30].

ческой решетке [17–21]. Для ряда других моделей она обоснована многочисленными и принадлежащими разным авторам данными, но только компьютерными [22–24]. Характерный пример представлен на рис. 4, где приведены данные работы [24]. Как видно, экспоненциальная зависимость (3) согласуется с ними достаточно точно. Более того, предэкспоненциальный множитель в формуле (3) очень близок к единице. Последнее обстоятельство тоже имеет определенный физический смысл, который мы обсудим ниже.

Формула (3) задает вероятность тривиального узла. Из нее почти автоматически следует аналогичное соотношение для асимптотической при большом N вероятности любого конкретного уз-

ла K – произвольного представителя таблицы Tait:

$$w_{K|N \rightarrow \infty} \cong e^{-(N - N^{(K)})/N_0}, \quad (4)$$

где предэкспоненциальный множитель записан в виде $\exp(N^{(K)}/N_0)$ со своим параметром $N^{(K)}$ для каждого узла K , и где – самое главное! – параметр N_0 тот же, что и в формуле (3). Характерный масштаб убывания экспоненциального фактора N_0 должен быть одинаков для тривиального и любого нетривиального узла, что можно понять из следующего простого аргумента. Представим себе узел K , завязанный в цепочке длины N , и после этого начнем постепенно увеличивать N , не меняя узла. В конце концов мы обязательно придем к

ситуации с очень длинными участками цепи (или петлями), которые должны оставаться без узлов, чтобы не изменить K ; их длина асимптотически растет как N , что и дает в вероятности любого узла множитель $\exp(-N/N_0)$. Что же касается $N^{(K)}$, то данный параметр можно интерпретировать как длину цепи, начиная с которой главная работа на поддержание узла K расходуется на обеспечение незаузленности его длинных петель. С этой точки зрения понятно, что параметр $N^{(K)}$ для тривиального узла N_{triv} должен быть очень мал, чем и объясняется отсутствие предэкспоненциального множителя в формуле (3) в отличие от выражения (4).

Формула (4), как и (3), подтверждается данными, хотя и с гораздо меньшей точностью (рис. 4, нижняя вставка). Более многочисленные данные такого рода содержатся, в частности, в статье [23], где также предпринята попытка описать вероятность нетривиального узла вне асимптотической области, т.е. при любом N , а не только большим, с помощью обобщения формулы (4)

$$w_K \cong N^{\varphi_K} e^{-(N - N^{(K)})/N_0},$$

которая выглядит естественно, потому что вероятности сложных узлов, разумеется, малы при недостаточно большом N и, следовательно, должны как-то возрастать до начала экспоненциального падения. Тем не менее она не имеет никакого теоретического обоснования и должна рассматриваться как простая интерполяция данных; соответственно, нет никакой ясности и с интерпретацией показателей φ_K .

Что можно сказать о численном значении параметра N_0 ? Он меняется в исключительно широких пределах в зависимости от конкретной модели полимера. Для самоизбегающих (и, значит, имеющих большой исключенный объем) решеточных моделей наиболее аккуратные данные были получены в работе [26]: $N_0 \approx (2.4 \pm 0.2) \times 10^5$ для простой кубической решетки, $N_0 \approx (1.7 \pm 0.1) \times 10^5$ для гранецентрированной кубической решетки и $N_0 \approx (1.7 \pm 0.1) \times 10^5$ для объемноцентрированной кубической решетки. В работе [26] утверждается, что реальная зависимость значения N_0 от типа решетки выходит за пределы погрешностей вычисления. Для безрешеточной свободносочлененной модели с бусинками с большим (радиус бусинки 0.499 длины сегмента)

исключенным объемом в работе [22] получено значение $N_0 \approx 8 \times 10^5$ заметно большее, чем для решеточных моделей; однако погрешность вычислений для безрешеточной системы тоже гораздо больше, поэтому не ясно, действительно ли различие столь значительно. Имеются и экспериментальные данные для вероятностей узлов в ДНК в зависимости от ионной силы раствора контролирующей эффективный диаметр ДНК [27], они находятся в очень хорошем соответствии с результатами моделирования.

Хотя топологические ограничения в полимерах в конечном счете возникают из-за короткодействующих сил отталкивания между мономерами, имеет смысл рассматривать их даже для моделей, формально не имеющих вообще никакого исключенного объема. Такие модели гораздо более склонны образовывать узлы, т.е. для них получаются гораздо меньшие величины N_0 . Конкретно, для свободносочлененной модели с сегментами одинаковой длины нижняя из двух линий основного графика на рис. 4 дает $N_0 \approx 250$, тогда как для модели с прямолинейными сегментами, полученными из случайных шагов с трехмерным гауссовым распределением перемещения, верхняя линия дает $N_0 \approx 305$. Понятно, почему для гауссова распределения N_0 больше: немногие сегменты гораздо длиннее среднего, но они сильно портят возможность образования узла. Еще меньше вероятности узлов для модели, где распределение сегментов шире гауссового [25]. Тем не менее, почему значение N_0 так велико даже для моделей без исключенного объема – непонятно. Возможно, эта загадка как-то связана с другой неразрешенной проблемой – почему так велик известный параметр N_e в теории рептации, но это всего лишь догадка, не имеющая каких-то особенно глубоких оснований.

РАЗМЕР КЛУБКА С УЗЛОМ

В предыдущем разделе мы говорили о вероятности получения того или иного узла при случайном замыкании первоначально линейной цепочки, или об энтропии узла. Теперь обратимся к вопросу другого типа: допустим, узел был когда-то кем-то завязан, полимер замкнутый, узел не меняется в ходе теплового движения – каков будет средний размер полимера с узлом в зависимости от типа узла? Для простоты мы ограничимся мо-

делью не самопересекающейся полимерной цепи без исключенного объема, но не фантомной (формально всегда можно взять радиус исключенного объема сегментов сколь угодно малым, так что его влияние на геометрические свойства конформаций, например на набухание, будет ничтожно и пренебрежимо, тогда как топология узла останется фиксированной).

Из самых общих соображений можно догадаться, что сложный узел должен быть в среднем более компактным, чем фантомный кольцевой полимер той же длины. Поскольку размер фантомного кольца равен взвешенному среднему размеров всех возможных узлов, простые узлы, в частности и в особенности тривиальный, должны быть сравнительно более набухшими. Естественно поэтому начать с вопроса о размере тривиального узла, т.е. радиусе инерции полимера, замкнутого в кольцо без узлов, $\langle R_g^2 \rangle_{triv}$. Для сравнения напомним, что аналогичная величина для фантомного кольца без топологических ограничений $\langle R_g^2 \rangle_{phantom} = Nl^2/12$. Уже сравнительно давно, в 1981 г., J. des Cloizeaux высказал догадку [28], что в смысле скейлинга величина $\langle R_g^2 \rangle_{triv}$ должна зависеть от N так же, как для цепи с исключенным объемом: $\langle R_g^2 \rangle_{triv} \sim l^2 N^{2\nu}$, где ν – критический показатель. Приближенное численное значение ν тоже хорошо известно, $\nu \approx 0.588 \approx 3/5$, но надо подчеркнуть, что предсказание для $\langle R_g^2 \rangle_{triv}$ содержит точный показатель ν исключенного объема, а не его приближенное значение, восходящее к Флори. Таким образом, гипотеза состоит в том, что запрет на возникновение узлов эффективно играет роль исключенного объема несмотря на то, что реального исключенного объема у цепи нет (или почти нет). Более подробно эта гипотеза была обоснована в работе [29]. Идея заключается в том, что различные участки в целом незаузленного кольца представляют друг для друга топологический исключенный объем, похожий по природе на величину σ в формуле (2). Разумеется, данный эффект наблюдается только для достаточно длинного полимера. В самом деле, если полимер заметно короче, чем N_0 , то, согласно формуле (3), вероятность нетривиального узла мала. Это означает, что все вместе нетривиальные узлы занимают лишь небольшую долю объема кон-

формационного пространства фантомной цепи. Иными словами, запрет на все нетривиальные узлы почти не портит, не возмущает статистику конформаций и соответственно не меняет R_g . В итоге предсказание окончательно приобретает вид

$$\langle R_g^2 \rangle_{triv} \cong \begin{cases} (l^2/12)N & \text{при } N \ll N_0, \\ (l^2/12)N_0^{1-\nu}N^\nu & \text{при } N \gg N_0, \end{cases} \quad (5)$$

где во второй строчке фактор, зависящий от N_0 , написан так, чтобы обеспечить непрерывный переход между асимптотиками. Формула (5) неплохо согласуется с компьютерными данными, как видно, в частности, из рис. 5, представляющего результаты работы [24].

Таким образом, при большом N тривиальный узел набухает подобно (в смысле скейлинга) полимеру с исключенным объемом. Формула (5) дает основания предположить, что аналогия между топологическим исключением нетривиальных узлов и геометрическим исключением самопересечений идет дальше, чем просто совпадение критических показателей ν для обоих случаев. В самом деле, в задаче об исключенном объеме тоже известен плавный переход размера полимера от гауссова поведения при $N < Li^{-2}$ к набуханию с показателем ν при $N > Li^{-2}$, где так называемое число Лифшица $Li = (\nu/l^3)$ определяется длиной сегмента l и величиной исключенного объема ν . В этом смысле можно сказать, что параметр N_0 для узла играет роль, аналогичную числу Лифшица.

К сожалению, названная аналогия не полная, она не работает в области теории возмущений: для задачи об исключенном объеме первая поправка к гауссовому поведению при $N \ll Li^{-2}$ пропорциональна \sqrt{N} , тогда как для тривиального узла аналогичная поправка при $N \ll N_0$ пропорциональна N [30]. Более глубокое понимание всех этих свойств и обстоятельств – задача на будущее.

Что можно сказать о размерах нетривиальных узлов? Тот же аргумент, который устанавливает одинаковое экспоненциальное убывание вероятности любого узла с одним и тем же N_0 , показывает, что размер любого узла в зависимости от N должен в конце концов приближаться к скейлинговой зависимости N^ν (рис. 5б). Вместе с тем ясно, что любой нетривиальный узел должен быть

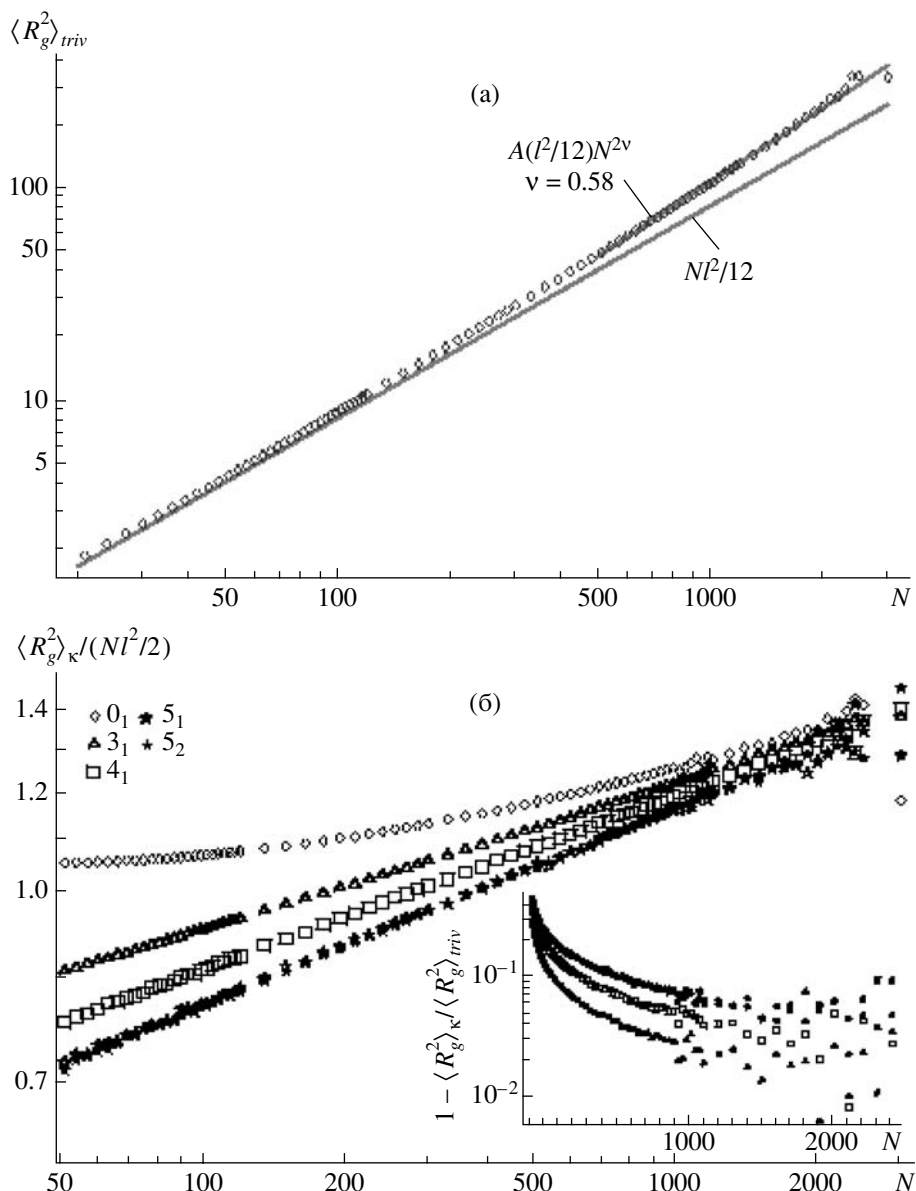


Рис. 5. а – Дважды логарифмическая зависимость $\langle R_g^2 \rangle_{triv}$ для тривиального узла от длины цепи N показывает гауссово поведение при малых N , набухание с показателем исключенного объема ν при больших N , и плавный переход от одного из этих режимов к другому при N , близком к $N_0 \approx 300$. б – Размер нетривиальных узлов по отношению к размеру фантомного кольца в зависимости от N . Нетривиальные узлы, как видно, более компактны, чем тривиальный узел. При достаточно малых N любой нетривиальный узел более компактен также, чем фантомное кольцо, но с увеличением N нетривиальный узел рано или поздно становится набухшим по сравнению с фантомным, при этом величина N , когда такое происходит, зависит от типа узла. На вставке показан размер нетривиальных узлов по сравнению с тривиальным. Любой нетривиальный узел при любом N более компактен, чем тривиальный, причем разница усугубляется с ростом N . Данные являются результатами работ [24] и [30]. Обозначения точек: ромбы – данные для тривиального узла 0_1 , треугольники – для узла 3_1 , квадраты – для 4_1 , звезды – для 5_1 (большие) и 5_2 (маленькие).

меньше по размеру (радиусу инерции), чем тривиальный, и это также видно на рисунке (вставка на рис. 5б). Теория типа Флори для узлов [31] дает $\langle R_g^2 \rangle_K \sim lp^{-\nu + 1/3} N^\nu$ при $N \rightarrow \infty$, где p – топологический инвариант узла, характеризующий в опре-

деленном смысле сложность узла таким образом, что $p \sim 1$ для тривиального узла и $p \sim N$ для самого сложного узла, который только можно завязать на полимере данной длины N . Таким образом, скейлинг N^ν характерен для любого узла при до-

статочно больших N , но как именно велико должно быть N , чтобы быть достаточно большим, зависит от типа узла K . Больше того, для каждого узла K существует такая длина N_K^* , что при $N < N_K^*$ данный узел более компактен, чем фантомное кольцо, и только при $N > N_K^*$ узел разбухает по сравнению с фантомным.

Эти наблюдения можно сформулировать иным образом. При любой заданной длине полимера N существует определенная естественная “степень заузленности”, назовем ее K_N^* . Если узел в данной цепи проще, чем K_N^* , т.е., условно говоря, если $K < K_N^*$, то полимер можно назвать недозаузленным, и он набухает по сравнению с фантомным. Если же, наоборот, узел в данной цепи сложнее, чем K_N^* , т.е. если $K > K_N^*$, то полимер естественно назвать “перезаузленным”, и такой полимер более компактен по сравнению с фантомным. Более подробно идея “недозаузленности” и “перезаузленности” обсуждалась в работах [32, 33].

ЛОКАЛИЗАЦИЯ УЗЛА

Рассмотрим сначала фантомный кольцевой полимер и представим себе, что он пройдет сквозь маленькое колечко размером порядка мономера, так что по одну сторону колечка имеется m мономеров, а по другую $N - m$; легко убедиться, что в статистическом равновесии m стремится или к нулю, или к N , т.е. одна из петель уменьшается и затягивается за счет другой. Потеря энтропии на сведение вместе концов петель длины m и $N - m$ пропорциональна $\ln(1/m^{3/2}) + \ln(1/(N - m)^{3/2})$ и, следовательно, имеет максимумы при $m = 0$ и $m = N$, а не при $m = N/2$.

Это простое соображение подсказывает, что и для узла петли могут не стремиться к одинаковой или сопоставимой длине; вместо этого одна из петель может собрать львиную долю длины полимера, вытянув цепь из других петель и тем самым затянув узел.

Действительно, теория Флори [31] предсказывает “фазовое расслоение” цепочки с узлом, где две “фазы” – это локализованный узел, завязанный на участке длины, не зависящей от N , т.е. $\sim N^0$,

и свободно флуктуирующая незаузленная петля длиной порядка $\sim N$. Этот вывод теории Флори, впрочем, должен восприниматься с определенной долей осторожности, потому что он основан на анализе свободной энергии, которая в теории Флори набухания клубка субаддитивна, т.е. $\sim N^{1/5}$, и тем самым недостоверна. Можно вспомнить, что, согласно de Gennes [34], успех теории Флори в определении критического показателя связан с компенсацией двух ошибок, но они компенсируются для показателя, а для свободной энергии – нет. Это согласуется и со свойствами обсуждавшейся выше модели полимерной петли, скользящей сквозь колечко, где равновесие определяется не аддитивными, т.е. линейными, а только логарифмическими членами свободной энергии.

В связи с этим вопросом о локализации узла были посвящены значительные усилия по компьютерному моделированию [35–39]. Оказалось, что узел действительно локализуется, но не на длине цепи $\sim N^0$, не зависящей от N , а на длине порядка $\sim N^t$, где новый критический показатель t равен ≈ 0.75 . Это так называемая слабая локализация: свободная петля вне узла все равно имеет длину порядка $\sim N$, но узел тем не менее каким-то образом “информирован” об общей длине полимера. Теоретическое объяснение данного результата в настоящее время отсутствует.

В работе [40] высказаны соображения в пользу идеи, что сильная локализация узла, когда он самозатягивается до не зависящей от N длины ($\sim N^0$), также может иметь место для червеобразного (или персистентного) полимера. Более того, предсказание состоит в том, что если узел в тонком червеобразном полимере изначально затянута внешней приложенной силой до длины меньше персистентной, а затем растягивающую силу “выключить”, то состояние сильно затянутого узла, хотя и не представляет собой абсолютный минимум свободной энергии, но является метастабильным локальным минимумом, и узел остается в нем на долгое время. Физическая причина эффекта состоит в том, что внутри узла сильно подавлены флуктуации изгиба (“ундуляции” Odijk), которые несут особенно большую энтропию именно для червеобразного полимера, поэтому энтропийно выгодно пожертвовать энергией изгиба и затянута узел так, чтобы освободить

побольше длины для свободных изгибных флуктуаций.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Мы обсудили только малую долю всего, что относится к узлам в полимерах. Думается, будет полезно хотя бы просто перечислить некоторые другие аспекты этой темы – тоже, впрочем, никак не претендуя на полноту списка: мы ничего не сказали об узлах в компактных полимерах (глобулах), о том, как компактность полимера увеличивает вероятности узлов и уменьшает их локализацию [41–43]; о математической теории “скомканной” (crumpled) глобулы [44, 45]; о влиянии узлов (или его отсутствии) на свойства сеток и гелей; о способности топологических ферментов упрощать узлы в ДНК [46]; о том, что узлы в природных белках встречаются, в том числе довольно сложные (например, 5_1), но почему-то на два порядка меньше, чем можно было бы ожидать по статистике для случайного полимера сопоставимой длины, гибкости и компактности [47, 48]; мало что известно о влиянии качества растворителя, например, в θ -точке компенсация притяжения и отталкивания, известная для фантомного полимера, скорее всего, не будет иметь места для узла; ясно, что узел может диффундировать вдоль полимера за счет рептации полимера сквозь узел, но не ясно, насколько обосновано предположение, что этот процесс субдиффузионный [49, 50]... Открытых интересных вопросов в данной области много, можно с уверенностью ожидать потока новых экспериментальных и компьютерных результатов в самое ближайшее время, но в том, что касается теории, необходимость в новых методах и подходах стоит остро.

Материал настоящей работы и примыкающие к нему вопросы автор многократно дискутировал с теоретиками – слишком многочисленными, чтобы их можно было здесь перечислить без риска кого-то обидеть по забывчивости. Но хочется особо вспомнить интересное обсуждение с В.А. Кабановым; точные и поощрительные замечания выдающегося экспериментатора были очень плодотворны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://mathworld.wolfram.com/Knot.html>
2. Thomson W.H. Transactions of the Royal Society of Edinburgh. 1869. V. 25. P. 217.
3. Tait P.G. Scientific Papers. London: Cambridge Univ. Press, 1900. V. 1. P. 273.
4. Silver D.S. // American Scientist. 2006. V. 94. P. 158.
5. <http://www.resonancepub.com/poetryprose.htm>
6. Adams C.C. // The Knot Book: an Elementary Introduction to the Mathematical Theory of Knots. Boston: W.H. Freeman, 1994.
7. Jones V.F.R. // Bull. Am. Mathematical Soc. 1985. V. 12. P. 103.
8. Delbrück M. // Proc. Symp. on Applied Mathematics. 1962. V. 14. P. 55.
9. Frisch H.L., Wasserman E. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3789.
10. Вологодский А.В., Лукашин А.В., Франк-Каменецкий М.Д. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1974. Т. 67. С. 1875.
11. Faddeev L., Niemi A.J. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1624.
12. Faddeev L., Niemi A.J. // Nature (London). 1997. V. 387. P. 58.
13. Spitzer F. // Transactions of Am. Mathematical Soc. 1958. V. 87. P. 187.
14. Edwards S.F. // Proc. Phys. Soc. London. 1967. V. 91. P. 513.
15. Prager S., Frisch H.L. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1475.
16. Grosberg A.Y., Frisch H.L. // J. Phys. A. 2003. V. 36. P. 8955.
17. Sumners D.W., Whittington S.G. // J. Phys. A. 1988. V. 21. P. 1689.
18. Pippenger N. // Discrete Appl. Mathematics. 1989. V. 25. P. 273.
19. Soteros C., Sumners D.W., Whittington S.G. Mathematical Proc. of Cambridge Philosoph. Soc. 1992. V. 111. P. 75.
20. Diao Y.N., Pippenger N., Sumners D.W. // J. Knot Theor. Ramifications. 1994. V. 3. P. 419.
21. Diao Y.N. // J. Knot Theor. Ramifications. 1995. V. 4. P. 189.
22. Koniaris K., Muthukumar M. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2211.
23. Yao A., Matsuda H., Tsukahara H., Shimamura M.K., Deguchi T. // J. Phys. A. 2001. V. 34. P. 7563.

24. Moore N.T., Lua R., Grosberg A.Y. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. P. 13431.
25. Moore N.T., Grosberg A.Y. // J. Phys. A. 2006. V. 39. P. 9081.
26. Janse van Rensburg E.J. // Contemporary Mathematics. 2002. V. 304. P. 125.
27. Rybenkov V.V., Cozzarelli N., Vologodskii A.V. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1993. V. 90. P. 5307.
28. Des Cloizeaux J. // J. Phys. Lett. (Paris). 1981. V. 42. L. 433.
29. Grosberg A.Y. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3858.
30. Moore N.T., Grosberg A.Y. // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. 061803.
31. Grosberg A.Y., Feigel A., Rabin Y. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. P. 6618.
32. Moore N.T., Lua R.C., Grosberg A.Y. // Physical and Numerical Models in Knot Theory, Including Applications to the Life Sciences, Series on Knots and Everything / Ed. by J.A. Calvo, K.C. Millet, E.J. Rawdon, A. Stasiak. Singapore: World Scientific, 2005. V. 36. P. 363.
33. Lua R.C., Moore N.T., Grosberg A.Y. // Physical and Numerical Models in Knot Theory, Including Applications to the Life Sciences, Series on Knots and Everything / Ed. by J.A. Calvo, K.C. Millet, E.J. Rawdon, A. Stasiak. Singapore: World Scientific, 2005. V. 36. P. 385.
34. De Gennes P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
35. Katritch V., Olson W.K., Vologodskii A.V., Dubochet J., Stasiak A. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 5545.
36. Metzler R., Hanke A., Dommersnes P.G., Kantor Y., Kardar M. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 188101.
37. Marcone B., Orlandini E., Stella A.L., Zonta F. // J. Phys. A. 2005. V. 38. L. 15.
38. Marcone B., Orlandini E., Stella A.L. // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. P. 051804.
39. Ercolini E., Valle F., Adamcik J., Witz G., Metzler R., DeLosRios P., Roca J., Dietler G. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. P. 0581024.
40. Grosberg A.Y., Rabin Y. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 217 801.
41. Lua R., Borovinskiy A.L., Grosberg A.Y. // Polymer. 2004. V. 45. P. 717.
42. Virnau P., Kantor Y., Kardar M. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 15 102.
43. Orlandini E., Stella A.L., Vanderzande C. // J. Stat. Phys. 2004. V. 115. P. 681.
44. Nechaev S.K. // Statistics of Knots and Entangled Random Walks. Singapore: World Scientific, 1996.
45. Nechaev S., Vasiliev O. // Knot Theor. Its Ramifications. 2005. V. 14. P. 243.
46. Rybenkov V.V., Ullsperger C., Vologodskii A.V., Cozzarelli N.R. // Science. 1977. V. 277. P. 690.
47. Lua R.C., Grosberg A.Y. // PLoS Computational Biology. 2006. V. 2. P. 0350.
48. Virnau P., Mirny L., Kardar M. // PLoS Computational Biology. 2006. V. 2. P. 1074.
49. Bao X.R., Lee H.J., Quake S.R. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 265 506.
50. Vologodskii A.V. // Biophys. J. 2006. V. 90. P. 1594.
51. Comtet A., Desbois S., Ouvry S. // J. Phys. A. 1990. V. 23. P. 3563.
52. Khandekar D.C., Wiegand F.W. // J. Phys. Lett. 1989. V. 50. P. 263.
53. Benichou O., Desbois S. // J. Phys. A. 2000. V. 33. P. 6655.
54. Samokhin K. // J. Phys. A. 1998. V. 31. P. 9455.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

© 2009 г. А. Я. Малкин

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Предложен критический обзор современного состояния исследований в области реологии полимерных жидкостей – растворов и расплавов полимеров, а также наполненных композиций. Две основные части обзора составляют рассмотрение принципов построения реологических уравнений состояния в рамках механики сплошных сред и установление соответствия между реологическими характеристиками и молекулярным строением полимеров на основе анализа молекулярных моделей. Обсуждены возможные подходы к формулировке уравнений состояния. Обращено внимание на необходимость правильного выбора формы упругого потенциала для больших обратимых деформаций, развивающихся при течении полимерных сред. Показано, что наиболее приемлемые результаты получаются при использовании потенциала степенного типа. При описании вязкоупругих свойств полимерных жидкостей наиболее удобным подходом с точки зрения достижения однозначных результатов и минимизации числа свободных констант оказывается применение непрерывного релаксационного спектра в виде степенной функции с ограничением по максимальному времени релаксации. Для решения граничных задач с помощью выбранного уравнения состояния важен анализ на динамическую устойчивость, поскольку сочетание вязкости и упругости устанавливает предел возможности течения как при сдвиге, так и при растяжении. Деформирование также может приводить к нарушению фазового состояния полимерной системы. Кроме того, необходима корректная формулировка граничных условий, поскольку во многих случаях полимерные жидкости, и особенно наполненные материалы, склонны к эффективному пристенному скольжению. Существующие молекулярные модели дают адекватное описание свойств моодисперсных полимеров, но при переходе к полидисперсным полимерам приходится дополнительно пользоваться полуэмпирическими соображениями. Современная техника экспериментальных исследований позволяет проводить стандартные испытания в очень широком диапазоне скоростей деформаций, частот и температур. Однако доминирующая тенденция экспериментальных исследований в рассматриваемой области состоит в развитии гибридных методов – сочетании собственно реологических измерений с оптическими наблюдениями за локальной структурой материала и ее эволюцией. При этом использованы различные физические принципы измерений. В последнее время расширяется интерес к исследованию полимерных композиций с наноразмерными наполнителями, создающими структуру в расплаве.

ВВЕДЕНИЕ

Базовые представления реологии как самостоятельной ветви науки о материалах возникли еще в XIX веке – концепции релаксации¹ (Maxwell [1]), ползучести и “вязкости” твердых тел (Келвин [3]), наблюдения нелинейных явлений при растя-

жении волокон (Weber [4]) и релаксации (Kohlgusch [5]). В первой половине XX века были описаны основные явления, относящиеся уже непосредственно к реологии полимеров: высокоэластичность и вязкоупругость полимеров (А.П. Александров с соавторами [6, 7], Leaderman [8], затем Ferry [9]), большие упругие деформации резин (Guth–Mark–James [10, 11]), высокоэластичность полимерных растворов (Philippoff [12] и Weissenberg [13]), неньютоновские эффекты при течении [14]; были развиты основы теории больших деформаций (Hencky [15], Murnagan [16]). Но

¹ Хотя автором концепции релаксации в литературе принято считать Максвелла, нельзя не заметить, что первые представления о релаксации, скорее всего, были высказаны Пуассоном [2].

E-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru (Малкин Александр Яковлевич).

еще в первой монографии, посвященной, в сущности, растворам полимеров, реология полимеров пока не выделялась из коллоидной химии, и особенности реологического поведения полимерных растворов трактовались как проявление коллоидных свойств вещества [12].

Лишь после окончания второй мировой войны, когда началось бурное развитие промышленности полимерных материалов, реология полимеров выделилась как самостоятельная, важная как в теоретическом, так и в практическом отношении область знаний. На протяжении второй половины XX века именно реология полимеров заняла доминирующее положение среди реологии других материалов (о чем можно судить хотя бы по доле публикаций в ведущих реологических журналах).²

При этом отчетливо сформировались следующие основные направления исследований, хотя и взаимосвязанные между собой, но все же имеющие свой круг адептов, свой язык, свои методы и приложения:

– теоретическая реология как область механики сплошных сред с глубоким изучением принципов деформации материалов (“реологически сложных сред”) при наложении больших обратимых деформаций на необратимые деформации при течении полимерных жидкостей;

– микрореология, примыкающая к статистической физике и основанная на анализе поведения механических моделей полимеров различного строения;

– реология как часть физической химии, основной задачей которой было установление взаимосвязи между молекулярным составом и реологическими свойствами полимерных материалов, включая описание реологических свойств многокомпонентных материалов разного состава и структуры, существующей в материале или возникающей вследствие деформирования;

² К сожалению, размеры журнальной статьи не позволяют перечислить и воздать должное всем, кто внес и продолжает вносить огромный вклад в развитие реологии как самостоятельной науки, и критик легко найдет лакуны в перечне основополагающих работ. Интересующихся историческими аспектами реологии можно отослать к прекрасной монографии [17], где сделана успешная попытка вспомнить всех основоположников реологии и авторов основных определяющих работ и концепций.

– прикладная реология, центральная задача которой состоит, с одной стороны, в решении инженерных задач, связанных с оценкой поведения реологически сложных материалов при различных геометрических схемах деформирования (или течения), а с другой, со стандартизацией полимерных материалов, основываясь на характеристиках их реологических свойств.

В течение последних 10–15 лет в перечисленных направлениях были достигнуты значительные успехи. В то же время задачи, связанные с развитием всех этих направлений, сохраняют свое значение и интерес, оставаясь ключевыми путями, по которым реология полимеров развивается в настоящее время.

В данном обзоре предпринята попытка рассмотреть сегодняшнее состояние реологии полимеров, причем основное внимание будет уделено тем нерешенным задачам и не имеющим удовлетворительного объяснения проблемам, которые (по мнению автора) стоят перед современными исследователями.

Термин “реология” в расширенном понимании относится ко всем материалам, поведение которых при деформации не подчиняется линейным законам Гука или Ньютона, и методы реологии применимы к самым разнообразным средам. Но все же в данном обзоре этот термин будет употребляться по отношению к более ограниченному кругу полимерных материалов, основным признаком которых является способность к течению.

РЕОЛОГИЯ КАК ОБЛАСТЬ МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД

О формулировке уравнения состояния

Фундаментальные исследования многих авторов (особо следует отметить принципиальные публикации Oldroyd [18, 19], Coleman–Noll [20, 21], Truesdell [22, 23], а также монографию Л.И. Седова [24]) показали общие способы построения уравнений состояния реологически сложных сред, т.е. материалов, при деформации которых имеет место наложение необратимого течения и больших упругих деформаций. В перечисленных работах, как и в ряде дальнейших исследований, были установлены общие принципы создания реологических уравнений состояния и ограничения, которые необходимо учитывать при их фор-

мулировке (см. также работы [25, 26]). Результаты этих исследований, при всей их принципиальной важности, оставляли, однако, огромную свободу в выборе таких уравнений. В сущности, они устанавливали рамки возможностей, не давая конкретных ответов. Отсюда вытекали два обстоятельства: неоднозначность формулировки уравнения состояния, поскольку одни и те же экспериментальные факты могли описываться неограниченно большим числом способов; необходимость проведения огромной экспериментальной работы, связанной с реализацией различных геометрий и временных условий течения, чтобы для того или иного материала определить его собственные реологические константы и функциональные характеристики.

В связи с этим возникала задача существенно ограничить возможные варианты уравнений состояния с тем, чтобы сделанный выбор мог использоваться для решения конкретных динамических задач. Центральной проблемой было таким образом сформулировать уравнения состояния, чтобы они, с одной стороны, удовлетворяли общим требованиям, а с другой стороны, содержали лишь ограниченное число функций и(или) констант, сравнительно просто поддающихся экспериментальному определению в доступных экспериментах. При этом вовсе не гарантировалось, что предлагаемые реологические уравнения состояния, удовлетворительно “работающие” в одних условиях, окажутся столь же удачными в иных применениях.

Среди функций такого рода, предлагавшихся для практического применения, наибольшее распространение привлекла, по-видимому, концепция Кея [27]–Бернштейна–Керсли–Запаса [28] (модель К-ВКЗ), которая давала весьма общую формулировку реологического уравнения состояния, но допускающую многочисленные упрощенные частные варианты:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \left[\frac{\partial W}{\partial I_1} C(t-t') - \frac{\partial W}{\partial I_2} C^{-1}(t-t') \right] dt', \quad (1)$$

где $\sigma(t)$ – зависящие от времени напряжения, которые являются функционалом от предыстории деформирования; W – потенциальная функция, выражающаяся через первые два инварианта тензора обратимых деформаций I_1 и I_2 , в свою

очередь являющихся функциями времени, а C и C^{-1} – прямой и обратный тензоры больших деформаций Коши–Грина.

Эта модель принадлежит к классу интегральных уравнений состояния и в общем случае оперирует непрерывными функциями, характеризующими реологические свойства полимерного материала.

Существенное упрощение (“факторизация”) полной модели К-ВКЗ достигается, если воспользоваться методом разделения переменных на упругую часть и составляющую, зависящую от времени:

$$\begin{aligned} \sigma(t) = \\ = \int_{-\infty}^t m(t-t') \left[\frac{\partial W_0}{\partial I_1} C(t-t') - \frac{\partial W_0}{\partial I_2} C^{-1}(t-t') \right] dt' \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь производные упругого потенциала W_0 по инвариантам тензора деформации ($\partial W_0/\partial I_1$) и ($\partial W_0/\partial I_2$) не зависят от времени и тем самым представляют только упругие (высокоэластические) свойства полимерного материала, а функция $m(t)$ описывает его вязкоупругие свойства.

Дальнейшее развитие модели К-ВКЗ с целью придания ей формы, удобной для реальных расчетов, связано с работами Wagner [29], который предложил опустить первое слагаемое в уравнении (1), использовать метод факторизации и заменить производную ($\partial W/\partial I_2$) в модели К-ВКЗ некоторой функцией $h(I_1, I_2)$ как характеристикой высокоэластических свойств полимерного материала. Тогда уравнение состояния (модель Вагнера I) принимает достаточно простой вид:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_1, I_2) C^{-1}(t, t') dt' \quad (3)$$

Более общая модель Вагнера (модель Вагнера II) включает в себя обе меры больших деформаций и дополнительную константу β [30]:

$$\begin{aligned} \sigma(t) = \int_{-\infty}^t m(t-t') h(I_1, I_2) \times \\ \times [(1-\beta)C(t, t') - \beta C^{-1}(t, t')] dt' \end{aligned} \quad (4)$$

Функция $m(t)$ в обеих моделях представляет вязкоупругие свойства материала и может быть выражена посредством его релаксационного спектра (**РС**), а $h(I_1, I_2)$ отражает влияние деформирования на релаксационные свойства материала.

Согласно выполненным измерениям, функция $h(I_1, I_2)$ – убывающая, и по своему физическому смыслу она показывает, каким образом большие деформации влияют на релаксационные свойства материала (поэтому она логично называется демпфирующей – “damping” – функцией).

В оригинальной работе [30] для сдвигового течения зависимость h от величины деформации γ для обсуждаемой модели предлагалось описывать простейшим образом как

$$h(\gamma) = e^{-n\gamma}, \quad (5)$$

где подгоночный фактор n оказался равным 0.143.

Впоследствии для зависимости $h(I_1, I_2)$ предлагались и иные аппроксимирующие выражения [31–33].

Как видно из проведенного обсуждения, в рассматриваемой модели предполагается, что релаксационные свойства материала изменяются вследствие больших деформаций. Такой подход эквивалентен представлениям о постепенном изменении (“обрезании”) РС, распространяющимся со стороны больших времен релаксации, аналогично тому, как это предполагалось в ранних работах [34, 35].

Концепции, представляемые моделями Вагнера, были обоснованы с позиций молекулярно-кинетического моделирования процесса деформирования расплавов и растворов полимеров [36]. Однако следует заметить, что хотя модель Вагнера удобна для анализа первичных экспериментально определяемых характеристик полимеров, ее применение для решения динамических задач ограничено, поскольку получаемые на ее основе решения граничных задач являются неустойчивыми (см. ниже).

Из числа других концептуальных подходов к построению реологического уравнения состояния в прикладных работах различные исследователи неоднократно использовали модель Леоно-

ва, основанную на общих принципах термодинамики неравновесных процессов [37]. Эта модель в отличие от уравнений Вагнера оперирует дискретным набором времен релаксации и тем самым принадлежит к классу дифференциальных реологических уравнений состояний.

Все феноменологические модели реологического поведения полимерных жидкостей опираются на такие их фундаментальные свойства, как РС и упругий потенциал. К этому следует добавить кривую течения – зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$, измеренную в установившемся режиме. Вычисление зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ обычно рассматривается как задача теории, но измерение данной реологической характеристики является одним из простейших способов определения констант модели.

Было справедливо замечено [38]: “...искусство аппроксимации экспериментальных данных состоит в выборе формы упругого потенциала $W(I_1, I_2)$ ”. Здесь особенно важно найти удачный способ обобщения экспериментальных данных, полученных при различных видах напряженного состояния, в частности при сдвиге и растяжении. Как показали эксперименты [39, 40], упругие потенциалы стандартного типа (неогуковского тела Куна–Гута–Джеймса–Марка или квадратичного потенциала Муни–Ривлина [25]) не дают адекватного описания результатов экспериментов, проводимых при различных геометрических схемах деформирования вязкоупругих жидкостей. Универсального соответствия зависимостей напряжения от упругих деформаций эксперименту удалось достичь лишь при использовании упругого потенциала в форме степенной функции. Согласно работе [39],

$$W = \beta I_\alpha^n \quad (6)$$

Инвариант I_α представляется в форме

$$I_\alpha = \frac{1}{n}(\lambda_1^n + \lambda_2^n + \lambda_3^n - 3),$$

где λ_i – главные значения степени удлинения, а β и n – эмпирические постоянные.

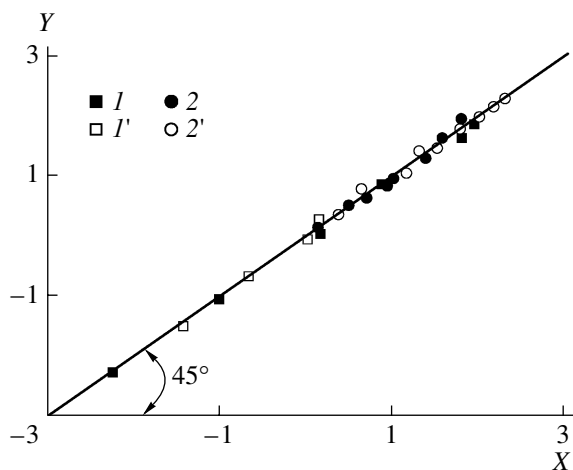


Рис. 1. Инвариантное (для сдвига (I , I') и растяжения (2 , $2'$)) представление экспериментальных данных по упругим деформациям полистирола в расплаве, построенное в соответствии с формулой (9) [40]. $T = 130$ (I , 2) и 150°C (I' , $2'$).

В работе [40] степенная форма упругого потенциала выражается как

$$W = \frac{B}{n}(\lambda_1^n + \lambda_2^n + \lambda_3^n - 3) \quad (7)$$

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, иллюстрируют корректность такого подхода, причем существенно, что речь идет об упругих (обратимых) деформациях при сдвиге и растяжении не эластомеров, а именно расплава полимера, при деформировании которого происходит наложение упругих деформаций на течение.

На этом рисунке Y – напряжение сдвига или растяжения, представленное в форме инвариантов тензора напряжения, а X – соответственно деформация. Равенство $Y = X$ подтверждает корректность применения формулы (7).

Следует заметить, что и в теории Леонова упругие свойства расплавов полимеров выражаются через потенциал степенного типа [41]. По-видимому, такое представление упругости растворов и расплавов является наиболее общим и удовлетворительно соответствующим экспериментальным данным, хотя молекулярное понимание предлагаемой формы упругого потенциала не очевидно.

Остановимся теперь на определении РС. Дело в том, что РС – это характеристика, не измеряемая в эксперименте, а рассчитываемая в резуль-

тате решения некорректной обратной задачи [42–45]. В простейших моделях, часто используемых для расчетов, обычно оперируют одним или, в лучшем случае, несколькими значениями характерных времен релаксации. Однако такой подход позволяет достичь лишь качественного описания вязкоупругих эффектов, наблюдаемых при течении. Известны многочисленные варианты методик расчета РС, исходя из данных измерений частотных зависимостей динамического модуля или релаксационного модуля (например, работы [46–50]). Не разбирая их здесь по существу, отметим, что всем этим методикам генетически присуща неоднозначность получаемых результатов, что обусловлено некорректностью решаемой задачи. Таким образом, одни и те же результаты экспериментального определения вязкоупругих характеристик полимера приводят к различным формам дискретного РС в зависимости от выбора метода расчета [44, 51]. Сказанное, в принципе, ставит под сомнение возможность использования тех реологических уравнений состояния, в которых используются модели дискретных РС, причем особенно неоднозначным оказывается определение крайних значений времен релаксации, которые в сильной степени зависят от выбора способа расчета дискретного РС. Это тем более печально, что именно значения крайних времен релаксации определяющим образом влияют на оценку упругих характеристик полимера, таких как мгновенный модуль упругости и коэффициент нормальных напряжений [45, 51]. Кроме того, с максимальным временем релаксации связана оценка молекулярных параметров полимера.

Тогда перспективным представляется переход к непрерывному РС, тем более, если его удастся представить в достаточно простой форме. Такой подход был предложен в работах [48, 52, 53] в форме двучленного степенного РС (называемого РС типа Baumgaertel–Strausberger–Winter – BSW), а в дальнейшем было показано [54, 55], что вполне удовлетворительные результаты для очень широкого частотного диапазона получаются при аппроксимации экспериментальных данных с помощью одночленного РС $G(\theta)$, записываемого в форме

$$G(\theta) = K_0 \theta^{-n}, \quad (8)$$

где K_0 и n – эмпирические постоянные.

Существенно, что как в работах [48, 52, 53], так и работах [54, 55] принималось, что спектральная функция $G(\theta)$ ограничена сверху, со стороны больших времен релаксации, так что существует верхняя граница – максимальное время релаксации θ_{max} , являющаяся третьей (кроме K_0 и n) характерной константой РС. Таким образом, вместо неопределенно большого количества неоднозначно определяемых констант в дискретном РС, концепция непрерывного РС оперирует всего тремя независимыми параметрами K_0 , n и θ_{max} , легко поддающимися определению, исходя из тех или иных переходных характеристик поведения полимера.

Пример применимости РС при аппроксимации динамических функций “степенным” РС приведен на рис. 2, где сопоставлены расчетные и измеренные зависимости обеих компонент динамического модуля для расплава полидисперсного ПП в частотном диапазоне, охватывающем шесть десятичных порядков. Как видно, РС, представляемый формулой (8) при значениях констант $K_0 = 1.5 \times 10^4$, $n = 1.37$ и $\theta_{max} = 58.2$ с, весьма неплохо описывает результаты эксперимента.

Для монодисперсных полимеров, как следует из анализа экспериментальных данных, приводимых в работе [56], значения θ_{max} пропорциональны наибольшей ньютоновской вязкости η_0 . Этот результат связан с тем, что для всего полимергомологического ряда монодисперсных полимеров модуль упругости (отвечающий плато высокоэластичности) не зависит от ММ. Однако в общем случае пропорциональность значений θ_{max} и η_0 вовсе не обязательна. Так, в работе [57] были опубликованы результаты экспериментального определения вязкоупругих свойств, представляемых частотными зависимостями компонент динамического модуля, для двух разветвленных ПЭ с примерно одинаковой средней ММ. Их анализ показал, что РС, выражаемый формулой (3), очень хорошо описывает все полученные экспериментальные данные. Отношение наибольших ньютоновских вязкостей сопоставляемых полимеров $\eta_{0.2} : \eta_{0.1} = 142$, в то время как отношение граничных (наибольших) значений времен релаксации в РС обоих полимеров $\theta_{max2} : \theta_{max1} = 95$, т.е. прямого соответствия между η_0 и θ_{max} нет.

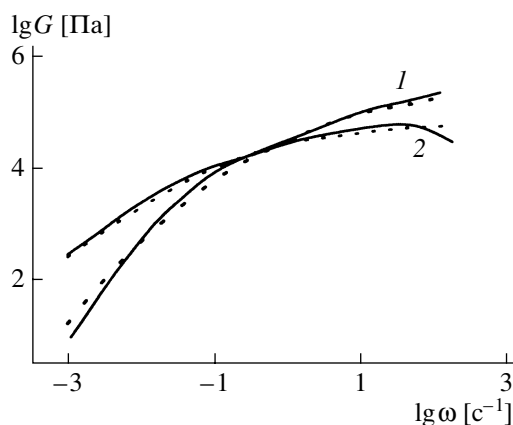


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных данных (точки) и расчетных кривых (сплошные линии) для частотных зависимостей компонент динамического модуля G' (1) и G'' (2) при аппроксимации РС формулой (10).

К аналогичным выводам приводит анализ экспериментальных данных, относящихся к растворам полимеров, опубликованных в работе [58]. Расчеты показывают, что и в данном случае спектральная функция (8) вполне пригодна для описания частотных зависимостей динамического модуля всех исследованных растворов с различной концентрацией полимера. Но если зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации $\eta(\phi)$ выражается формулой $\eta_0 = K_1 \phi^{3.85}$, то зависимость максимального времени релаксации от концентрации $\theta_{max}(\phi)$ описывается формулой аналогичного строения, но с другим показателем степени: $\theta_{max} = K_2 \phi^{3.35}$, где K_1 и K_2 – экспериментально определяемые коэффициенты. Очевидно, что и здесь не следует искать прямого соответствия между η_0 и θ_{max} , поскольку отношение этих величин, которое можно трактовать как модуль высокоэластичности растворов G , само зависит от концентрации:

$$G = \frac{\eta_0}{\theta_{max}} = K_G \phi^{0.5} \quad (9)$$

(K_G – коэффициент пропорциональности).

Таким образом, спектральную функцию степенного типа можно рекомендовать для использования в реологических уравнениях состояния как способ представления вязкоупругих свойств полимера.

Интересно заметить, что величина показателя степени определенным образом отражает форму частотной зависимости динамического модуля: при $n \leq 1$ на зависимости $G'(\omega)$ существует плато, тогда как при $n > 1$ плато отсутствует (как, например, на рис. 2).

Многолетние поиски и находки “универсальных” реологических уравнений состояния, “обобщенных” форм упругих потенциалов, инвариантных представлений кривых течения, однотипных видов релаксационных спектральных функций не случайны. Они отражают существующее представление о том, что, в общем-то, реологическое поведение различных гибкоцепных полимеров качественно должно быть подобным, поскольку специфика их поведения определяется единым фактором – сегментальной гибкостью цепи, а индивидуальные свойства материала представляются небольшим числом независимых констант (которые в идеале должны вычисляться, исходя из особенностей молекулярной структуры материала).

В обычном изложении принципов реологии полимеров, равно как и в монографиях, посвященных ее инженерным приложениям, практически не уделяется внимание тому, что расплавы полимеров, даже будучи изотропными в стационарном состоянии, становятся анизотропными вследствие деформирования. Тем более это относится к системам, включающим ЖК-компоненты. Между тем, уже факт возникновения нормальных напряжений при сдвиговом течении (эффект Вайссенберга [13, 26]) однозначно свидетельствует о необходимости анализа анизотропии расплавов и растворов полимеров. На это же указывает описанный в работе [59] эффект анизотропии вязкости ЖК-растворов при сдвиговом течении.

Общая теория анизотропных жидкостей, приводящая к формулировке соответствующего реологического уравнения состояния, была сформулирована в работах [60, 61], а применительно к анизотропной вязкоупругости полимеров – в работе [62]; анизотропия двухкомпонентных систем, в которых дисперсной фазой являются жидкие кристаллы, ориентируемые при деформировании, обсуждается в работе [63]. Следует заметить, что динамика ЖК-систем вообще очень своеобразна, поскольку их течение осуществля-

ется на уровне структурных образований, что было подтверждено численным моделированием [64].

На первый взгляд, может показаться, что это направление исследований носит в целом скорее общетеоретический, нежели прикладной характер. Однако это не совсем так. Включение в общую формулировку задачи о течении полимерных сред полной характеристики свойств материала, в частности анизотропии коэффициента теплопроводности [65–67], необходимо для корректного решения прикладных задач, в которых деформирование всегда осуществляется в неизотермических условиях, так что в уравнения теплового баланса должны входить анизотропные коэффициенты теплопередачи.

О динамической устойчивости и граничных условиях

Казалось бы, что при рациональном выборе реологического уравнения состояния решение всех дальнейших конкретных проблем – дело (вычислительной) техники. Однако данный вывод не вполне справедлив, потому что имеются две принципиальные проблемы, выходящие за рамки собственно динамики сплошной среды, но имеющие прямое отношение к реологии: проблема устойчивости и проблема граничных условий.

Так, было показано [68, 69], что решение большого количества реологических уравнений состояния различного строения оказывается математически неустойчивым (это относится и к рассмотренной выше модели Вагнера); следовательно, использование численных методов решения далеко не всегда дает надежные результаты. Этот почти формальный, но тем не менее принципиально важный аспект выбора и формулировки реологического уравнения состояния требует наложения строгих ограничений на возможность применения тех или иных подходов для решения прикладных задач.

Другая “физическая” форма неустойчивости при деформировании полимерных вязкоупругих жидкостей обусловлена их упругостью. Наложение упругих деформаций на течение приводит к возрастанию случайных возмущений, незатухающим колебаниям и, в конечном счете, к появлению как вторичных течений различного типа, так и к искажениям регулярного профиля потока и

неустановившимся нерегулярным колебаниям типа “упругой турбулентности” [70]. Поскольку определяющий фактор в возникновении физической неустойчивости – соотношение упругости и вязкости жидкости, критерием, характеризующим возможность неустойчивости течения, является число Вайссенберга Wi , выражающееся как [71, 72]

$$Wi = \theta \dot{\gamma} = \left(\frac{\eta}{G} \right) \left(\frac{\tau}{\eta} \right) = \frac{\tau}{G}, \quad (10)$$

где θ – характерное время релаксации, η – вязкость, G – модуль упругости, $\dot{\gamma}$ – скорость деформации. По своему физическому смыслу Wi представляет собой соотношение характерных времен релаксации и деформации (последнее равно $\dot{\gamma}^{-1}$) или наблюдения T . В последнем случае величина Wi фактически отождествляется с так называемым критерием Деборы

$$De = \frac{\theta}{T} \quad (11)$$

Этот критерий имеет ясный физический смысл как соотношение между временем внешнего наблюдателя, следящего за процессами, происходящими в жидкости при ее течении, и характерной шкалой внутреннего времени материала – временем релаксации.

Согласно многим теоретическим моделям, деформирование вязкоупругой жидкости остается устойчивым только при Wi порядка единицы. Особенно ясно смысл этого неравенства проявляется при одноосном растяжении расплавов полимеров: теоретически было показано и экспериментально подтверждено, что выход на режим установившегося продольного течения возможен только при $Wi < 0.5$ [73, 74]. В противном случае растяжение завершается разрывом полимерной струи. Сказанное не означает, что растяжение, включающее в себя продольное течение, невозможно при $Wi > 0.5$, но лишь то, что деформирование при $Wi > 0.5$ не может продолжаться неограниченно долго.

Картина развития неустойчивостей при сдвиговых течениях полимеров гораздо богаче в своих проявлениях, начиная от мелкомасштабных искажений поверхности струи и вплоть до истинно турбулентных крупномасштабных перемеще-

ний в потоке и возникновения разрывов сплошности как следствия квазиупругого поведения вязкоупругой жидкости. Различные аспекты этого явления подробно рассмотрены в обзоре [70], где интересующиеся могут найти описание многих особенностей и деталей этого явления, играющего огромную роль в технологии переработки полимеров. Здесь только отметим, что и при использовании реологических уравнений состояния для анализа течений полимерных жидкостей существует проблема “больших значений числа Вайссенберга”, поскольку в данном случае отсутствуют стационарные решения, но необходимость рассмотрения переходных режимов деформирования сохраняет свою актуальность.

Как было показано в многочисленных экспериментальных работах и подробно обсуждено в обзорах [70, 75], неустойчивость течения полимерных жидкостей тесно связана с поверхностными явлениями на границе раздела текущий полимер–твердая стенка, которые приводят к переходу от прилипания полимера к твердой поверхности к скольжению. Этот вопрос имеет принципиальное значение при формулировке и решении любых динамических задач, связанных с течением полимерных жидкостей.

В динамике жидкостей нет более традиционного и общепринятого граничного условия, нежели гипотеза о прилипании текущей жидкости к твердой стенке, ограничивающей поток (т.е. о том, что все компоненты скорости на твердой неподвижной стенке, ограничивающей поток, равны нулю). Вместе с тем представление о том, что в действительности полимерные жидкости могут скользить по стенке, восходит еще к ранней работе Муни [76], исследовавшего течение каучуков. Он также предложил метод определения скорости пристенного скольжения путем варьирования соотношения объемных и поверхностных эффектов. Последнее достигается изменением объема, в котором происходит течение (диаметра капилляра или расстояния между подвижной и вращающейся поверхностями в ротационном приборе), по сравнению с площадью граничной поверхностью. Именно этим методом была убедительно доказана сама возможность пристенного скольжения при течении расплавов полимеров и эластомеров и измерены скорости скольжения V_w [77–80]. В последнее время с использованием различных физических методов (визуализации пото-

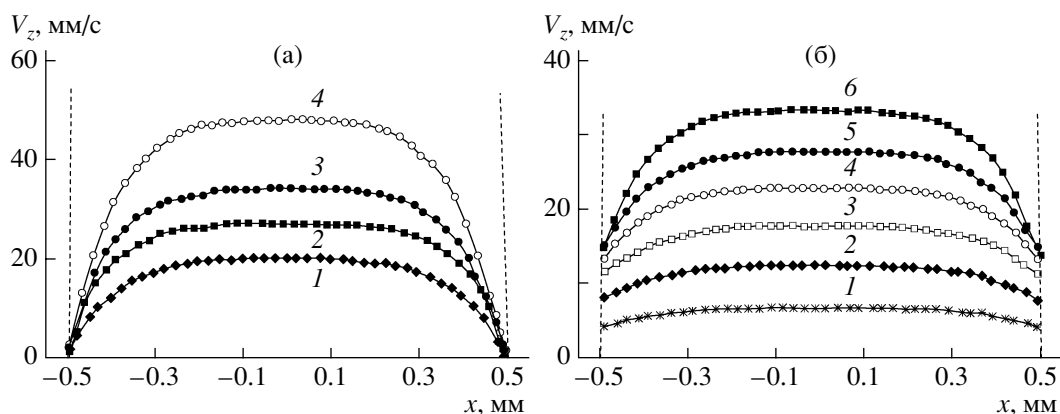


Рис. 3. Результаты измерений распределения локальных скоростей в потоке ПЭНП при 150°C (а) и ПЭВП при 190°C (б), выполненные методом лазерной доплер-велоциметрии. Значения x , равные ± 0.5 мм, отвечают координате стенки канала (рис. 2 и 4 из работы [81]). Скорость сдвига: а – 95 (1), 131 (2), 163 (3) и 227 с^{-1} (4); б – 31 (1), 59 (2), 85 (3), 111 (4), 138 (5) и 162 с^{-1} (6). Рисунки заимствованы у With Kind Permission of Springer Science + Business Media.

ка, динамического светорассеяния, эффекта Доплера, ЯМР-спектроскопии) были разработаны высокочувствительные методы измерения локальных скоростей в потоке вплоть до расстояний, очень близких к граничной твердой стенке [81–85]. На рис. 3 показан пример реальных измеренных “по точкам” профилей скоростей при нескольких скоростях сдвига, причем сопоставлены два случая – слева, когда пристенное скольжение отсутствует, и справа, когда наличие пристенного скольжения очевидно и его вклад в объемный расход зависит от скорости сдвига [81].

Скольжение по твердой стенке возникает при течениях различной геометрии, а не только в капилляре. Так, аналогичные явления наблюдали при ротационных течениях, когда полимер помещали между вращающей и неподвижной поверхностями (см., например, работу [86]).

При обсуждении причин перехода от прилипания к скольжению при высокой скорости деформирования вязкоупругих полимеров прежде всего представляется довольно очевидным механизм релаксационного перехода. Действительно, если при низких скоростях деформирования вязкоупругих сред доминирующей составляющей полной деформации являются необратимые деформации (течение), то при высоких скоростях следует ожидать, что полимер будет проявлять преимущественно упругие свойства, т.е. вести себя как квазитвердое тело. И тогда скольжение становится неизбежным, как это происходит при

движении резины, не способной к течению, по твердой поверхности.

Очевиден и критерий релаксационного перехода – это некоторое критическое значение числа Вайссенберга, определяемого соотношением (10). Именно этот механизм был привлечен для объяснения известного эффекта перехода от течения к “срыву” – скольжению по поверхности канала при увеличении скорости деформирования монодисперсных гибкоцепных полимеров [87–90].

Величина критического напряжения сдвига τ^* , при котором происходит четко выраженный переход от течения к скольжению, до некоторой степени зависит от природы полимера. Но если речь идет о гибкоцепных полимерах, то τ^* изменяется в относительно узких пределах. Однако следует заметить, что само определение τ^* не всегда основывается на одинаковой методике, что частично объясняет разброс наблюдаемых значений τ^* . Так, для различных ПЭ приводятся значения τ^* порядка 0.05–0.10 [91], 0.09–0.14 [78], 0.22–0.23 [92], 0.25 [93], 0.26 МПа [94]. Для ПДМС было найдено, что значение τ^* лежит в диапазоне 0.057–0.07 МПа [92]. Для типичных эластомеров – полибутадиена и полиизопрена величина $\tau^* = 0.3–0.4$ МПа [86–89]. Между тем для полимеров совершенно другой природы – полифосфазенов модуль упругости и соответственно τ^* оказываются значительно ниже ($\tau^* = 0.009$ МПа), чем для гибкоцепных макромолекул [95].

Величины модуля упругости и критического напряжения τ^* , отвечающего условию срыва при переходе от течения к скольжению (входящие в формулу (10)), могут быть измерены независимо. Тогда оказалось, что значения τ^* для гомологических рядов полибутADIенов и полиизопренов довольно близки между собой, а отношение ($\tau^* : G$) остается постоянным и весьма близким к универсальному пороговому значению 0.5. Это подтверждает определяющую роль критерия Вайссенберга в обсуждаемом релаксационном переходе. По-видимому, такая оценка справедлива и для других полимеров; разброс же получаемых величин в значительной степени зависит от выбора условий возникновения скольжения. Кроме того, материальные параметры, входящие в выражение для критерия Вайссенберга (особенно характерное время релаксации), также могут определяться различными способами. С этими обстоятельствами следует связать то, что в литературе приводятся несколько различающиеся значения критического значения Wi^* , лежащие, вообще говоря, в диапазоне от 1 до 10.

То, что наступление поверхностных дефектов при течении расплавов полимеров непосредственно связано с адгезионным разрывом, довольно очевидно, поскольку на выходе материала из канала такое явление всегда реально происходит. Действительно, нормальные (растягивающие) напряжения “отрывают” расплав от кромки канала, а известная регулярность (периодичность) процесса и его автоколебательный характер определяются накоплением и высвобождением упругой энергии, запаасаемой при течении. На тесную взаимосвязь упругости текущего материала и поверхностных явлений указывает установленная корреляция между масштабом наблюдаемых разрывов струи и либо касательными напряжениями [96], либо непосредственно с числом Вайссенберга [97]. Кроме того, отрыв полимера от стенки происходит не мгновенно, а по мере накопления деформаций, что хорошо видно в экспериментах, выполняемых при ротационных течениях, где можно непосредственно измерять деформации сдвига [92, 98, 99]. В этом отношении просматривается очевидная аналогия между высокоскоростным деформированием полимерных жидкостей и скольжением (при трении) резин по твердой поверхности, которое также сопряжено с

периодическим образованием–разрушением адгезионных контактов [100].

Хотя упругость полимерных жидкостей кажется очевидным механизмом, определяющим возможность перехода от течения к скольжению, все же следует обратить внимание и на другие сопутствующие явления. Так, пристенное скольжение характерно для суспензий [101, 102], к числу которых относятся и высоконаполненные полимеры. Кстати, эффект скольжения по стенке особенно важен для высоконаполненных полимеров, например твердых ракетных топлив; без учета особенностей граничных условий при их течении вообще невозможен анализ их течения [103]. Такие материалы текут в очень ограниченном диапазоне напряжений – между пределом текучести и напряжением, при котором утрачивается адгезионный констант с твердой стенкой.

Вместе с тем следует отметить, что эффект пристенного скольжения наполненных полимеров – суспензий (равно как и эмульсий) во многом кажущийся. Он обусловлен тем, что концентрация твердых частиц в пристенном слое понижена по сравнению с объемом. Более того, вблизи стенки образуется слой жидкости, в котором вообще нет твердых частиц: по мере развития течения частицы твердого наполнителя, первоначально распределенные в объеме, мигрируют от стенки, так что в пристенной области образуется слой, не содержащий твердых частиц [104]. Данное явление было подтверждено прямым экспериментом, в котором концентрацию твердых частиц в суспензии измеряли как реологическими, так и спектроскопическими методами [105]. Поскольку пристенный слой становится маловязким, это проявляется как кажущееся пристенное скольжение: в силу низкой вязкости такого слоя на него приходится основная часть градиента скорости, и именно скачок скорости выглядит как пристенное скольжение.

Причины образования маловязкого слоя могут быть различными. Это не только обеднение наполнителя в полимерной матрице в слое, непосредственно примыкающем к стенке, но и преимущественное выделение растворителя из полимерных растворов в пристенную область и даже миграция низкомолекулярных фракций из дисперсных полимеров к граничной стенке. Все перечисленные явления выглядят для наблюдате-

ля как кажущееся, или эффективное, пристенное скольжение.

К кругу рассматриваемых явлений относится и разрушение контакта между тонким поверхностным полимерным слоем, нанесенным на стенку, и движущимся полимерным потоком [106]. При определенном соотношении между длительностью контакта, или относительной скоростью, и внутренним характерным временем релаксации, определяемым величиной критерия Деборы (формула (11)), в межфазном слое возникает разрыв.

Понимание того, что многие особенности течения полимерных жидкостей связаны с граничными условиями, зависящими от взаимодействия полимера с поверхностью канала, способствовало многочисленным и разнообразным попыткам повлиять на этот эффект, поскольку он играет огромную роль в технологии переработки полимеров. Естественные способы влияния на граничные условия – это прежде всего варьирование природы поверхности. Так, замена нержавеющей стали на медь приводит к резкому изменению граничных условий, что проявляется во внешнем виде струи [107]. Более того, была установлена четкая закономерность возрастания критического значения напряжения сдвига τ^* по мере увеличения энергии когезии ПЭ к материалу стенки в ряду: нитрид бора–ПТФЭ–никелированная поверхность–хромированная поверхность–бронза–сталь–медь [108].

К аналогичным по смыслу пристенным эффектам, связанным с кажущимся скольжением, приводит покрытие граничной поверхности некоторыми низкоэнергетическими материалами, и в первую очередь кремнийорганическими жидкостями и их хлор- и фторпроизводными [109]. В технологии переработки полимеров в композицию также часто вводят специальные добавки (“aid processing additives”), возможно, мигрирующие к стенке канала и тем самым изменяющие граничные условия течения. Эффект здесь, даже при использовании минимальных количеств добавок, может быть огромным [110]. В качестве эффективной добавки предлагалось использовать такие необычные полимеры, как сверхразветвленный ПЭ, добавляемый в металлоценовый линейный ПЭ в количестве до 5%. Особенности его топологической структуры и близость хими-

ческого строения обоих компонентов обеспечивали существенное улучшение технологических свойств композиции [111].

Нельзя не упомянуть и об иной точке зрения на природу пристенных явлений. Так, в ряде публикаций развивались представления о том, что при некотором критическом напряжении вблизи стенки (т.е. в области, в которой напряжения максимальны) происходит переход типа зацепленные–распутанные макромолекулы (“entanglement–disentanglement transition” – EDT), т.е. предполагается, что полимерные цепи выскальзывают из межмолекулярных зацеплений и ориентируются в потоке [112–115]. Поскольку при высоких скоростях деформирования межмолекулярные зацепления устраняются, вязкость этого слоя оказывается резко пониженной. Следовательно, здесь нет истинного скольжения, но лишь образуется пристенный слой со специфическими свойствами. Возможность такого явления предсказывалась и некоторыми молекулярно-кинетическими моделями [116, 117]. Модель EDT-перехода соотносит обсуждаемое явление с объемным, а не с поверхностным механизмом. Но так как данный переход наблюдается в узкой области действия высоких напряжений, внешне он выглядит как межфазное явление типа эффективного пристенного скольжения.

Тем не менее истинное скольжение полимера по твердой стенке все же, несомненно, происходит. На это указывает, например, факт электризации струи, выходящей из капилляра [118–120], что возможно только при внешнем трении диэлектрика по металлу.

При обсуждении поверхностных (межфазных) явлений интерес представляет оценка области, в которой они разыгрываются. Еще один из основателей классической гидродинамики Навье говорил о специфической области вблизи твердой стенки, которую он представлял неким характерным размером b . Согласно высказанной им гипотезе (цитируется по работе [75]), величина характерного размера b связана с напряжением сдвига на стенке канала τ_w , вязкостью жидкости η и скоростью пристенного скольжения V_w соотношением

$$\eta V_w = b \tau_w \quad (12)$$

Определение этой характерной длины поясняет рис. 4 для линейного профиля скоростей: величина b находится продолжением линейной зависимости $V(y)$ к $V = 0$, а пересечение прямой с осью x дает скорость пристенного скольжения V_w .

Оценка характерного размера b позволяет оценить природу скольжения. Так, при низких скоростях течения значения b составляют величины порядка долей микрона – (“слабое скольжение” – weak slip), в то время как при наступлении кажущегося макроскопического скольжения величина b достигает сотен микрон (“сильное скольжение” – strong slip) [86, 121–123]. При этом срыв потока (подробно описанному выше и трактуемому как следствие релаксационного перехода при высоких скоростях деформации) происходит на характерном масштабе порядка одного радиуса макромолекулярного клубка [124], где разыгрываются кинетические явления прилипания–отрыва макромолекулярной цепи от стенки [86, 122, 125].

Существование некоторого характерного размера области вблизи стенки также трактовалось как возможность перехода зацепленные–распутанные макромолекулы, как это обсуждалось выше согласно модели EDT [119–122].

Описанная совокупность пристенных явлений до настоящего времени рассматривалась лишь как некие экспериментальные факты, представляющие значительный интерес при обсуждении физики межфазных явлений и немалое прикладное значение. Но сам факт изменения граничных условий никогда не учитывался при формулировке и решении прикладных граничных задач, связанных с течением полимерных жидкостей. Поэтому целесообразно сформулировать некий количественный подход к заданию граничных условий. Весьма общим предположением является степенная форма зависимости скорости скольжения от напряжения сдвига:

$$V_w = K(\tau - \tau^*)^n, \quad (13)$$

где K и n – эмпирические постоянные, а величина τ^* означает критическое напряжение, ниже которого макроскопическое скольжение не происходит. Оценки значений τ^* были даны выше. Вполне возможно, что в области $\tau < \tau^*$ все же имеет место “слабое” скольжение, упомянутое выше,

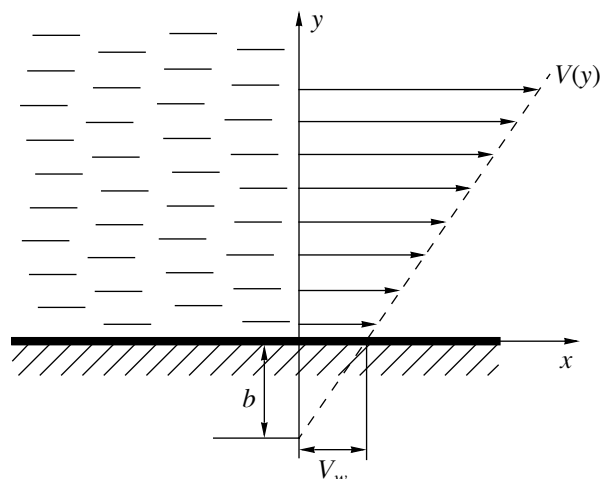


Рис. 4. К определению характерной длины b и скорости пристенного скольжения V_w .

так что при напряжении τ^* наблюдается переход от слабого к сильному скольжению.

При этой формулировке граничных задач возникает независимый вопрос о возможности динамической неустойчивости, которая имеет своей причиной упомянутый выше переход течение–скольжение. Одним из наиболее ярких проявлений неустойчивости такого типа является эффект периодического проскальзывания–прилипания (stick–slip) при движении вязкоупругой полимерной жидкости по каналу [75, 126, 127].

К рассматриваемой проблеме неустойчивости примыкает активно исследуемый в последние годы эффект образования упорядоченных (периодических) структур при сдвиговом деформировании полимерных, и не только, жидкостей. Ярко выраженную структурную периодичность, иногда называемую “shear banding”, наблюдали (возможно, впервые) для растворов ПИБ и полибутенов в работе [128], для смесей и наполненных полимеров – в работах [129, 130], для водных растворов ПАВ – в работе [131]. Такие структуры возникают как следствие взаимодействий между микроструктурой вещества (особенно это относится к мицеллярным растворам) и динамикой потока [132, 133]. Обзор экспериментальных методов и результатов исследования таких структур содержится в работе [134].

Кроме естественного интереса к самому нетривиальному явлению неустойчивости и структурообразования в потоке как следствия дефор-

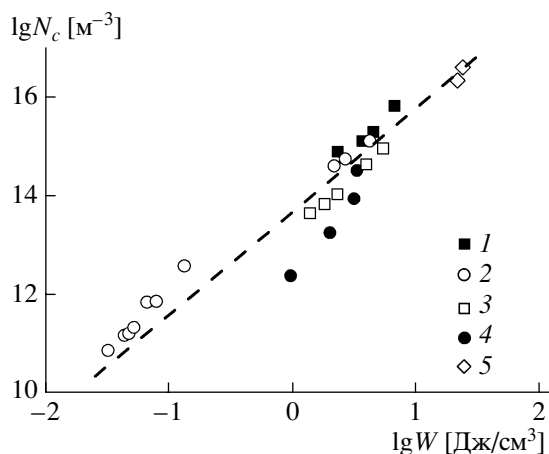


Рис. 5. Зависимость плотности образующихся зародышей кристаллизации (в единице объема) от работы деформирования для расплава ПП (рис. 6 из работы [157]). $T = 140$ (1), 145 (2), 150 (3) и 160°C (4); 5 – данные работы [157]. With Kind Permission of Springer Science + Business Media.

мирования возникает принципиальный вопрос о том, что неоднородность потока ставит под сомнение возможность применения стандартного гидродинамического подхода к рассмотрению течения таких систем или по крайней мере требует учета этого явления при решении граничных задач, поскольку структурообразование существенно влияет на профиль скоростей [135].

Деформирование и фазовая устойчивость полимерной жидкости

При анализе и решении динамических задач, связанных с динамикой полимерных жидкостей, принимается, что среда фазово устойчива, хотя ее свойства, в принципе, могут очень значительно изменяться во времени вследствие протекающих в материале химических реакций, что необходимо учитывать при анализе течения [136, 137] и моделировании химико-технологических процессов [138]. Однако в данном случае кинетика химических процессов и динамика течения обычно рассматриваются как сопряженные, но не взаимно влияющие процессы. Более общее значение с точки зрения физики полимеров имеет влияние деформирования на фазовое состояние полимера.

Если не считать ранних работ по кристаллизации резин (но не жидкостей) при растяжении, то эффекты такого рода, наблюдаемые при течении

полимерных жидкостей, по-видимому, впервые были описаны в работах [139, 140]. При этом фазовые переходы, вызванные деформированием, трактовались как некий аналог “механохимической машины”. С.Я. Френкель с соавторами [141], исследуя фазовое разделение растворов полимеров при одноосном растяжении, употребил для описания данного явления столь яркий термин как “ориентационная катастрофа”. Аморфное расслоение растворов при сдвиговых деформациях происходит и при сдвиговом течении [142]. Этот эффект особенно важен в технологии синтеза полимеров, когда под действием деформирования наблюдается фазовое разделение реакционной массы, что губительно сказывается на кинетике процесса [143].

Распад на фазы под действием деформирования, естественно, влияет на характер течения полимерной системы. Так, выделение маловязкой фазы в пристенные области приводит к эффекту кажущегося скольжения [144], подобно тому, как было описано выше для других ситуаций, обусловленных неоднородностью состава полимерной жидкости по сечению канала.

Существуют многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что кинетика кристаллизации в очень сильной степени зависит от условий деформирования (см., например, работы [145–149]). Обзор относящихся к обсуждаемому вопросу исследований содержится в публикациях [150–153]. Термодинамические и молекулярно-кинетические аспекты влияния деформирования на кинетику фазовых переходов также были рассмотрены в ряде публикаций [150, 151, 154–156], в которых этот эффект был последовательно объяснен зависимостью свободной энергии полимерной жидкости от условий деформирования. Возможность такого термодинамического объяснения влияния деформирования на фазовое состояние системы обусловлена упругостью полимеров, так что при течении накапливается упругая энергия, дающая вклад в свободную энергию системы. Структурный механизм обсуждаемого явления был однозначно выявлен в работах [157, 158], в которых было показано, что деформирование способствует увеличению вероятности образования зародышей кристаллизации. При этом было экспериментально установлено, что существует четкая взаимосвязь между работой деформирования W и плотностью образу-

щихся зародышей кристаллизации N_c . Эту взаимосвязь иллюстрирует рис. 5, из которого следует, что данное положение справедливо в диапазоне нескольких десятичных порядков по изменению обеих величин, т.е. имеет универсальный характер.

Кроме того, эксперименты показали, что обсуждаемый эффект весьма чувствителен к геометрии деформирования: растяжение гораздо более эффективно, нежели простой сдвиг [149, 157, 158].

Учет зависимости скорости кристаллизации от вида и интенсивности деформирования становится обязательным элементом при моделировании технологических процессов, особенно при формировании волокон и пленок, технология которых базируется на растяжении полимера [159, 160].

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

О построении молекулярно-кинетических моделей

Это направление исследований, получившее мощное развитие, в значительной степени относится к статистической физике полимеров. Тем не менее его значение именно для реологии полимеров весьма велико, поскольку за ним изначально виделось установление количественной связи между молекулярным строением полимера и проявлением его реологических свойств. Попытки описания механического поведения полимерных систем с помощью молекулярно-кинетических моделей макромолекулярных цепей как последовательности подобных сегментов, перемещающихся в вязкой среде, имеют давнюю историю. Первая модель такого рода была предложена Каргиным и Слонимским [161], хотя в литературе ее традиционно называют моделью Рауза [162]. Во всех случаях основой такого подхода было представление полимера в виде совокупности связанных механических элементов, а воздействие окружающей среды соотносилось с броуновским движением и представлялось некоторой эффективной вязкостью.

Общие принципы статистической физики макромолекул изложены в работе [163], а современное состояние проблемы описания поведения индивидуальных макромолекул в разбавленных растворах было недавно обсуждено в обзоре под

названием “Реология разбавленных растворов гибкоцепных полимеров. Достижения и проблемы” с обширной библиографией, содержащей почти 200 ссылок [164], и здесь нет необходимости останавливаться на этом вопросе. Теоретические модели такого рода очень неплохо описывают вязкоупругие свойства разбавленных растворов, что довольно давно подтверждено тщательно выполненными измерениями компонентов динамического модуля в очень широком частотном диапазоне (см. обсуждение данного вопроса в работе [165]), так что в настоящее время этот вопрос представляет преимущественно исторический интерес. Однако рассмотрение относится к поведению единичных цепей в предельно разбавленных растворах.

Столь же давнюю предысторию имеют попытки объяснения с помощью молекулярных моделей реологических свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров, в которых сильное межмолекулярное взаимодействие становится фактором, доминирующим и определяющим поведение материала в целом. Еще П. Флори полагал, что конформации макромолекул в расплаве, так же как в разбавленном растворе в хорошем растворителе, являются гауссовыми [166].

В последующем имела место дискуссия о том, возникает ли в плотных системах некий термодинамически устойчивый надмолекулярный порядок или же макромолекулярные цепи сохраняют конформации, характерные для предельно разбавленных растворов. В настоящее время, видимо, ответ на поставленный вопрос был дан в пользу второго утверждения, исходя как из общих теоретических соображений, так и из прямых измерений размеров макромолекулярных клубков в концентрированных системах [167]. Это, однако, не исключает возможности образования в расплавах упорядоченных областей флуктуационного характера, которые могут быть зародышами последующей кристаллизации, а также описанных выше регулярных структурных образований, возникающих под влиянием деформирования. По-видимому, такие представления о структуре плотных полимерных жидкостей (концентрированных растворов и расплавов гибкоцепных полимеров) являются в настоящее время общепринятыми.

Наглядным, хотя и косвенным реологическим аргументом в пользу изложенных выше представлений были результаты измерений зависимости вязкости растворов во всем диапазоне концентраций – от предельно разбавленных растворов до расплавов. Как оказалось, реологические свойства растворов во всем диапазоне составов определяются тем же безразмерным параметром, что и в разбавленных растворах, а именно критерием Дебая, представляющим собой произведение объемной концентрации c на характеристическую вязкость $[\eta]$, т.е. аргументом $(c[\eta])$ [168, 169].

Конечно, эти представления в полной мере относятся к гибкоцепным полимерам, поскольку в системах, содержащих жесткоцепные полимеры, возможны различные формы упорядочения, вплоть до образования жидких кристаллов [170, 171].

На протяжении длительного периода анализ реологических свойств концентрированных расплавов и расплавов основывался на модели сетки зацеплений (entanglements) – временных поперечных связей, образующих локальные узлы сопротивления перемещению макромолекул [8, 172, 173]. Эта модель не утратила своего качественно-го значения и в настоящее время.

Однако современное понимание механических свойств концентрированных расплавов полимеров связано с моделью Дои–Эдвардса [174, 175] – концепцией рептационных движений макромолекулярных цепей, помещенных в условную “трубку”, которая моделирует воздействие окружения на выбранную цепь. Макромолекула может совершать змееподобные смещения вдоль трубки, но ее перемещения в направлении, перпендикулярном оси макромолекулы, ограничены радиусом трубки. Активно обсуждаемые в настоящее время количественные оценки свойств полимерных жидкостей используют скейлинговые методы, развивавшиеся де Женом [176].

Привлекательность физической модели рептационных движений макромолекул “в трубке” тем не менее не позволяет обойти молчанием некоторые принципиальные трудности, связанные с применением этой модели.

Так, в оригинальной модели Дои–Эдвардса [177] предсказывается существование максимума

на кривой течения – зависимости напряжения от скорости сдвига. Отсюда вытекает принципиальная неустойчивость сдвигового течения, что породило обширное обсуждение проблемы устойчивости при течении полимерных жидкостей. В последующих модификациях модели предлагались уточнения, позволяющие избежать немонотонности зависимости напряжения от скорости сдвига [178, 179]. Это, однако, не сняло остроту проблемы, поскольку в ряде дальнейших экспериментальных работ действительно наблюдали неустойчивость при ротационных течениях [114] и даже негомогенность потока, выражающуюся в образовании периодической структуры (см. выше, а также работу [115]). Но тщательно выполненные эксперименты с применением методов измерений локальных скоростей (велосиметрии) показали, что все же истинная кривая течения (вне зависимости от способа ее измерения) монотонна, а некоторые наблюдаемые явления могут объясняться такими артефактами, как краевые эффекты и пристенное скольжение [180].

Далее оригинальная теория “трубки” предсказывает, что максимальное время релаксации θ_{max}^* (или характерное время рептации) должно быть пропорционально длине цепи (или молекулярной массе M) в кубе: $\theta_{max}^* \propto M^3$, в то время как (для монодисперсных полимеров) θ_{max}^* пропорционально вязкости (см. выше), и, следовательно, должно выполняться несколько иное скейлинговое соотношение: $\theta_{max}^* \propto M^{3.4}$. По этому поводу де Жен замечает, что “ситуация... все еще неудовлетворительная” [176]. Впрочем, вопрос о соответствии величины θ_{max}^* , используемой в молекулярной модели в качестве одного из основных параметров, и величины θ_{max} , рассматривавшейся выше в связи с использованием концепции непрерывного РС, остается открытым. Такое сопоставление требует проведения дополнительных тщательных исследований.

Дальнейшее развитие молекулярно-кинетические теории получили в связи с попытками добиться удовлетворительного согласия предсказания теории с вязкоупругими характеристиками полидисперсных полимеров. При этом были исключены некоторые лимитирующие предположения, заложенные в исходной модели [181–183].

В наиболее продвинутой форме модель трубки представлена в работе [184], в которой учтено существование сил двух типов, воздействующих на макромолекулу, – продольной, приложенной вдоль цепи, и поперечной, связанной с влиянием окружения. Учитывается также возможность деформации самой трубки (в оригинальной модели Дои–Эдвардса трубка считалась недеформируемой). Такая модель почти количественно описывает основные реологические эффекты, наблюдаемые при сдвиговых течениях, – она предсказывает правильную форму частотных зависимостей компонент динамического модуля, неньютоновское поведение в стационарных режимах течения, образование максимума касательного напряжения в переходных режимах при задаваемой постоянной скорости сдвига, характер развития нормальных напряжений при сдвиге. Обобщением модели рептации является работа [185], в которой динамика полимерной цепи рассмотрена на двух размерных уровнях – собственно макромолекулы и мезоуровне, который обсуждается в модели трубки.

Особого внимания при моделировании вязкоупругих свойств полимеров заслуживает вопрос о характере взаимодействия единичной цепи с ее окружением. В большинстве рассматриваемых моделей это взаимодействие трактуется как аналог вязкого трения. Однако более реалистичным представляется релаксационный механизм взаимодействия, что привносит свой вклад в механизм вязкоупругости системы в целом [186]. Эта концепция относится и к единичным цепям [187], и к концентрированным растворам [188].

Важная проблема в круге рассматриваемых – сопоставление предсказаний молекулярно-кинетических теорий с вязкоупругими характеристиками полидисперсных полимеров. Этот аспект проблемы будет рассмотрен ниже в разделе, посвященном анализу соответствия между теоретическими моделями и реальными реологическими свойствами полимерных жидкостей в зависимости от их состава.

Модели, структура макромолекул и их реологические свойства

Одной из центральных задач реологии, лежащей на стыке со статистической физикой полимеров, является установление соответствия между

строением макромолекулярной цепи и механическими (реологическими) свойствами материала. Основные параметры полимера – его средняя ММ, характеристики ММР и особенности химического строения цепи; показатели реологических свойств – вязкость (прежде всего наибольшая ньютоновская вязкость η_0), упругость (равновесный модуль упругости G_0 или обратная ему величина равновесной податливости I_e) и вязкоупругие свойства (частотные зависимости компонент динамического модуля – динамического модуля упругости $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$).

Большой объем ранних экспериментальных данных, касающихся перечисленных свойств различных полимеров был собран в монографиях [9, 165].

Естественно, что первой ступенью является анализ поведения монодисперсных полимеров, свойства которых рассматриваются как функции ММ. В этой области имеется огромная база экспериментального материала, который приводит к двум основным скейлиновым соотношениям – зависимостям ньютоновской вязкости и равновесного модуля упругости от ММ:

$$\eta_0 = K_1 M^{3.4} \quad (14)$$

$$G_0 = K_2 M^0 \quad (15)$$

Данные, относящиеся к вязкостным свойствам расплавов полимеров, были суммированы в обзорах [189, 190], на основании которых и было сформулировано соотношение (14) как универсальное для огромного количества различных полимеров. Первоначально такая форма зависимости $\eta_0(M)$ была предложена в работе [191] (и в работе [192]); она носит название уравнения Фокса–Флори.

Существенно также подчеркнуть, что коэффициент K_1 в формуле (14) не чисто эмпирическая величина, а может быть представлен в универсальной форме, где определяющим фактором является размер макромолекулярного клубка в предельно разбавленном растворе [190]. Тем самым еще раз подтверждается концепция сохранения гауссовых конформаций во всем диапазоне составов – от предельно разбавленного раствора до расплава гибкоцепного полимера. Интересно отметить, что короткие боковые ответвления не

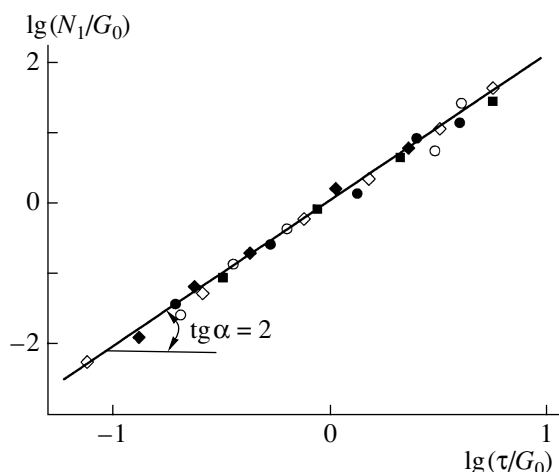


Рис. 6. Квадратичная зависимость первой разности нормальных напряжений от касательных напряжений при сдвиговом течении для растворов ПС в цетане. Разные точки отвечают разной концентрации раствора.

вливают на универсальный характер зависимости вязкости от ММ, что было экспериментально подтверждено для сополимеров ПЭ с α -олефинами при содержании последних до 27 мас. % [193]. Однако введение даже небольшого количества длинноцепочечных ответвлений сразу же вызывает отклонения от универсальной формы зависимости $\eta_0(M)$ [194].

Доказательство независимости модуля упругости (определяемого либо как плато на частотной зависимости динамического модуля [87, 195], либо по запасаемым упругим деформациям в линейной области [166, 196, 197]) от ММ было получено для гомологических рядов различных полимеров.

Соотношения (14) и (15) выполняются для линейных высокомолекулярных полимеров в широком интервале ММ и огромном диапазоне измерения вязкости расплава, иногда превышающем восемь десятичных порядков.

Реологические свойства монодисперсных полимеров в широком диапазоне параметров характеризуются тремя особенностями. Во-первых, они ведут себя практически как линейные вязкоупругие среды при различных видах напряженного состояния – сдвиге [87–90] и одноосном растяжении [73, 74, 198]. Во-вторых, нелинейность, наблюдаемая в области небольших скоростей сдвига, проявляется сугубо как геометрический

эффект, возникающий вследствие больших деформаций [199]. Поэтому зависимость первой разности нормальных напряжений N_1 от касательных напряжений τ остается квадратичной во всем диапазоне напряжений: $N_1 \propto \tau^2$. Характерная зависимость такого рода показана на рис. 6 для растворов ПС в широком диапазоне концентраций, причем при построении указанного рисунка исходные экспериментальные данные были нормированы по значению начального модуля упругости G . И, наконец, в-третьих, деформирование любого типа становится неустойчивым, приводя к возникновению разрывов – либо адгезионных (в форме перехода от сдвигового течения к скольжению), либо когезионных (разрушения сплошности потока или струи при растяжении) при достижении критического значения числа Вайссенберга $Wi \approx 0.5–1.0$. Этому условию для каждого полимергомологического ряда отвечает некоторое характерное значение напряжения τ^* (поскольку для монодисперсных полимеров, согласно формуле (15), $G_0 = \text{const}$).

В отличие от монодисперсных (модельных) образцов расплавы полидисперсных полимеров проявляют разнообразные и резко выраженные нелинейные свойства, и задача моделирования состоит именно в объяснении и количественном описании зависимостей нелинейных реологических свойств от ММР и строения макромолекулярной цепи. Так, в частности, была предложена концепция (впервые в работе [200], затем в [201], а в форме количественной модели – в работах [202, 203]), согласно которой сам факт неньютоновского течения объяснялся постепенным (по мере увеличения скорости деформации) переходом высокомолекулярных фракций в вынужденное высокоэластическое состояние, вследствие чего они теряли возможность необратимых перемещений. Граничное значение ММ, отвечающее такому переходу, зависит от скорости деформации и выражается как

$$M(\dot{\gamma}) = \left(\frac{\tau^*}{K_1 \dot{\gamma}} \right)^{1/\alpha}, \quad (16)$$

где K_1 и $\alpha = 3.4$ – те же константы, которые с помощью формулы (14) описывают зависимость $\eta_0(M)$ для монодисперсных полимеров, τ^* – характерное напряжение сдвига, отвечающее указан-

ному выше пределу устойчивости при деформировании монодисперсных полимеров.

В приведенной модели функциональная связь между кривой течения, зависимостью $\eta(\dot{\gamma})$ и функцией ММР $w(M)$ устанавливается следующим интегральным уравнением:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left\{ \int_0^{M(\dot{\gamma})} (K_1 M^\alpha)^{1/\alpha} w(M) dM + \left(\frac{\tau^*}{\dot{\gamma}} \right)^{1/\alpha} \int_{M(\dot{\gamma})}^{\infty} w(M) dM \right\}^\alpha \quad (17)$$

С увеличением скорости деформации $M(\dot{\gamma})$ уменьшается. Это способствует снижению вклада первого слагаемого и более слабому возрастанию интеграла во втором слагаемом. В итоге функция $\eta(\dot{\gamma})$ оказывается убывающей, что и объясняет эффект неньютоновского течения.

Уравнение (17) имеет весьма своеобразный вид, поскольку интегралы с переменными границами обычно не встречаются при анализе задач такого рода.

Сопоставление расчетных зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ с экспериментальными данными подтвердило хорошее количественное соответствие между ними [204–207], включая возможность решения с помощью уравнения (18) обратных задач – определение ММР по измеренной кривой течения.

Вопрос, однако, должен формулироваться в более полной постановке [208]: каким образом можно предсказать комплекс нелинейных реологических свойств полимера, если известно его ММР? Не менее важна и интересна обратная постановка задачи: если известны (измерены) некие реологические свойства вязкоупругой жидкости – каким образом можно рассчитать ММР и(или) иные структурные особенности макромолекулярной цепи?

В самом общем виде нелинейность реологических свойств расплавов полидисперсных полимеров может быть объяснена как следствие того, что их деформирование обычно происходит при высоких значениях числа Вайссенберга. Так, хорошо известно, что модуль упругости резко уменьшается при переходе от монодисперсных

полимеров к смесям (т.е. полидисперсным полимерам), причем решающую роль играет присутствие даже небольших количеств высокомолекулярной фракции [165, 209]. Если рассматривать такую смесь как аналог раствора, в котором высокомолекулярные компоненты диспергированы в низкомолекулярных фракциях, играющих роль своеобразного “растворителя”, то данный эффект вполне понятен. Но тогда, согласно определению (10), при сопоставимых напряжениях сдвига число Wi для полимеров с широким ММР всегда будет гораздо выше, чем для монодисперсных аналогов. Поэтому при течении такой вязкоупругой жидкости начинают доминировать эффекты, связанные с ее упругостью и большими деформациями. Отсюда следует и нелинейность реологических свойств полидисперсных полимеров.

Формально в общем виде связь между реологическими функциями, например кривой течения $\eta(\dot{\gamma})$, с одной стороны, и функцией ММР $w(M)$, с другой, устанавливается с помощью некоего функционала, или интегрального преобразования:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^{\infty} \Phi w(M) \quad (18)$$

Именно форма преобразования определяет решение как прямой, так и обратной задачи. Задача теории – установление вида этого функционала.

Конечно, вместо функции $\eta(\dot{\gamma})$ может использоваться и другая реологическая характеристика материала, например, частотные зависимости компонентов динамического модуля $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Выражением, устанавливающим связь между некоей функцией, представляющей реологические свойства среды $g(x)$, и ММР $w(M)$, является уравнение Фредгольма первого рода [210], записываемое как

$$g(x) = \int_0^{\infty} \psi(M, x) w(M) dM \quad (19)$$

Аргумент x имеет смысл частоты, времени, скорости деформации, амплитуды при гармонических колебаниях и т.д. (в зависимости от типа рассматриваемой реологической характеристики

материала). Входящая в уравнение (19) функция $\psi(M, x)$ заранее не определена. По своему смыслу она выражает правило суммирования вкладов различных компонентов полимера, в частности фракций с разной ММ, степенью разветвленности и т.п. От выбора формы функции $\psi(M, x)$ зависит конечный результат моделирования. Этот выбор может основываться как на чисто эмпирических соображениях, так и (что гораздо лучше и более плодотворно) на анализе молекулярных моделей. Как видно из уравнения (19), при его формулировке проведена факторизация, т.е. функции $w(M)$ и $\psi(M, x)$ разделены, что упрощает общую формулировку задачи.

Если под $g(x)$ понимать функцию релаксации (релаксационный модуль), то функция $\psi(M, x)$ имеет смысл релаксационного спектра $F(M, t)$, и, согласно оригинальной версии модели репаций, эти функции эквивалентны друг другу и выражаются следующим образом:

$$\psi(M, t) = F(M, t) = e^{-t/\tau(M)}, \quad (20)$$

где $\tau(M)$ – время релаксации мономолекулярной фракции, зависящее от ММ.

Однако, как оказалось, такая форма функции $\psi(M, x)$ не обеспечивала удовлетворительного согласия с экспериментальными данными. Поэтому было предложено обобщенное выражение для $\psi(M, x)$, названное моделью двойных репаций [211], согласно которой

$$\psi(M, t) = \sqrt{F(M, t)} \quad (21)$$

Предположение о форме функции $\psi(M, x)$ (21) позволило достичь гораздо лучшего согласия с экспериментальными данными относительно влияния ММР на вязкоупругие свойства полидисперсного полимера [211–213]. Было показано, что правило суммирования вкладов компонентов с разной ММ эквивалентно старому правилу суммирования при расчете наибольшей ньютоновской вязкости смеси η_{bl} как модели полидисперсного полимера [214]:

$$\eta_{bl}^{1/\alpha} = \sum_i w_i \eta_i^{1/\alpha} \quad (22)$$

(w_i – весовая доля фракции с вязкостью η_i).

Предложенное правило суммирования в сущности означает, что формула (14) остается справедливой для полидисперсных полимеров, если под ММ понимать средневесовое значение ММР – M_w . Это представление, по крайней мере в первом приближении, довольно близко к реальности. Однако возможны и более точные выражения для зависимости ньютоновской вязкости полидисперсного полимера от ММР, по-разному учитывающие вклад тех или иных частей ММР [165].

Тем не менее наилучшие результаты при сопоставлении экспериментальных и расчетных зависимостей получаются, если отказаться от конкретного значения показателя степени для функции $\psi(M, x)$ и представить связь между $\psi(M, x)$ и релаксационным спектром $F(M, t)$ как [215, 216]:

$$\psi(M, t) = [F(M, t)]^{1/(1+\gamma)}, \quad (23)$$

где константа γ заранее не определена. Она представляет собой эмпирический параметр, ограниченный условием $\gamma \geq 0$.

Такая формулировка эквивалентна следующему “правилу смешения” при вычислении релаксационного модуля [216, 217]:

$$G(t) = G_0 \left[\int_{M_e}^{\infty} F^{1/\beta}(M, t) \frac{w(M)}{M} dM \right]^{\beta} \quad (24)$$

Здесь фактор β отражает “правило смешения”, который в общем случае заранее не определен. Он несет тот же смысл, что и параметр γ в формуле (23). Как оказалось, этот параметр не является универсальной константой, а зависит от природы полимера; так, для смесей фракций ПДМС $\beta = 1.6$, а для смесей фракций ПС $\beta = 2.2$ [218]. Суммирование вклада фракций в формуле (25) распространяется на фракции с достаточно большой ММ: $M > M_e$, где величина M_e отвечает переходу в область высокомолекулярных фракций, способных образовывать зацепления.

Близкие по смыслу результаты были также получены в недавней работе [219], в которой была показана неудовлетворительность предсказаний модели двойных репаций для описания вязкоупругих свойств полидисперсных ПС. Было отмечено, что хорошего количественного согласия между экспериментом и теорией удавалось до-

стичь, если принять, что показатель степени α заметно возрастает с увеличением M_w , однако это фактически означает переход к эмпирическим соотношениям.

Использование соотношения (24) позволяет получить пару взаимных соотношений между спектром распределения времен релаксации $h[M(\tau)]$ и функцией ММР $w(M)$ [217, 218, 220]:

$$w(M) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\alpha}{G_0} \right)^{1/\beta} h(M) \left\{ \int_{M_e}^{\infty} \frac{h[M(\tau)]}{M} dM \right\}^{(1/\beta)-1} \quad (25)$$

и

$$\frac{h[M(\tau)]}{G_0} = \frac{\beta}{\alpha} w(M) \left[\int_{M_e}^{\infty} \frac{w(m)}{m} dm \right]^{\beta-1} \quad (26)$$

При этом связь между временем релаксации τ и ММ выражается формулой, эквивалентной (14), которая выполняется для монодисперсных фракций:

$$\tau = kM^\alpha \quad (27)$$

Здесь, как и в формуле (14), $\alpha = 3.4$, а k – эмпирическая постоянная.

Как уже отмечалось, вычисления в записанных выше формулах включают только вклады, связанные с зацеплениями высокомолекулярных фракций, так что при определении ММР (при решении обратной задачи нахождения ММР по измеренным вязкоупругим характеристикам материала) следует вычесть компоненту, ответственную за “раузовскую” составляющую релаксации [218]. Таким способом удастся достичь очень хорошего согласия между реальными и вычисленными из вязкоупругих характеристик полимера ММР, включая и сложную ситуацию бимодальных ММР (примеры можно найти в работе [218]).

Различные варианты установления соответствия между вязкоупругими характеристиками полимерной жидкости и ММР линейного полимера связаны с поисками наиболее рациональной формы ядра в интегральном уравнении (20). Хотя здесь кажется перспективным основываться на молекулярно-кинетических моделях, все же в настоящее время наиболее точные результаты получаются при использовании полуэмпирических

подходов, которые лишь до некоторой степени могут обосновываться известными молекулярными моделями [219, 220]. Развитие данного направления во многом связано с формализованными обобщениями таких моделей [221–223]. Поэтому, по-видимому, здесь еще предстоит искать обоснования тонких эффектов, которые приводят к различным “правилам смешения” для разных полимеров.

Основные молекулярные модели типа “трубки” изначально были направлены на выявление понимания динамики линейных макромолекулярных цепей. Между тем безусловный интерес представляют также разветвленные макромолекулы, которые ведут себя во многом по-иному, нежели линейные цепи. Например, для расплавов разветвленных макромолекул в отличие от линейных полимеров характерен эффект деформационного упрочнения как при одноосном [224–227], так и при двуосном (плоском) растяжении [228]. Поэтому оказалось необходимым модифицировать оригинальную модель репаций в трубке. Простейшим идеализированным вариантом такой разветвленной архитектуры была модель “Ром-Ром”, представляющая собой линейную цепь – хребет с двумя несвободными концами, которые являются центрами ветвлений [229]. Анализ медленной динамики центрального (линейного) участка макромолекулы с закрепленными концами позволил получить реологическое уравнение состояния, которое, по крайней мере качественно, описывает особенности поведения разветвленных макромолекул при сдвиговых течениях и растяжении.

Модель трубки также была распространена на звездообразные полимеры, что позволило количественно описать линейные динамические (вязкоупругие) свойства смесей таких полимеров с их неразветвленными аналогами [230]. Было отмечено, что динамика сильно разветвленных, в частности звездообразных полимеров, вряд ли сводится к простым представлениям модели трубки и в действительности требует “многомерного” анализа [231]. Так что в этой области имеется еще немало нерешенных задач.

Нанокompозиты с полимерной матрицей

Полимерная матрица, в которую включены твердые диспергированные частицы, представля-

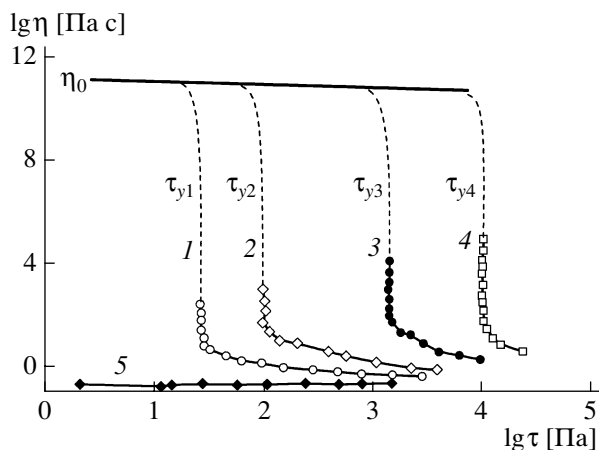


Рис. 7. Полные кривые течения суспензий технического углерода в полиизобутилене. $\phi = 2.5$ (1), 5 (2), 9 (3) и 13% (4); 5 – матрица.

ет собой суспензию, и такие системы часто рассматриваются, исходя из тех же представлений, которые приняты для суспензий коллоидных частиц. Если говорить о течении таких наполненных полимеров, то сразу же становится актуальным вопрос об эффективном (кажущемся) пристенном скольжении, как это обсуждалось выше. Однако в случае частиц наноразмеров данный эффект прямыми методами выявить невозможно, поскольку пространственное разрешение оптических методов не превышает 10–20 мкм [232]. Однако результаты реологических измерений дают довольно определенную информацию о наличии пристенного слоя с измененными характеристиками по сравнению с объемом.

Более существенное и общее значение имеет эффект структурообразования дисперсной фазы, чем, собственно, и интересен переход в область наноразмеров. Он зависит от концентрации, размера частиц и их взаимодействия между собой. Очевидно, что чем меньше размер частиц, тем при меньшей концентрации достигается эффект перколяции, что важно при переходе к наноразмерам.

В технологии и реологии полимерных материалов применение частиц наноразмеров известно очень давно, поскольку именно в этом диапазоне лежат размеры элементарных частиц высокодисперсного технического углерода (сажи), который эффективно служит в качестве незаменимого компонента многих резиновых смесей. Другой пример давнего применения частиц наноразмеров

– вспененный кремнезем (“аэросил”), также активно используемый как активный наполнитель в технологии полимерных материалов.

С точки зрения реологии этих систем основной эффект структурообразования выражается в переходе от вязкой жидкости к вязкопластичной среде с четко выраженным пределом текучести τ_y . Пример таких полных кривых течения показан на рис. 7. Как видно, введение высокодисперсного наполнителя приводит к резкому увеличению предела текучести (слева направо) и не столь заметному возрастанию эффективной вязкости в области неньютоновского течения при $\tau > \tau_y$, поскольку содержание диспергированной фазы в матрице невелико (нижняя часть рисунка). Однако в области $\tau < \tau_y$ можно обнаружить пластическое течение с эффективной вязкостью порядка 10^{11} Па·с – практически с вязкостью стекла, которая не зависит от содержания дисперсной фазы. Поэтому можно полагать, что сопротивление деформированию в данной области обусловлено смещениями не в матрице, а между взаимодействующими частицами дисперсной фазы. Таким образом, в области напряжений, меньших предела текучести $\tau < \tau_y$, пластическое течение оказывается возможным, но его механизм и закономерности совершенно иные, нежели в области $\tau > \tau_y$, где происходит обычный для жидкостей перенос количества движения [233].

В этом отношении реологические свойства композиций с полимерной матрицей практически ничем (кроме вязкоупругости, присущей полимерам) не отличаются от поведения коагуляционных структур с высокодисперсным наполнителем [234] или пластичных смазок [235] и даже суспензии ледяной крошки [236]. Во всех случаях при весьма небольших концентрациях высокодисперсных частиц возникает структура, обладающая определенной прочностью (которая характеризуется величиной τ_y). С увеличением концентрации наполнителя ϕ прочность структуры довольно резко возрастает, что иллюстрирует рис. 8. Существенно, что прочность образующейся структуры не зависит от реологических свойств матрицы, в частности от ММ полимерного связующего, а определяется только характеристиками диспергированных твердых частиц. Именно поэтому важен размерный фактор и переход к наночастицам наполнителя.

Как общее правило, зависимость предела текучести (прочности структуры) от концентрации наполнителя аппроксимируют либо экспоненциальным законом (как на рис. 8), либо степенной формулой с показателем, равным ~ 3 . Однако с точки зрения физики явления это не совсем верно, поскольку сама структура возникает при некоторой минимальной концентрации наполнителя ϕ_0 , так что корректнее рассматривать величину τ_y как функцию не концентрации, а разности $(\phi - \phi_0)$.

Переход от неньютоновских кривых течения с четко выраженным плато в области низких напряжений (наибольшей ньютоновской вязкостью) к вязкопластичному поведению нанокомпозитов с полимерной матрицей происходит при низких концентрациях наполнителя [237–240].

Появление предела текучести при введении наночастиц в полимерную матрицу – не единственное следствие образования жесткой структуры. В указанных системах как температурная, так и частотная зависимости модуля упругости (в линейной области при сохранении структуры материала) практически отсутствуют, что указывает на твердообразное поведение этих материалов [239–244]. Такое поведение вполне типично для любых систем (в частности, даже для эмульсий низкомолекулярных компонентов [245]), в которых образуется трехмерная структура.

Изучение реологических свойств полимерных композитов, содержащих наноразмерные наполнители, в последнее время особенно привлекает внимание исследователей, поскольку здесь видится возможность улучшения эксплуатационных свойств технических материалов, а их формирование в изделия требует анализа реологических свойств наполненных расплавов. Исследования такого рода проводили на наполненных ПА [238, 246, 247], ПП [240, 241, 248], ПЭ [249, 250].

При создании и эффективном применении нанокомпозитов с полимерной матрицей практически не решенной проблемой остается разработка технологически удобного и экономически приемлемого для производства крупнотоннажных материалов способа приготовления таких композиций.

К числу наиболее интересных и важных в практическом отношении свойств нанокомпозитов

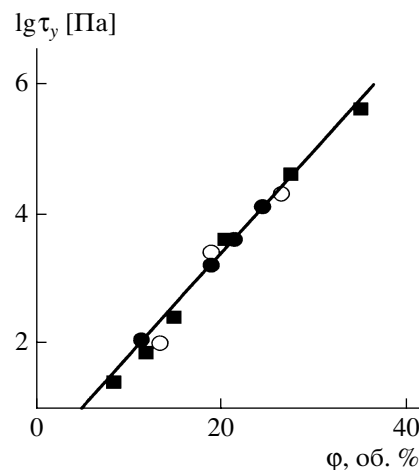


Рис. 8. Зависимость предела текучести от объемного содержания диспергированных частиц. Разные точки отвечают разным полимерным матрицам, в то время как был использован один и тот же наполнитель (по работе [233]).

тов с полимерной матрицей относится способность наполнителя к быстрому структурообразованию с соответствующим изменением реологических свойств материала. Именно способность наночастиц (в частности, слоистых структур типа монтмориллонитов) к структурообразованию, даже при их содержании, не превышающем нескольких процентов, является основой технологической значимости композиций на их основе [251].

Образование и разрушение структуры происходит под действием деформирования и при отдыхе во времени. Следовательно, для таких систем присуще тиксотропное поведение [243, 251–256]. Чрезвычайно эффектно это явление реализуется как упрочнение структуры при больших скоростях деформации, причем характерные времена структурообразования и распада структуры составляют микросекунды [257]. Техническая реализация этого эффекта привела к созданию так называемой “жидкой брони” – защитного покрытия, по своим характеристикам превосходящего известные материалы подобного типа. Для получения наночастиц были использованы либо CaCO_3 , SiO_2 (N. Wagner и E. Wetzel, The Nanotechnology and Trade Show, Бостон, США, май 2006 г.), либо дисульфиды вольфрама или титана, приготовленные в форме фуллеренов (“NanoMaterials, Ltd.”, Израиль).

Моделирование реологического поведения нанокompозитов в первом приближении эквивалентно анализу свойств суспензий [258]. Однако следует учесть, что наночастицы часто имеют плоскостную форму и склонны к агрегации, поэтому динамика таких систем требует отдельного анализа [259]. Кроме того, существенно, что в шкале наноразмеров нельзя пренебречь броуновским движением, которое также должно быть включено в рассмотрение динамики композита [260]. Еще одним фактором, учитываемым при рассмотрении реологии нанокompозитов, является поверхностное натяжение и сжимаемость, если речь идет о пористых системах с размерами пор, лежащими в нанодиапазоне [261].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Специфика реологических свойств полимерных материалов потребовала создания гаммы приборов, основной отличительной особенностью которых была возможность варьирования параметров (как задаваемых, так и измеряемых) в очень широком диапазоне значений, зачастую перекрывающем шесть–восемь десятичных порядков по скорости деформации или частоте колебаний. Это необходимо для измерения вязкости в диапазоне от нескольких мПа с до 10^9 – 10^{10} Па с и модуля упругости от 0.1 до 10^9 Па [26]. При этом важным обстоятельством была необходимость выполнения измерений в различных геометрических и(или) временных режимах течения. Не говоря уже о базовых вариантах простого сдвига и продольного (одноосного) растяжения, необходимо проводить измерения при сложных режимах деформирования (нагружения) – измерять напряжения при ступенчатом изменении деформации и релаксации, при многоосном растяжении, при различных амплитудах гармонических колебаний, при наложении малоамплитудных колебаний на течение и т.д. Удобным также является возможность сканирующих измерений при монотонном (или ступенчатом) изменении частоты, скорости деформации, напряжения или температуры. За последние 15–20 лет все эти возможности были реализованы не только в уникальных лабораторных установках (как это было раньше), но и в серийных приборах, выпускаемых несколькими ведущими приборостроительными фирмами мира [26].

Современный этап развития экспериментальной техники характеризуется стремлением сочетать собственно реологические (механические) измерения с желанием напрямую “увидеть”, что происходит в материале при деформировании. Поэтому получили развитие гибридные методы, основанные на сочетании собственно реологических измерений с техникой оптических наблюдений, выполняемых различными способами, при течении полимерных жидкостей. Традиционным и не новым здесь является измерение ДЛП в потоке [262–265], что позволяет эффективно исследовать характер распределения локальных напряжений в зависимости от геометрии течения (среди многих, в качестве примера выделим работу [266]).

Большой интерес представляет визуализация потока с помощью введения в полимерную жидкость трейсеров различного вида [267], причем особенно эффективным оказалось использование для этого скоростной микрокиносъемки, что позволяет наблюдать за деформацией единичных объектов в потоке [268–271]. Оптические методы дают возможность непосредственно наблюдать весьма тонкие эффекты автоколебательного (периодического) образования и разрушения структуры при сдвиговом течении [272].

В последнее время весьма популярным стало измерение локальной скорости в потоке, для чего используют методы, основанные на доплер-эффекте [273–275], интерференции и рассеяния света [275, 276] и даже ЯМР [277–282], хотя последний метод применяют преимущественно для исследования течения суспензий и коллоидных систем.

Отдельную область в реологии составляют исследования электро- и магнито-реологических жидкостей, но эти измерения в меньшей мере относятся к полимерам, нежели к суспензиям в низкомолекулярной среде.

Тонкие задачи, которые ставят для своей проверки физические теории, зачастую требуют создания уникальных экспериментальных установок, что и реализуется в ряде ведущих лабораторий мира. В то же время отнюдь не потеряла актуальности задача всестороннего стандартного описания реологических свойств новых материалов, которые предлагаются производителями полимеров. Даже простые общепринятые измере-

ния, такие как кривые течения, измерение продольной вязкости, определение вязкоупругих свойств образцов, позволяют очень многое сказать (как это обсуждалось выше) о строении и потребительских свойствах полимерных материалов.

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Измерения реологических свойств, как часть определения механических параметров материала, тесно взаимосвязаны с физикой твердого тела и могут рассматриваться как экспериментальная проверка развиваемых теорий. За этим стоит, с одной стороны, проблема понимания строения полимера, а с другой, задача оптимизации состава и структуры материала для его инженерного или бытового применения. В определяющей степени это чисто научная задача, хотя и имеющая прикладные аспекты.

Собственно технические приложения реологии связаны в основном с двумя направлениями: расчетом технологического оборудования и унификацией методов испытаний для оценки материала. Оба направления основываются на обсуждавшихся выше механических и структурных моделях поведения полимерных жидкостей.

Что касается расчетов технологического оборудования, то сегодня это прежде всего вычислительная проблема, которая вполне успешно решается путем адекватного выбора реологического уравнения состояния, измерений параметров модели и использования мощной современной вычислительной техники. Применительно к крупнотоннажным полимерным материалам задача упрощается в связи с тем, что имеется довольно много данных, описывающих их свойства. Для новых материалов, в частности биоразлагаемых полимеров и смесей на их основе, необходимость создания которых диктуется экологией, скорее всего, окажется необходимым выполнение систематических исследований их реологических свойств. Здесь, однако, существенно, что довольно большой комплекс реологических параметров можно найти, основываясь на ограниченном объеме измерений и используя некоторые общие реологические закономерности и аналогии [26].

В настоящее время рядом университетов и фирм предлагаются программные пакеты, позволяющие достаточно просто проводить соответствующие расчеты, например: "Flow 2000" (Compuplast International, Paderborn University, Germany), "Polyflow" (Louvain-la-Neuve University, Belgium), "FIDAP Package" (Fluid Dynamics International Inc., Evanston, IL, USA) и другие. Такие расчеты необходимы, например, при проектировании профилирующих головок экструдеров, расчете технических параметров различного перерабатывающего оборудования, определении усадки, расчете остаточных напряжений. Последнее, кстати, остается наименее разработанной областью моделирования, несмотря на ее важность как метода оценки качества получаемых изделий.

Унификация и стандартизация показателей свойств довольно широко распространены в промышленности полимерных материалов. Существуют десятки стандартизованных (как по ISO, так и по ГОСТ, ASTM, DIN и стандартам других стран) методик оценки свойств полимеров, связанных с измерениями показателей, которые определяются реологическими свойствами материала. Стандартизация материалов – весьма консервативная область, поскольку она должна основываться на многолетних очень скрупулезных исследованиях реальных (а не модельных) материалов и выборе адекватной, но в то же время не слишком сложной экспериментальной техники. Поэтому особого прогресса в данной области нет, за исключением предложений, касающихся автоматизации техники измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ состояния научных и прикладных исследований в области реологии полимеров показывает, что в настоящее время существует глубокое и достаточно полное теоретическое обоснование выбора возможных классов реологических уравнений состояния, рассматриваемых в рамках общих принципов механики сплошных сред. При этом основную проблему составляло корректное сочетание описания наложения больших упругих деформаций на необратимое течение вязкоупругой среды. Общие принципы и физические ограничения дают основания для непротиворечивой постановки граничных задач при анализе динамики полимерных жидкостей. Однако возможные уравнения состояния носят чрезмерно общий и

избыточный характер, что требует большого объема исходных экспериментальных данных, получаемых в различных геометрических и временных режимах деформирования, для характеристики конкретного материала. Это важно с теоретической точки зрения, но нецелесообразно в практическом отношении. В то же время известны более простые модели, для которых достаточно знания базовых реологических характеристик материала, таких как кривая течения, линейные вязкоупругие свойства и форма упругого потенциала для больших обратимых деформаций.

Во многих случаях для расплавов и концентрированных растворов полимеров привлекательным является использование непрерывного универсального релаксационного спектра степенного типа с ограничением по максимальному времени релаксации. Этим обеспечивается однозначность характеристики свойств материала на основе использования малого числа констант. Для представления больших упругих деформаций адекватные результаты дает применение упругого потенциала степенного типа.

Если речь идет о крупнотоннажных полимерах, то они достаточно полно исследованы с точки зрения характеристики их реологических свойств, что упрощает прикладные расчеты. Однако применительно к новым материалам такие расчеты требуют большого объема экспериментальных исследований. Тем не менее теоретически установленные соответствия между различными реологическими параметрами позволяют ограничиться разумным объемом измерений для оценки свойств такого материала.

При постановке граничных задач самостоятельную проблему составляет анализ устойчивости решений и возможность структурообразования при течении, а также корректная оценка граничных условий. Существует верхняя граница по скорости (напряжению) сдвига, определяемая соотношением вязкости и упругих свойств полимерных жидкостей. Превышение этого предела приводит к неустойчивости сдвигового течения с переходом к скольжению и(или) возникновению когезионных разрывов в полимерной жидкости. Деформирование также может приводить к нарушению фазовой устойчивости при течении многокомпонентных систем. Проблема граничных

условий особенно важна для высоконаполненных композиций. В данном случае вполне вероятным становится несоблюдение стандартного граничного условия – нулевой скорости на неподвижной стенке из-за возникновения эффективного пристенного скольжения.

Существующие современные вычислительные возможности и разработанное программное обеспечение в целом дают основания позитивно оценивать состояние дел в этой области, что важно для решения прикладных задач применительно к технологии переработки полимеров. Однако вопросы, связанные с устойчивостью и корректным описанием граничных условий, в стандартных программах обычно не учитываются. Также дискуссионным является применение собственно реологических методов к высокоскоростным технологическим процессам типа заполнения литьевых форм, где течение в прямом значении этого термина отсутствует.

Одна из центральных задач реологии полимеров – установление соответствия между химическим строением макромолекул, составом композиционного материала, с одной стороны, и его реологическими свойствами, с другой. Она решается с использованием различных молекулярных моделей. Известные модели количественно верно передают особенности свойств монодисперсных модельных образцов. Для полидисперсных полимеров связь между молекулярными параметрами и результатами реологических измерений устанавливается в виде интегральных уравнений, решение которых приводит к некорректным обратным задачам. Известные подходы позволяют успешно рассматривать относительно простые задачи, как установление соответствия между унимодальными ММР и основными реологическими свойствами полимера. Однако более сложные задачи, например оценка разветвленности, решаются все же полумэмпирическими методами.

Реология полимеров немыслима без надежной приборной базы. Современные приборостроительные фирмы выпускают высококачественные (хотя и дорогостоящие) инструменты для измерения основных реологических характеристик полимерных материалов (кривых течения, динамических функций и т.п.) в очень широком диапазоне параметров. Основные сегодняшние тенденции в этой области ориентированы на со-

четание собственно реологических измерений с прямыми локализованными наблюдениями за течением полимерной жидкости, что позволяет наблюдать нетрадиционные структурные эффекты. При этом используют различные физические принципы и методы, например, ДЛП в потоке, Допплер-велоиметрию, ЯМР.

Самостоятельную задачу составляет изучение реологии наполненных полимерных систем, которая в последнее время приобретает особую значимость в связи с созданием нанокмполитов с полимерными связующими.

Прикладные аспекты реологии связаны с решением краевых задач в области технологии полимерных материалов, а также стандартизацией технических (и бытовых) свойств полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maxwell J.K.* // *Phil. Trans. Roy. Soc. London.* 1867. V. 157. P. 49.
2. *Poisson S.D.* // *J. Ecole Polytechnique.* 1831. V. 13.
3. *Tompson W. (Lord Kelvin)* // *Proc. Roy. Soc.* 1865. V. 14. P. 289.
4. *Weber W.* // *Ann. Phys. Chem.* 1841. V. 54. P. 1.
5. *Kohlrausch F.W.* // *Pogg. Ann. Physik.* 1863. V. 119. P. 337.
6. *Александров А.П., Кобеко П.П., Кувшинский Е.В.* // *Журн. техн. физики.* 1936. Т. 6. С. 1311.
7. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С.* // *Журн. техн. физики.* 1939. Т. 9. С. 1249.
8. *Leaderman H.* // *Elastic and Creep Properties of Filamentous Materials and Other High Polymer.* Textile Found. Washington, USA, 1943.
9. *Ferry J.D.* *Viscoelastic Properties of Polymers.* New York: Wiley, 1980.
10. *Guth E., Mark H.* // *Monatsch.* 1934. V. 65. P. 93.
11. *Guth E., James H.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 1941. V. 33. P. 624.
12. *Philippoff W.* // *Viscosität der Kolloide.* Leipzig: Steinkopff, 1942.
13. *Weissenberg K.* // *Nature.* 1947. V. 159. P. 311.
14. *Ostwald W.* // *Kolloid. Z.* 1925. V. 36. P. 99.
15. *Hencky H.* // *Ann. Physik.* 1929. V. 2. P. 617.
16. *Murnagan F.D.* // *Am. J. Math.* 1937. V. 59. P. 235.
17. *Tanner R.I., Walters K.* *Rheology: An Historical Perspective.* Amsterdam: Elsevier, 1998.
18. *Oldroyd J.G.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1950. V. 200. P. 523.
19. *Oldroyd J.G.* // *Proc. Roy. Soc. A.* 1958. V. 245. P. 278.
20. *Coleman B.D., Noll W.* // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1959. V. 3. P. 289.
21. *Coleman B.D., Noll W.* // *Rev. Mod. Phys.* 1961. V. 33. P. 239.
22. *Truesdell C.J.* // *Rat. Mech. Anal.* 1952. V. 1. P. 125.
23. *Truesdell C., Noll W.* // *Handbuch der Physik / Ed. by S. Flugge.* Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1965. III/3.
24. *Седов Л.И.* *Механика сплошной среды.* М.: Наука, 1970.
25. *Larson R.G.* *Structure and Rheology of Complex Fluids.* New York: Oxford Press, 1999.
26. *Малкин А.Я., Исаев А.* *Реология. Концепции, методы, приложения.* СПб: Профессия, 2007.
27. *Kaye A.* // *College of Aeronautics.* Cranfield, 1962. Note 134.
28. *Bernstein B., Kearsley A.E., Zapas L.J.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1963. V. 7. P. 391.
29. *Wagner H.M.* // *Rheol. Acta.* 1976. V. 15. P. 136.
30. *Wagner H.M.* // *Rheol. Acta.* 1979. V. 18. P. 33.
31. *Wagner H.M., Demarmels A.* // *J. Rheol.* 1990. V. 34. P. 943.
32. *Papanastasiou A.C., Scriven L.E., Macosko C.W.* // *J. Rheol.* 1983. V. 27. P. 387.
33. *Booij H.C., Palmen J.H.M.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1987. V. 23. P. 189.
34. *Леонов А.В., Виноградов Г.В.* // *Докл. АН СССР.* 1964. Т. 155. С. 406.
35. *Малкин А.Я.* // *Успехи реологии полимеров / Под ред. Г.В. Виноградова.* М.: Химия, 1970. С. 171.
36. *Wagner M.H., Schaeffer J.* // *J. Rheol.* 1993. V. 37. P. 641.
37. *Leonov A.I.* // *Rheol. Acta.* 1976. V. 15. P. 85.
38. *Kaye A.* // *Rheol. Acta.* 1992. V. 31. P. 3.
39. *Blatz P.J., Sharda S.G., Tschoegl N.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1974. V. 18. P. 145.
40. *Malkin A.Ya., Sabsai O.Yu., Beghishev V.P.* // *Int. J. Polym. Mater.* 1981. V. 9. P. 1.
41. *Leonov A.I., Prokunin A.N.* // *Nonlinear Phenomena in Flows of Viscoelastic Polymer Fluids.* London: Chapman and Hall, 1994.
42. *Honerkamp J.* // *Rheol. Acta.* 1989. V. 28. P. 363.
43. *Malkin A.Ya.* // *Rheol. Acta.* 1990. V. 29. P. 512.
44. *Elster C., Honerhampf J.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 310.

45. Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 9. С. 1598.
46. Kashta J., Swarzl R.R. // Rheol. Acta. 1994. V. 33. P. 517.
47. Emri I., Tschoegl N. // Rheol. Acta. 1997. V. 36. P. 303.
48. Winter H.H. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1997. V. 68. P. 225.
49. Lin Y. // Rheol. Acta. 1999. V. 38. P. 357.
50. Malkin A.Ya., Kuznetsov V.V. // Rheol. Acta. 2000. V. 39. P. 379.
51. Malkin A.Ya., Masalova I. // Rheol. Acta. 2001. V. 40. P. 261.
52. Baumgaertel M., Strausberger A., Winter H.H. // Rheol. Acta. 1990. V. 29. P. 400.
53. Jackson J., DeRosa M., Winter H.H. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2426.
54. Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 49.
55. Malkin A.Ya. // Int. J. Appl. Mech. Eng. 2006. V. 11. P. 23.
56. Baumgaertel M., De Rosa M.E., Machado J., Masse M., Winter H.H. // Rheol. Acta. 1992. V. 31. P. 75.
57. Majesté J.C., Carrot C., Stanescu P. // Rheol. Acta. 2003. V. 42. P. 432.
58. Islam M.T., Sanchez-Reyes J., Archer L.A. // Rheol. Acta. 2003. V. 42. P. 191.
59. Малкин А.Я., Васильева Н.В., Белоусова Т.А., Куличихин В.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 200.
60. Ericksen J.L. // Kolloid. Z. 1960. B. 173. S. 117.
61. Leslie F.M. // Arch. Ration. Mech. Anal. 1968. V. 28. P. 265.
62. Volkov V.S., Kulichikhin V.G. // J. Rheol. 2007. V. 46. P. 1131.
63. Yu W., Wu Y., Yu R., Zhou Ch. // Rheol. Acta. 2005. V. 45. P. 105.
64. Klein D.H., Leal L.G., Garcia-Cervera C.J., Ceniceros H.D. // J. Rheol. 2008. V. 53. P. 837.
65. Iddir H., Venerus D.C., Schreiber J.D. // Am. Inst. Chem. Eng. J. 2000. V. 46. P. 610.
66. Dai S.C., Tanner R.I. // Rheol. Acta. 2006. V. 45. P. 228.
67. Ionescu T.C., Edwards B.J., Keffer D.J., Mavrantzas V.G. // J. Rheol. 2008. V. 52. P. 105.
68. Kwon Y., Leonov A.I. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1995. V. 58. P. 25.
69. Simhambhalta M., Leonov A.I. // Rheol. Acta. 1995. V. 34. P. 1435.
70. Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1241.
71. Малкин А.Я., Леонов А.И. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. С. 380.
72. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Leonov A.I. // Kolloid. Z. 1963. B. 191. S. 25.
73. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Volosetich V.V. // Appl. Polym. Symp. 1975. № 27. P. 47.
74. Malkin A.Ya., Petri C.J.S. // J. Rheol. 1997. V. 41. P. 1.
75. Denn M.M. // Ann. Rev. Fluid Mech. 2001. V. 33. P. 265.
76. Mooney M. // J. Rheol. 1931. V. 2. P. 210.
77. Ramamurthy A.V. // J. Rheol. 1986. V. 30. № 2. P. 337.
78. Hatzikiriakos S.G., Dealy J.M. // J. Rheol. 1991. V. 35. P. 497.
79. Hatzikiriakos S.G., Dealy J.M. // J. Rheol. 1992. V. 36. P. 703.
80. Malkin A.Ya., Baranov A.V., Vickulenkova N.E. // Rheol. Acta. 1993. V. 32. № 2. P. 150.
81. Munstedt H., Schmidt M., Wassner E. // J. Rheol. 2000. V. 44. P. 413.
82. Raynaud J.S., Moucheront P., Bodz J.C., Bertrand F., Guilbaud J.P., Cossot P. // J. Rheol. 2002. V. 46. P. 709.
83. Salmon J.-B., Becu L., Manneville S., Colin A. // Eur. Phys. J. E. 2003. V. 10. P. 209.
84. Meeker S.P., Bonnecaze R.T., Cloitre M. // J. Rheol. 2004. V. 48. P. 1295.
85. Schubert S., Münstedt H. // Rheol. Acta. 2008. V. 47. P. 111.
86. Awati K., Park Y., Weisser E., Mackay M.E. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2000. V. 89. P. 117.
87. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борисенкова Е.К., Ярлыкков Б.В., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганова В.Г., Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425.
88. Winogradow G.W., Malkin A.Ja., Jarlykow B.W., Borisenkova E.K., Blinova N.K. // Plaste und Kautschuk. 1972. B. 19. S. 907.
89. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovski Yu.G., Borisenkova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V. // J. Polym. Sci. A-2. 1972. V. 10. P. 1061.
90. Vinogradov G.V. // Pure Appl. Chem., Macromol. Chem. 1974. V. 39. P. 115.
91. Hatzikiriakos S.G., Kazatchkov S.G. // J. Rheol. 1997. V. 41. P. 1249.
92. Kalyon D.M., Gevgilli H. // J. Rheol. 2003. V. 47. P. 683.

93. *Laun H.M.* // *Rheol. Acta.* 1082. V. 21. P. 464.
94. *Kalika D.S., Denn M.M.* // *J. Rheol.* 1987. V. 31. P. 815.
95. *Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Тур Д.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. V. 40. № 11. С. 1809.
96. *Rutgers R., Mackley M.R.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 1319.
97. *Miller T., Rothstein J.P.* // *Rheol. Acta.* 2004. V. 44. P. 160.
98. *Малкин А.Я., Ярлыков Б.В.* // *Механика полимеров.* 1978. № 5. С. 930.
99. *Aral B.K., Kalyon D.M.* // *J. Rheol.* 1994. V. 38. P. 957.
100. *Schallamach A.* // *Wear.* 1963. V. 6. P. 375.
101. *Yilmazer U., Kalyon D.M.* // *J. Rheol.* 1989. V. 33. P. 1197.
102. *Kalyon D.M., Gokturk H., Yaras P., Aral D.* // *SPE Techn. Papers.* 1995. V. 41. P. 1130.
103. *Kalyon D.M., Yaras P., Aral B., Yilmazer U.* // *J. Rheol.* 1993. V. 37. P. 35.
104. *Karnis A., Goldsmith H.L., Mason S.G.* // *Canad. J. Chem. Eng.* 1966. V. 44. P. 181.
105. *Kok P.J.A.H., Kazaryan S.G., Lawrence C.J., Briskoe B.J.* // *J. Rheol.* 2002. V. 46. P. 481.
106. *Schach R., Creton C.* // *J. Rheol.* 2008. V. 52. P. 749.
107. *Ghanta V.G., Riise B.L., Denn M.M.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. P. 435.
108. *Larrazabal H.J., Htymak A.N., Vlachopoulos J.* // *Rheol. Acta.* 2006. V. 45. P. 705.
109. *El Kissi N., Legér L., Piau J.-M., Mezghani A.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1994. V. 52. P. 259.
110. *Андреянова Г.П., Каргин В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1971. Т. 13. № 7. С. 1564.
111. *Wang J., Kontopoulou M., Ye Zh., Subramanian R., Zhu Sh.* // *J. Rheol.* 2008. V. 52. P. 243.
112. *Yang X., Wang S.-Q., Halasa A., Ishida H.* // *Rheol. Acta.* 1998. V. 37. № 5. P. 415.
113. *Tapadia P., Wang S.-Q.* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 198 301.
114. *Tapadia P., Wang S.-Q.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 9083.
115. *Tapadia P., Wang S.-Q.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 016001.
116. *McLeish T.C.B., Ball R.C.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1986. V. 24. P. 1735.
117. *Cates M.E., McLeish T.C.B., Marrucci G.* // *Europhys. Lett.* 1993. V. 21. P. 451.
118. *Vinogradov G.V., Protasov V.P., Dreval V.E.* // *Rheol. Acta.* 1984. V. 23. P. 46.
119. *Pérez-Trejo L., Pérez-González J., de Vargas L., Moreno E.* // *Wear.* 2004. V. 257. P. 329.
120. *Pérez-González J.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 571.
121. *Legér L., Paphael B., Hervet H.* // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 138. P. 185.
122. *Joshi Y.N., Lele A.K., Mashelkar A.K.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2000. V. 89. № 3. P. 303.
123. *Wise G.M., Denn M.M., Bell A.T.* // *Am. Inst. Chem. Eng J.* 1998. V. 44. P. 701.
124. *Wise G.M., Denn M.M., Bell A.T., Mays J.W., Hong K., Iatrou H.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 549.
125. *Hill D.F.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 581.
126. *Piau J.-M., El Kissi N., Toussaint F., Mezghani A.* // *Rheol. Acta.* 1995. V. 34. P. 40.
127. *Wang S.-Q., Drda P.P.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. P. 2627.
128. *McKinley G.H., Byars R.A., Brown R.A., Armstrong R.C.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1991. V. 40. P. 201.
129. *Куличихин В.Г., Плотникова Е.П., Терешин А.К., Субботин А.В., Цамалашвили Л.А.* // *Высокомолек. соед. С.* 2000. Т. 42. № 12. С. 2235.
130. *Kulichikhin V., Plotnikova E., Subbotin A., Plate N.* // *Rheol. Acta.* 2001. V. 40. P. 49.
131. *Herle H., Fischer P., Windhab E.J.* // *Langmuir.* 2005. V. 21. P. 9051.
132. *Wilson H.J., Fielding S.M.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2006. V. 138. P. 181.
133. *Fielding S.M., Olmsted H. D.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 104502.
134. *Manneville S.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 301.
135. *Dhont J.K.G., Briels W.J.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 257.
136. *Malkin A.Ya.* // *Polym. Eng. Sci.* 1980. V. 20. P. 1035.
137. *Malkin A.Ya., Zhirkov P.V.* // *Adv. Polym. Sci.* 1990. V. 95. P. 111.
138. *Малкин А.Я., Бегушев В.П.* *Химическое формирование полимеров.* М.: Химия, 1991.
139. *Silberberg A., Kuhn W.* // *Nature.* 1952. V. 170. P. 450.
140. *Elliasaf F., Silberberg A., Katchalsky A.* // *Nature.* 1955. V. 176. P. 1119.
141. *Френкель С.Я., Агранова С.А., Алдошин В.Г., Баранов В.Г., Коржавин Л.Н., Панов Ю.Н., Самсонова Т.И.* // *Укр. хим. журн.* 1967. Т. 12. С. 282.

142. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Chalykh A.E. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1373.
143. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 68. P. 301.
144. Голова Л.К., Макаров И.С., Плотникова Е.П., Шамбилова Г.Ш., Терешин А.К., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2009. № 3.
145. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 701.
146. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 141.
147. Acierno S., Palomba B., Winter H.H., Grizzuti N. // Rheol. Acta. 2003. V. 42. P. 242.
148. Devaux N., Monasse B., Haudin J.-M., Moldenaers P., Vermant J. // Rheol. Acta. 2004. V. 43. P. 210.
149. Hadinata Ch., Gabriel C., Ruellmann M., Kao N., Laun H.M. // Rheol. Acta. 2006. V. 45. P. 539.
150. Larson R.G. // Rheol. Acta. 1992. V. 31. P. 497.
151. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
152. Вишивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 261.
153. Вишивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1051.
154. Wolf B.F. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 615.
155. Rangel-Nafaile C., Metzner A.B., Wissbrun K.F. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1187.
156. Van Meerveld J., Peters G.W.M., Hutter M. // Rheol. Acta. 2004. V. 44. P. 119.
157. Janeschitz-Kriegl H., Ratajski E., Stadbauer M. // Rheol. Acta. 2003. V. 42. P. 355.
158. Hadinata Ch., Boos D., Gabriel K., Wassner E., Rüllmann M., Kao N., Laun M. // J. Rheol. 2007. V. 51. P. 195.
159. Kohler W.H., McHugh A.J. // J. Rheol. 2007. V. 51. P. 721.
160. Shin D.M., Lee J.S., Wook H., Hyun J.C. // J. Rheol. 2007. V. 51. P. 393.
161. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. С. 239.
162. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1272.
163. Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: МГУ, 1985.
164. Larson R.G. // J. Rheol. 2005. V. 49. P. 1.
165. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
166. Flory P. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 303.
167. Cotton J.P., Decker D., Benoit H., Farnoux B., Higgins J., Jannink G., Ober R., Picot C., des Cloizeaux J. // Macromolecules. 1974. V. 7. P. 863.
168. Dreval' V.E., Malkin A.Ya., Botvinnik G.O. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. P. 1055.
169. Malkin A.Ya. // Rheol. Acta. 1973. V. 12. P. 486.
170. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
171. Шубаев В.П. // Соросовский образоват. журн. 1997. № 6. С. 40.
172. Bueche F. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 599.
173. Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci. 1974. V. 16. P. 1.
174. Doi M., Edwards S.F. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1973. V. 74. P. 1789.
175. Doi M., Edwards S.F. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1973. V. 74. P. 1818.
176. Де Жен П.-Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
177. Дои М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1988.
178. Marrucci J. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1996. V. 62. P. 279.
179. Mead D.W., Larson R.G., Doi M. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 7895.
180. Hu Y.Th., Willen L., Philips A., Lips A. // J. Rheol. 2007. V. 51. P. 275.
181. Ianniruberto G., Marucci G. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1996. V. 65. P. 241.
182. Mead D.W., Larson R.G., Doi M. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 7895.
183. McLeish T.C.B. // Adv. Phys. 2002. V. 51. P. 1379.
184. Xu F., Denn M.M., Schreiber J.D. // J. Rheol. 2006. V. 50. P. 477.
185. Eslami H., Grmela M. // Rheol. Acta. 2008. V. 47. P. 399.
186. Volkov V.S., Vinogradov G.V. // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1985. V. 18. P. 163.
187. Hess W. // Macromolecules. 1989. V. 21. P. 2620.
188. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5802.
189. Фокс Т., Гратч С., Лошек С. // Реология. Теория и приложение. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
190. Berry G.C., Fox T.G. // Adv. Polym. Sci. 1968. V. 5. P. 261.
191. Fox T.G., Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2384.
192. Andrews R.D., Tobolsky A.V. // J. Polym. Sci. 1951. V. 7. P. 221.

193. *Stadler F.J., Münstedt H.* // *J. Rheol.* 2008. V. 52. P. 697.
194. *Gabriel C., Lilge D.* // *Rheol. Acta.* 2006. V. 45. P. 995.
195. *Baumgaertel M., de Rosa M.E., Machado J., Masse M., Winter H.H.* // *Rheol. Acta.* 1992. V. 31. P. 75.
196. *Plazek D.J., O'Rourke V.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1971. V. 9. P. 209.
197. *Малкин А.Я., Жангереева Г.Ж., Забугина М.П., Виноградов Г.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1976. Т. 18. № 3. С. 572.
198. *Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Volosevitch V.V., Shatalov V.P., Yudin V.P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1975. V. 13. P. 1721.
199. *Malkin A.Ya.* // *Rheol. Acta.* 1995. V. 34. P. 27.
200. *Malkin A.Ya., Blinova N.K., Vinogradov G.V., Zabugina M.P., Sabsai O.Yu., Shalганова V.G., Kirchevskaya I.Yu., Shatalov V.P.* // *Eur. Polym. J.* 1974. V. 10. P. 445.
201. *Bersted B.H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1975. V. 19. P. 2167.
202. *Малкин А.Я., Тейшеев А.Е.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 10. С. 2230.
203. *Malkin A.Ya., Teishev A.E.* // *Polym. Eng. Sci.* 1991. V. 31. P. 1590.
204. *Wood-Adams P.M., Dealy J.M.* // *J. Rheol.* 1996. V. 40. P. 761.
205. *Nobile M.R., Cocchini F., Lawler J.V.* // *J. Rheol.* 1996. V. 40. P. 363.
206. *Nichetti D., Manaz-Zloczower I.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 951.
207. *Liu Y.-M., Shaw M.T., Tuminello W.H.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 453.
208. *Малкин А.Я.* // *Высокомолек. соед. С.* 2002. Т. 44. № 9. С. 1720.
209. *Gabriel C., Münstedt H.* // *Rheol. Acta.* 1999. V. 38. P. 393.
210. *Anderson R.S., Mead D.W.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1996. V. 76. P. 299.
211. *Des Cloizeaux J.* // *Europhys. Lett.* 1988. V. 5. P. 437.
212. *Montfort J.-P., Marin G., Monge Ph.* // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 1551.
213. *Liu Y.-M., Shaw M.T.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 267.
214. *Menefee E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. P. 2215.
215. *Tsenoglou C.* // *Am. Chem Soc., Polym. Prepr.* 1987. V. 28. P. 185.
216. *Tsenoglou C.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 1762.
217. *Thimm W., Friederich Ch., Marth M., Honerkamp J.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. P. 1663.
218. *Thimm W., Friederich Ch., Marth M., Honerkamp J.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 429.
219. *Guzmán J.D., Mangnus M., Aerts P., Mes E., Kaschta J., Piering P.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 213.
220. *Thimm W., Friederich Ch., Roths T., Honerkamp J.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. P. 1353.
221. *Carrot C., Guillet G.* // *J. Rheol.* 1997. V. 41. P. 1203.
222. *Léonardi F., Majesté J.-C., Allal A., Marin G.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 675.
223. *Anderson R.S., Loy R.J.* // *J. Rheol.* 2001. V. 45. P. 891.
224. *Kurzbeck S., Oster H., Münstedt H., Ngyuen T.Q., Gensker R.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. P. 359.
225. *Auhl D., Stange J., Munstedt H., Krause B., Voigt D., Lederer A., Lappan U., Lunkwitz K.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. P. 9465.
226. *Stange S., Uhl C., Munstedt H.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 1059.
227. *Wagner M.H., Rolón-Carrido V.H., Nielsen J.R., Rasmussen H.K., Hassager O.* // *J. Rheol.* 2008. V. 52. P. 67.
228. *Meissner J.* // *Proc. XIII Int. Congr. Rheol. Quebec City, Canada, 1996.* P. 7.
229. *McLeish T.C.B., Larson R.G.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. P. 81.
230. *Miros A., Vlassopoulos D., Likhtman A.E., Roovers J.* // *J. Rheol.* 2003. V. 47. P. 163.
231. *McLeish T.C.B.* // *J. Rheol.* 2003. V. 47. P. 177.
232. *Kalyon D.M.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 621.
233. *Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Plotnikova E.H., Sabsai O.Yu., Nikolaeva N.E.* // *Int. J. Polym. Mater.* 1972. V. 2. P. 1.
234. *Абдурагимова Л.А., Ребиндер П.А., Серб-Сербина Н.Н.* // *Коллоид. журн.* 1955. Т. 17. С. 184.
235. *Pawlow W.P., Winogradow G.W.* // *Freiberger Forschung.* 1966. B. 389. S. 135.
236. *Stokes J.R., Telford J.H., Williamson A.-M.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 139.
237. *Moan M., Aubry T., Bossard F.* // *J. Rheol.* 2003. V. 47. P. 1493.
238. *Aubry T., Rozafinimaro T., Mederic P.* // *J. Rheology.* 2005. V. 49. P. 425.
239. *Куличихин В.Г., Цималаишвили Л.А., Плотникова Е.П., Баранников А.А., Кербер М.Л., Fischer H.* // *Высокомолек. соед. А.* 2003. Т. 45. № 6. С. 944.

240. *Ceccia S., Ferri D., Tabuani D., Maffettoni P.-L.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 425.
241. *Galgali G., Agarwal S., Lele A.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 852.
242. *Krishnamoorti R., Yurekli K.* // *Current Opin. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 6. P. 464.
243. *Koo C.M., Kim M.J., Choi M.H., Kim S.O., Chung I.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 88. P. 1526.
244. *Pozzo D.C., Hollabauch K.R., Walker L.M.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 759.
245. *Masalova I., Малкин А.Я.* // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. С. 206.
246. *Ayyer R.K., Leonov A.I.* // *Rheol. Acta.* 2004. V. 43. P. 283.
247. *Park S.-Y., Cho Y.-H., Vaia R.A.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 1729.
248. *Wang Z.-M., Nakajima H., Manias E., Chung T.C.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. P. 4443.
249. *Kato M., Okamoto H., Hasegawa N., Tsukigase A., Usuki A.* // *Polym. Eng Sci.* 2003. V. 43. P. 1312.
250. *Devendra R., Hadzikiriakos S.G., Vogel R.* // *J. Rheol.* 2006. V. 50. P. 415.
251. *Ray S.S., Okamoto M.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. P. 1539.
252. *Li J., Zhou C., Wang G., Zhao D.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 3609.
253. *Ren J., Casanueva B.F., Mitchell C.F., Krishnamoorti R.* // *Macromolecules.* 2003. V. 33. P. 4188.
254. *Dullaert K., Mewis J.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 285. P. 719.
255. *Dullaert K., Mewis J.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 1213.
256. *Mabuchon Ch., Carreau P.J., Heuzey M.-C.* // *Rheol. Acta.* 2007. V. 46. P. 1045.
257. *Egres R.G., Wagner N.J.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 710.
258. *Swaroop M., Brady J.F.* // *J. Rheol.* 2007. V. 51. P. 409.
259. *Meng Q., Higdon J.L.* // *J. Rheol.* 2008. V. 53. P. 1.
260. *Meng Q., Higdon J.L.* // *J. Rheol.* 2008. V. 53. P. 37.
261. *Oshmyan V.G., Patlazhan S.A., Khokhlov A.R.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 359.
262. *Brodnyan J.G., Gaskins F.H., Philippoff W.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1957. V. 1. P. 95.
263. *Walters K.* *Rheometry.* London: Chapman and Hall, 1975.
264. *Janeschitz-Kriegl H.* // *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence.* Berlin: Springer Verlag, 1983.
265. *Fuller G.G.* // *Optical Rheometry of Complex Liquids.* New York: Oxford Univ. Press, 1995.
266. *Brizitskiy V.I., Vinogradov G.V., Isayev A., Podolsky Yu.Ya.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1978. V. 22. P. 751.
267. *Vinogradov G.V.* // *Rheol. Acta.* 1973. V. 12. P. 357.
268. *Minale M., Moldenaers P., Mewis J.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 5471.
269. *Van Puyvelde P., Yang H., Mewis J., Moldenaers P.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. P. 1401.
270. *Caserta S., Simeone M., Guido S.* // *Rheol. Acta.* 2004. V. 43. P. 491.
271. *Caserta S., Reynaud M., Simeone M., Guido S.* // *J. Rheol.* 2007. V. 51. P. 761.
272. *Bagusat F., Bohme B., Schiller P., Mogel H.-J.* // *Rheol. Acta.* 2005. V. 44. P. 313.
273. *Shapley N.C., Armstrong R.C., Brown R.A.* // *J. Rheol.* 2002. V. 2002. V. 46. P. 241.
274. *Shapley N.C., Brown R.A., Armstrong R.C.* // *J. Rheol.* 2004. V. 48. P. 255.
275. *Robert L., Demay Y., Vergnes B.* // *Rheol. Acta.* 2004. V. 43. P. 89.
276. *Ahmed B., Mackley R.M.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1995. V. 56. P. 127.
277. *Yeong Y.L., Taylor J.W.* // *J. Rheol.* 2002. V. 46. P. 351.
278. *Sinton S.W., Chow A.W.* // *J. Rheol.* 1991. V. 35. P. 735.
279. *Altobelli S.A., Fukushima E., Mondy L.A.* // *J. Rheol.* 1997. V. 41. P. 1105.
280. *Gibbs S.J., Xing D., Carpenter T.A., Hall L.D., Ablett S., Evans I.D., Frith W., Haycock D.E.* // *J. Rheol.* 1994. V. 38. P. 1757.
281. *Moraczewski T., Tang H., Shapley N.C.* // *J. Rheol.* 2005. V. 49. P. 1409.
282. *Callaghan P.T.* // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. P. 243.

ГРАДИЕНТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА¹

© 2009 г. М. Ю. Заремский, Д. И. Калугин, В. Б. Голубев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Рассмотрены условия образования градиентных сополимеров (с постепенным изменением состава вдоль цепи) и способы их получения путем “живой” ионной и псевдоживой радикальной полимеризации. Обсуждаются аспекты характеристики, структуры и физико-химических свойств градиентных сополимеров.

Большинство полимеров получают различными методами цепной полимеризации – радикальной, ионной, ионно-координационной. Ранее проблема создания новых полимерных материалов для нужд технологии, медицины, бытовых целей с необходимым комплексом свойств решалась, как правило, поиском новых мономеров, которые можно вовлечь в полимеризацию. В последнее время для этого все чаще используют методы управляемой полимеризации, которые на основе уже известных мономеров позволяют осуществить так называемый контролируемый (tailored-made) синтез полимеров с заданными ММ, строением и архитектурой цепи. При гомополимеризации выбор параметров, которые экспериментатор может изменять для достижения необходимых свойств полимера, крайне ограничен – это ММ полимера, его полидисперсность, микро- тактичность и разветвленность цепи, наличие концевых функциональных групп. Изменяя эти параметры, можно лишь существенно улучшить те или иные свойства полимерных материалов. Синтезировать принципиально новые объекты таким способом не удастся. Однако их можно получить, используя контролируемую сополимеризацию двух и более мономеров. В данном случае в одной макромолекуле удастся сочетать свойства двух или нескольких полимеров.

Количество регулируемых параметров при переходе к сополимеризации существенно увеличивается. К молекулярно-массовым характеристикам добавляется состав сополимера, распределение макромолекул по составу и самые разные способы “сборки” двух мономеров в одну цепь. Соплимеры могут быть статистическими – со случайным распределением звеньев по цепи; чередующимися – со строгим чередованием звеньев; блок-сополимерами, состоящими из блоков (в свою очередь, блок-сополимеры могут быть ди-, три- и поли(мульти)блок-сополимерами – состоящими из двух, трех и т.д. блоков); привитыми, звездообразными, разветвленными, дендримерными и другими. Все это обеспечивает очень широкое поле деятельности для создания принципиально новых макромолекулярных структур, а следовательно, и материалов с новыми свойствами.

Одним из таких относительно новых классов сополимеров являются градиентные сополимеры, состав которых плавно меняется от “головы” к “хвосту” цепи:



Статистический



Чередующийся



Блок-сополимер



Градиентный

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00269а) и Гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-168.2008.3).

E-mail: zaremski@mail.ru (Заремский Михаил Юрьевич).

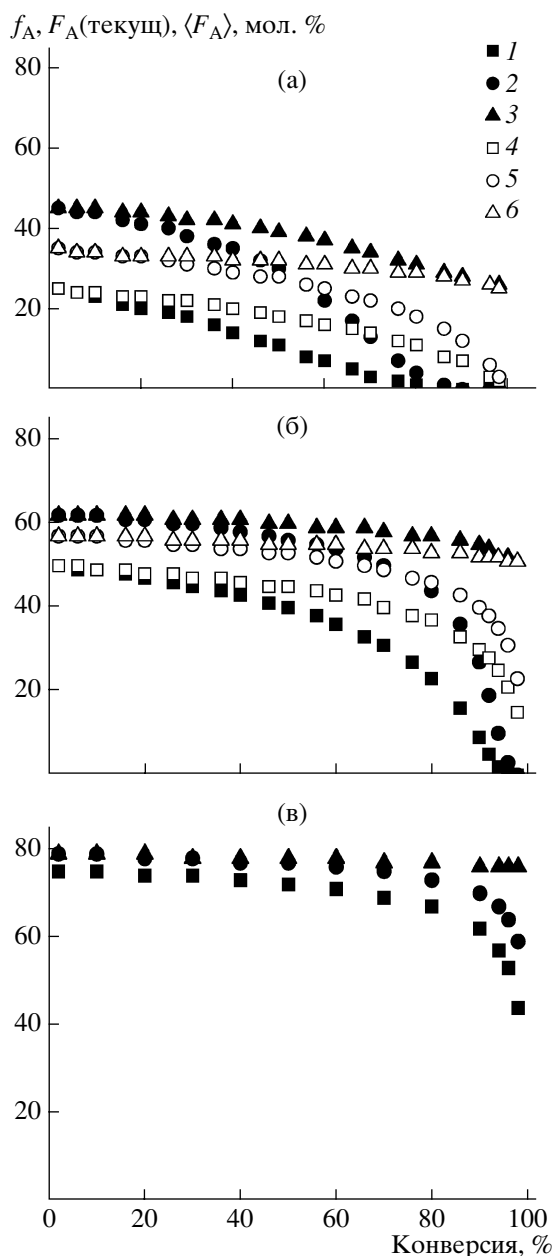


Рис. 1. Изменение доли мономера А в мономерной смеси f_A (1, 4), текущей F_A (текущ) (2, 5) и средней $\langle F_A \rangle$ (3, 6) доли мономера А в сополимере по ходу сополимеризации (рассчитано в соответствии с концевой моделью для $f_A = 25\%$ (а), 50 (б) и 75% (в) при $r_A = 1, r_B = 0.2$ (1–3) и $r_A = 1, r_B = 0.5$ (4–6)).

Необычное строение этих сополимеров отражается на структуре и свойствах, которые оказываются отличными от свойств их ближайших “родственников” – статистических и блок-сополимеров. Анализ способов получения градиент-

ных сополимеров, их структуры и физико-химических свойств и посвящен настоящий обзор².

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Для формирования градиентного строения цепи в ходе синтеза макромолекул необходимо выполнение двух условий. Во-первых, по мере удлинения цепи должен постепенно меняться состав окружающей мономерной среды; только в этом случае будет изменяться соотношение входящих в макромолекулу звеньев. Во-вторых, все цепи должны расти в одинаковых условиях. В противном случае, даже при выполнении первого условия, получится набор молекул разного состава, т.е. композиционно неоднородный сополимер.

Из сказанного следует, что градиентный сополимер нельзя получить путем обычной радикальной сополимеризации, так как время роста отдельной макромолекулы составляет доли секунды, за это время не успевает произойти заметного изменения окружающей среды. Исключением являются случаи радикальной сополимеризации, в которых происходит локальное изменение концентрации мономеров вокруг растущего радикала (см. ниже). Нельзя создать градиентные сополимеры и с помощью поликонденсации, поскольку конденсация маленьких молекул в большие происходит равновероятно и по “головной”, и по “хвостовой” функциональной группе макромолекул, и к поликонденсационным продуктам вообще неприменимы термины “начало” и “конец” цепи.

Градиентные сополимеры вряд ли можно синтезировать и химической модификацией полимеров: ускоряющий и замедляющий эффекты соседа определяют соответственно тенденцию к блочности или чередованию, а отсутствие эффекта соседа при химической модификации приводит к статистическому распределению звеньев в конечном продукте [3]. Сложная комбинация таких эффектов, возможно, и позволит получить градиентные структуры, но пока работы в этом направлении неизвестны.

Сформулированным выше критериям синтеза градиентных сополимеров удовлетворяют “живые” ионные и псевдоживые ионные и радикаль-

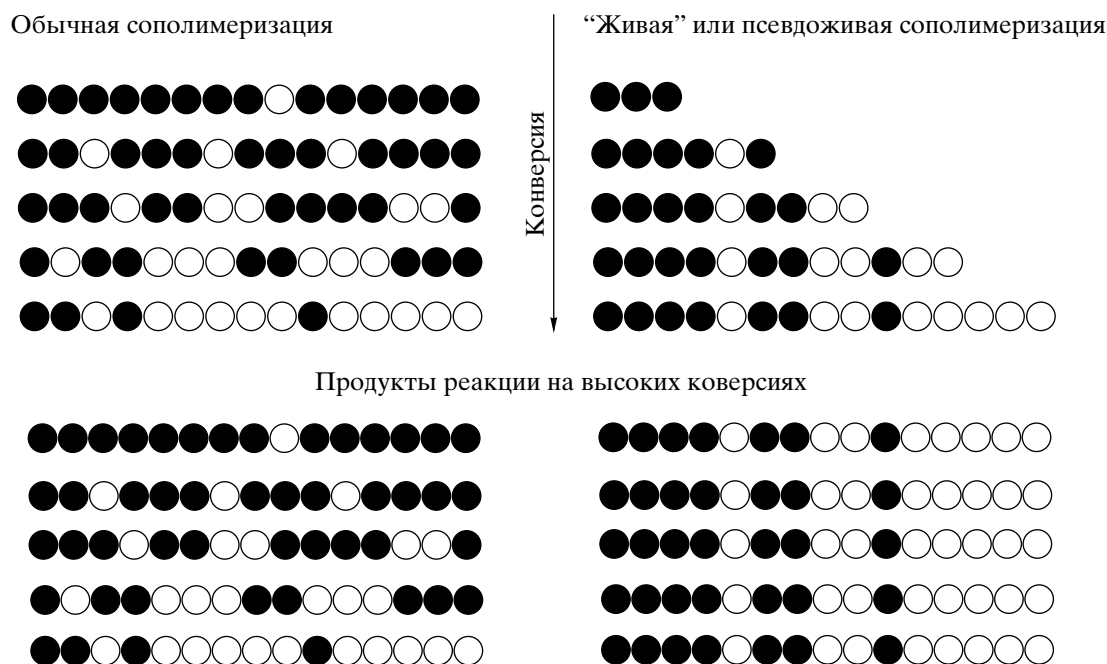
² К градиентным сополимерам относят не только сополимеры с внутримолекулярным градиентом состава, но и структуры с макроскопическим градиентом – материалы, в которых происходит изменение состава по толщине объекта [1, 2]. В нашем обзоре они не рассматриваются.

ные процессы полимеризации, в которых макромолекулы растут на протяжении всей полимеризации. Поэтому при изменении состава мономерной среды по ходу удлинения цепей их состав также будет меняться.

Рост макромолекул в “живой” и псевдоживой полимеризации происходит по-разному. При “живой” анионной или катионной полимеризации цепи “стартуют” одновременно и растут непрерывно и практически безобрывно на протяжении всего процесса [4–6]. При псевдоживой радикальной или ионной полимеризации необратимая гибель активных центров заменяется на обратимую реакцию обрыва или передачи цепи [7–10]. Макромолекулы растут дискретно путем присоединения порции мономерных звеньев между актами “оживления” (реинициирования) и обратимого ограничения (обрыва или передачи) цепи. Однако в обоих типах процессов характеристики продук-

тов полимеризации оказываются близкими: M_n полимера повышается пропорционально конверсии по закону “живых” цепей, при этом число цепей по ходу реакции почти не меняется.

В рамках “живой” и псевдоживой полимеризации существуют два различных подхода к получению градиентных сополимеров. Первый (его можно назвать “непрерывный”) основан на том, что при сополимеризации используют мономеры, значительно различающиеся по своей активности. В этом случае вследствие более быстрого расхода активного мономера текущий состав мономерной смеси постоянно меняется по ходу реакции, соответственно меняется и состав растущих макромолекул: их “голова” обогащена активным компонентом, а “хвост” – неактивным. Образование градиентных сополимеров в непрерывном режиме представлено на схеме:

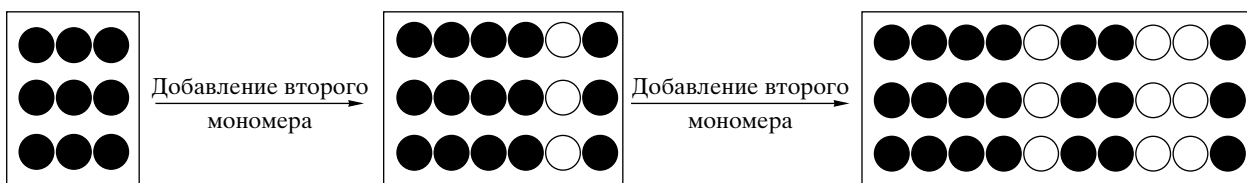


В начале “живой” (псевдоживой) сополимеризации зарождаются короткие цепи, обогащенные активным мономером А (черные символы). Затем, по мере расхода мономера А, растущие макромолекулы будут присоединять все меньшее число звеньев А и все большее число звеньев менее активного мономера В (белые символы). Наконец, на глубоких конверсиях макромолекулы будут присоединять в основном мономер В.

Для получения сополимера с высокой степенью градиентности (разницей в составе “головой” и “хвоста” цепи) методом непрерывной полимеризации необходимо выбирать такие пары, у которых константы сополимеризации различаются как минимум в несколько раз. Вторым условием образования градиентных макромолекул в указанном режиме является необходимость достижения высоких, близких к предельным, конверсий,

так как только в этом случае “голова” и “хвост” молекул будут заметно различаться по составу.

Естественно, что на степень градиентности влияет и состав мономерной смеси. На рис. 1 представлены теоретические кривые расхода активного мономера и изменения состава сополимера в непрерывном режиме по ходу “живой” или псевдоживой сополимеризации для разных составов мономерной смеси и констант сополимеризации. Видно, что в условиях трехкратного избытка мономера В (рис. 1а), градиентные молекулы образуются даже тогда, когда активность мономеров различается всего в 2 раза. При эквимольном соотношении мономеров А и В получить сополимеры с высокой степенью градиентности можно только при пятикратном различии в активности мономеров (рис. 1б). Если неактивный мономер В берется в недостатке (25%), то макромолекулы градиентного строения не образуются ни при каких условиях (рис. 1в).



Повышение скорости добавления второго сомономера в этих условиях эквивалентно увеличению разницы в константах сополимеризации [11–15]. Естественно, что при обычной сополимеризации, когда цепи “живут” много меньше времени всей полимеризации, метод добавления второго сомономера привел бы лишь к формированию еще более композиционно неоднородного статистического сополимера.

Получение градиентных сополимеров “живой” анионной полимеризацией

Синтез градиентных сополимеров впервые был описан 40 лет назад в работах Kraus с сотрудниками [16, 17]. С помощью непрерывной живой анионной сополимеризации был получен сополимер стирола с бутадиеном и исследовано его поведение в высокоэластическом состоянии. Вскоре после этого Tsukahara [18, 19] и Gronski [20, 21] сообщили о синтезе градиентных сополимеров стирола с бутадиеном и изопреном и об их способности образовывать ассоциаты в расплаве.

Напомним, что в условиях обычной сополимеризации тех же мономеров сначала образуются макромолекулы, обогащенные звеньями А, затем – промежуточного состава, и в конце – обогащенные мономером В. В результате на глубоких конверсиях получается неоднородный продукт с плохими механическими и оптическими свойствами, представляющий собой набор макромолекул разного состава с статистическим распределением звеньев в каждой молекуле (см. схему выше).

Градиентные сополимеры можно получать и при “живой” или псевдоживой полимеризации сомономеров с близкими константами сополимеризации. Для этого используют “полунепрерывный” (“semi-batch”) подход. Изначально берут систему, обогащенную мономером А (это может быть и чистый мономер А). Затем на протяжении всего процесса в реакционную систему непрерывно добавляют мономер В. Таким образом обеспечивается изменение состава мономерной смеси по ходу роста макромолекул:

С тех пор метод “живой” анионной полимеризации применяется для получения сополимеров стирола с различными диенами: бутадиеном, изопреном и другими [22–25]. Для этого используют литий- [26–33], натрий- [34] и калийорганические [35] инициаторы. Важной отличительной особенностью такого процесса является значительное влияние условий полимеризации на активность сомономеров, а следовательно, на состав образующегося сополимера и на степень его градиентности. При изменении природы растворителя и противоиона или введении полярных добавок активность сомономеров изменяется настолько, что активный и неактивный мономер могут меняться ролями.

В неполярных средах более активным в анионной сополимеризации стирола с диенами является диен ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$). Следовательно, при сополимеризации изопрена со стиролом, инициируемой литийорганическими соединениями в углеводородном растворителе, в начале процесса образуется сополимер, существенно обогащенный изопре-

ном [25, 36–40]. Та же закономерность наблюдается, если вместо изопрена взят бутадиен [30, 41–49]. По мере расхода активного диена в макромолекулу начинают встраиваться звенья стирола. На глубоких конверсиях, когда в реакционной смеси практически не остается диена, к макроаниону присоединяются оставшиеся неизрасходованными молекулы стирола. В результате получается градиентный сополимер [25, 41, 49, 50], макромолекулы которого на концах содержат блоки двух гомополимеров с небольшим содержанием второго компонента, а в середине цепи – градиентную последовательность звеньев:



Напротив, при переходе к полярным растворителям активным мономером становится стирол ($r_2 < 1$, $r_1 > 1$). В этом случае на начальных конверсиях макромолекулы присоединяют преимущественно стирольные звенья, а концу процесса – диеновые.

Эффективным способом контроля активности данных сомономеров является замена противоиона. При анионной сополимеризации стирола с бутадиеном в толуоле в ряду литий-, натрий- и калийорганических инициаторов константы сополимеризации изменяются следующим образом: $r_1 = 0.004$ и $r_2 = 12.9$ [51], $r_1 = 0.42$ и $r_2 = 0.30$ [34], $r_1 = 3.3$ и $r_2 = 0.12$ [35]. Поэтому получить гради-

ентные сополимеры стирола с диенами непрерывным методом можно только при использовании литий- или калийорганических инициаторов.

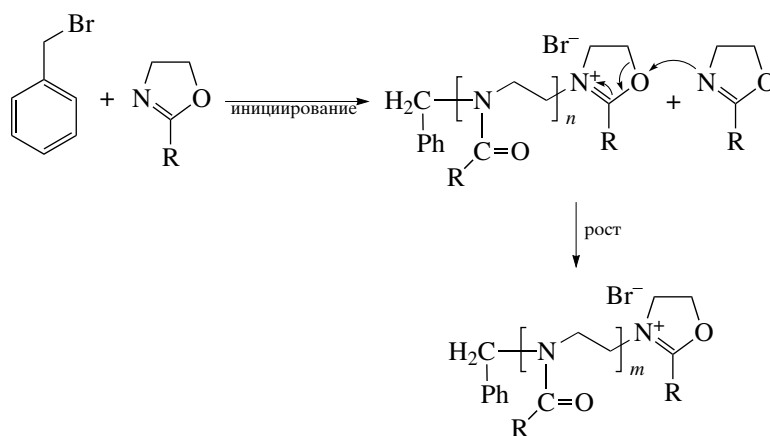
На константы сополимеризации и, следовательно, на характер распределения сомономерных звеньев в макромолекуле в не меньшей степени влияет присутствие полярных веществ, таких как эфиры или амины [25, 30, 47–50]. Изменяя концентрацию добавляемого ТГФ или аналогичного полярного вещества, можно получить макромолекулы с заданным распределением звеньев.

Таким образом, преимущество анионной полимеризации заключается в наличии разнообразных “рычагов” контроля строения и степени градиентности продуктов сополимеризации, однако выбор мономеров (во всяком случае – к настоящему моменту) ограничивается стиролом и диенами.

Получение градиентных сополимеров полимеризацией с раскрытием цикла

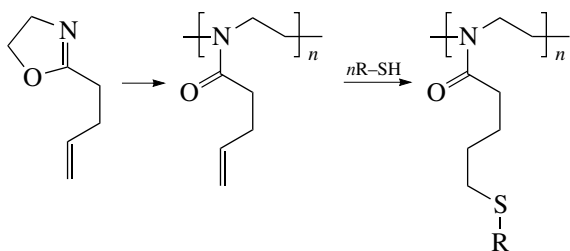
Градиентные сополимеры можно получать и путем ионной полимеризации с раскрытием цикла.

Наиболее изученным процессом в этой области является катионная сополимеризация производных 2-оксазолинов [52–56]:



Для синтеза градиентных сополимеров чаще всего используют алкилзамещенные 2-оксазолины; в случае фенилзамещенных оксазолинов вместо градиентных образуются блок- или статистические сополимеры [52]. Применение мономеров

с неперделными заместителями (например 3-бутенилом [53]) открывает возможность для дальнейшей химической модификации продуктов, в частности с помощью различных меркаптанов [53]:



Анионной сополимеризацией с раскрытием цикла были получены градиентные сополимеры этиленоксида с пропиленоксидом [57].

Получение градиентных сополимеров методами псевдоживой радикальной полимеризации

Вследствие технических сложностей осуществления ионной сополимеризации, а также, что более существенно, весьма ограниченного круга мономерных пар, способных к образованию макромолекул с градиентным распределением звеньев в ионных процессах, в настоящее время основным методом синтеза градиентных сополимеров является контролируемая псевдоживая радикальная полимеризация. Она позволила существенно упростить процесс синтеза и расширить круг используемых мономеров.

Впервые теоретическую возможность получения градиентных сополимеров с помощью псевдоживой радикальной сополимеризации предсказал Б.Р. Смирнов в конце 80-х годов XX века [58], а первые градиентные сополимеры этим методом были синтезированы в начале 90-х годов в работах, выполненных на кафедре высокомолекулярных соединений в МГУ [59, 60]. В качестве агентов псевдоживой полимеризации были использованы дитиокарбаматные инициаторы. При фотосополимеризации в смеси стирол–метилакрилат (1 : 4) и термополимеризации в смеси стирол–метилакрилат (или акрилонитрил) (1 : 4) в

присутствии тетраэтилтиурамдисульфида и бензилдитиокарбамата были получены прозрачные продукты. Прозрачность продуктов псевдоживой сополимеризации авторы объяснили формированием градиентных сополимеров, поскольку статистические сополимеры, образующиеся при обычной сополимеризации в тех же условиях, представляли собой непрозрачные блоки белого цвета.

Градиентное строение таких сополимеров было доказано в работе [61] на примере сополимеризации стирола с метилакрилатом под действием инициатора ксантанной природы – диизопропилксантогендисульфида. Авторы предложили параллельный анализ изменения ММ сополимера, его состава и количества растущих цепей по ходу реакции, т.е. по ходу роста макромолекул (табл. 1). Оказалось, что одновременно с увеличением M_n сополимера происходит его обогащение метилакрилатом. Число растущих цепей при этом остается практически постоянным на протяжении всей сополимеризации. Это означает, что все макромолекулы по мере роста постепенно и одинаково обогащаются звеньями метилакрилата. Совокупность этих трех факторов (повышения M_n , обогащения звеньями метилакрилата и постоянства числа цепей) однозначно свидетельствует об образовании на глубоких степенях превращения градиентного сополимера.

В настоящее время самым распространенным вариантом псевдоживой радикальной полимеризации, используемым для синтеза сополимеров градиентной структуры, является полимеризация с переносом атома (ATRP) [9, 62–71].

Основной вклад в исследование возможности получения градиентных сополимеров методом ATRP внес К. Matyjaszewski с сотрудниками [9]. С использованием каталитических систем переноса атома на основе комплексов меди с различными полифункциональными азотсодержащими лигандами были синтезированы сополимеры градиентной структуры стирола с *n*-бутилакрилатом и ММА с *n*-бутилакрилатом в режиме непрерывной сополимеризации. Увеличение доли менее активного мономера (акрилата) с ростом конверсии и уменьшение текущего содержания более активного мономера (стирола, метилметакрилата) по ходу реакции при постоянном числе полимерных цепей явилось доказательством формирования градиентной структуры этих сополимеров.

Для синтеза сополимеров стирола с акрилонитрилом, а также стирола с *n*-бутилакрилатом

Таблица 1. Градиентный рост цепей при сополимеризации стирола с метилакрилатом (1 : 4) ([диизопропилксантогендисульфид] = 10 ммоль/л, 120°C) [61]

Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$F_s, \%$	Концентрация растущих макромолекул, ммоль/л
0.85	7.9	5.8	0.38	5.3
2	14.2	6.5	0.366	8.5
6	28.2	10.4	0.358	11
23	64	22.6	0.259	12
55	95	36.5	0.221	11

использовали “полунепрерывный” режим. В данном случае добавление менее активного мономера по ходу реакции приводило к формированию макромолекул с более выраженной градиентностью цепи (табл. 2).

Псевдоживой механизм ATRP позволяет получать и необычные привитые градиентные сополимеры. В таких объектах градиентным образом распределены не звенья, а боковые цепи [65, 69, 72]. Для этого сначала сополимеризацией MMA с 2-(триметилсилилокси)этилакрилатом под действием ATRP-агентов (комплексов CuBr/пентаме-

тилдиэтилентриамин и CuBr₂/динонилбипиридил) синтезировали градиентный сополимер. Далее триметилсилильные боковые группы замещали на гидроксильные и проводили их этерификацию с помощью 2-бромпропионилбромида. В результате получили градиентный макроинициатор – сополимер с градиентным изменением боковых иницирующих Br-групп в цепи. Затем проводили ATRP-полимеризацию *n*-бутилакрилата, инициированную градиентным макроинициатором. В результате получили сополимер с градиентным распределением привитых боковых цепей:

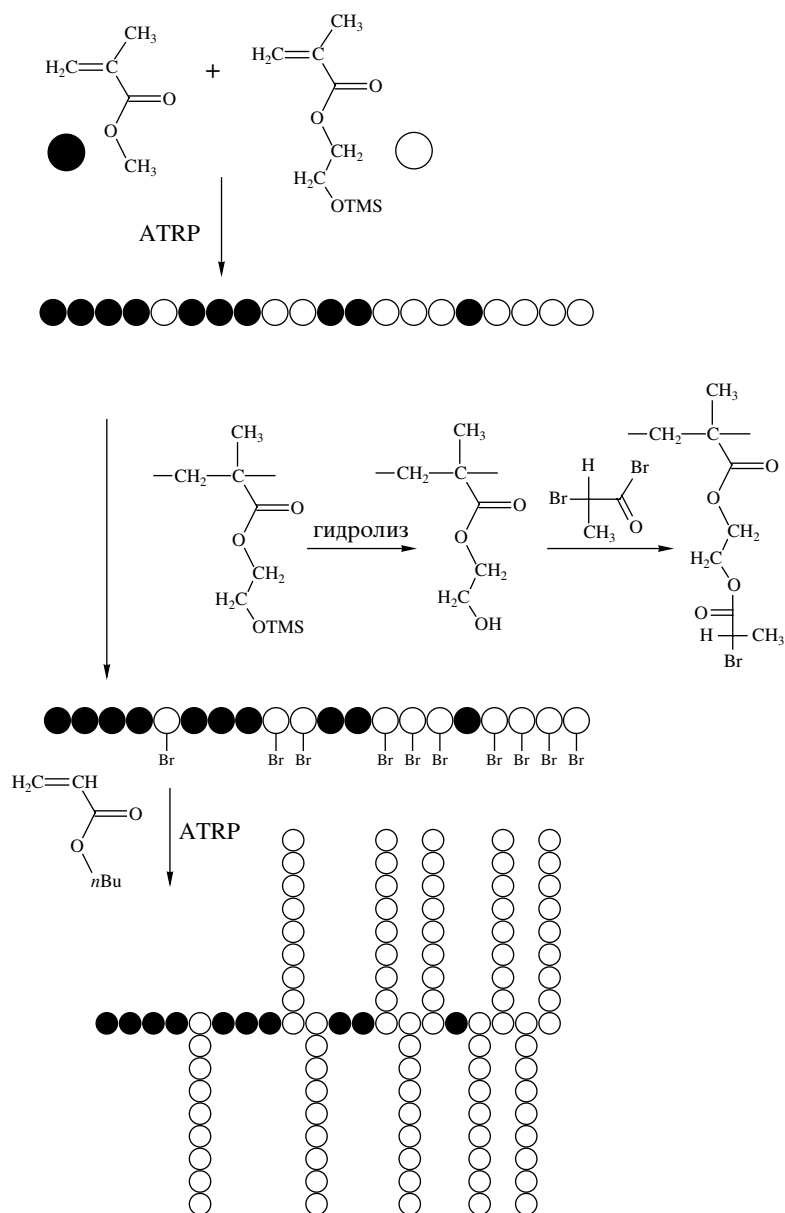


Таблица 2. Изменение мгновенного состава сополимеров при псевдоживой ATRP-сополимеризации [9]

Система	Нормализованная длина цепи	F_2 при разной скорости добавления второго мономера	
		0.02 мл/мин	0.08 мл/мин
Стирол–акрилонитрил	0.08	0.16	0.38
	0.15	0.36	0.44
	0.37	0.42	0.61
	0.56	0.44	0.69
	0.8	0.59	0.78
	1	0.63	1
Стирол– <i>n</i> -бутилакрилат	0.18	0.06	–
	0.3	–	0.15
	0.4	0.07	–
	0.48	0.12	–
	0.53	–	0.25
	0.56	0.18	–
	0.63	0.34	–
	0.7	0.36	–
	0.72	–	0.44
	0.73	0.41	–
	0.79	0.44	–
	0.9	–	0.5
	1	0.63	0.58

Не менее интересные результаты были получены в работе [67], в которой синтезировали сополимер не только с градиентным изменением состава, но и с изменением стереорегулярности. Методом ATRP на рутениевом катализаторе провели сополимеризацию гидроксиэтилметакрилата с кремнийорганическим производным этого

мономера. Поскольку данные сомономеры различаются не только по активности в сополимеризации, но и по способности к образованию стереорегулярных структур, то в результате реакции образуется сополимер, у которого происходит плавное изменение стереоизомерии вдоль цепи от атактической к синдиотактической:

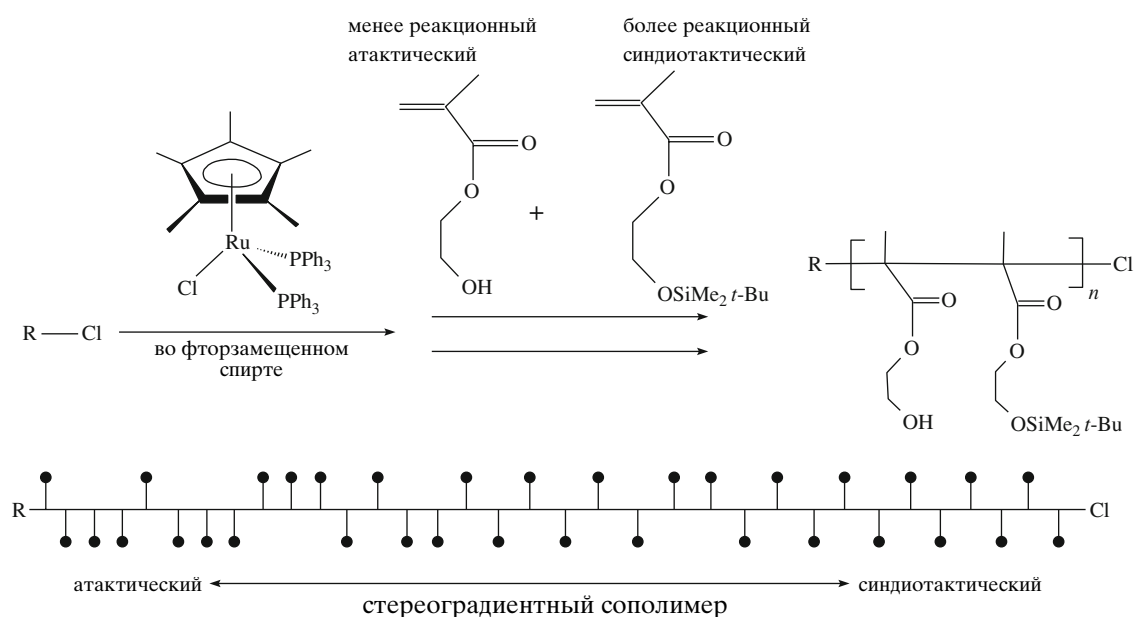


Таблица 3. Предельная конверсия q^* и степень градиентности ΔF_s (текущ) сополимеров стирола с акрилатами, полученных в присутствии ТЕМПО при 120°C

Система	$f_s, \%$	$q^*, \%$	$\langle \Delta F_s \rangle, \%$	ΔF_s (текущ), %
Стирол–метилакрилат ($r_1 = 0.83$ $r_2 = 0.24$)	60	95	4	15
	40	75	6	21
	30	71	8	25
	20	57	8	22
Стирол– <i>трет</i> - бутилакрилат ($r_1 = 0.9$ $r_2 = 0.3$)	50	95	8	33
	39	86	8	27
	23	71	9	23

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики и состав сополимеров стирола с *трет*-бутилакрилатом (*t*-БА), полученных в присутствии ТЕМПО при 120°C [84]

$f_s, \%$	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Концентрация растущих макромолекул, ммоль/л	$F_{t-BA}^*, \%$
23	15	8.6	2.4	13	58.5 (62.0)
	25	11.5	2.3	16	60.5 (62.5)
	38	24	1.7	12	63.5 (64.0)
	71	34	1.8	15	68.0 (68.5)
39	14	8.5	2.5	13	51.0 (48.0)
	22	12.1	2.0	14	47.5 (48.5)
	37	23	1.5	12	48.0 (50.0)
	86	36	1.6	18	60.5 (55.0)

* В скобках указаны теоретические значения, рассчитанные по конечной модели.

Необычное строение сополимера было доказано изменением спектров ЯМР ^{13}C продуктов с ростом конверсии.

Достаточно распространенным способом синтеза градиентных сополимеров является метод обратимого ингибирования радикальной полимеризации нитроксилами [10, 73–77]. Чаще всего он применяется для получения градиентных сополимеров стирола и его производных, поскольку именно они легко полимеризуются по псевдоживому механизму под действием обычных нитроксилов, например ТЕМПО. С использованием этого типа полимеризации в “полунепрерывном” режиме были синтезированы с высоким выходом градиентные сополимеры стирола с 4-ацетокси-стиролом [73]. После гидролиза ацетоксигрупп данный сополимер был превращен в амфифильный сополимер стирола с 4-гидроксистирилом. Методом обратимого ингибирования были также получены градиентные сополимеры стирола с 4-метилстиролом [74].

Градиентный режим, как было показано в работах [10, 78–84], может реализоваться и при сополимеризации стирола с акрилатами в присутствии ТЕМПО. Эта реакция, хотя и протекает в режиме обратимого ингибирования, но из-за побочных реакций (накопления неактивных аддуктов акрилат–ТЕМПО) процесс прекращается, не достигая полного превращения. Так, при сополимеризации стирола с *трет*-бутилакрилатом в присутствии ТЕМПО предельная конверсия понижается от ~100 до 70% при уменьшении доли стирола в исходной смеси f_s от 60 до 20% (табл. 3). Аналогичную закономерность мы наблюдали и при сополимеризации стирола с метилакрилатом в присутствии ТЕМПО.

Образование градиентных сополимеров в указанных системах подтверждается постепенным обогащением продуктов акрилатом по ходу роста цепей в условиях, когда количество растущих цепей не меняется по ходу процесса (табл. 4).

При использовании других нитроксидов, например SG1 (фосфоноксизамещенного линейного нитроксидов), способных “вести” псевдоживую полимеризацию акриловых мономеров, удалось получить градиентные сополимеры N,N-диметилакриламида с *n*-бутилакрилатом [77]. Поскольку активность данных мономеров примерно одинакова, для реализации градиентного роста цепи был использован “полунепрерывный” подход – последовательное добавление N,N-диметилакриламида к раствору *n*-бутилакрилата в толуоле. Вывод о градиентном строении получившихся сополимеров был сделан на основании результатов элементного анализа.

Другим методом синтеза градиентных сополимеров является псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ или RAFT-полимеризация) [12, 71, 85–89]. Преимущество этого подхода состоит в его универсальности. По сравнению с названными выше методами псевдоживой радикальной полимеризации ОПЦ-процесс позволяет вовлечь в псевдоживую полимеризацию намного большее число мономеров [85] и, следовательно, существенно расширить круг получаемых градиентных сополимеров. Так, с использованием дибензилтретиокарбоната в качестве ОПЦ-агента были синтезированы в непрерывном режиме градиентные сополимеры *n*-бутилакрилата с N-винилпирролидоном ($r_1 = 1.33$, $r_2 = 0.02$) и *трет*-бутилакрилата с N-винилпирролидоном ($r_1 = 0.76$, $r_2 = 0.02$) [87, 88], а в присутствии *трет*-бутилдитиобензоата – сополимер стирола с *n*-бутилакрилатом ($r_1 = 0.88$, $r_2 = 0.20$) [89]. Во всех системах с ростом конверсии увеличивается содержание менее активного мономера в сополимере, при этом ММ сополимеров линейно повышается, а образующиеся сополимеры остаются прозрачными даже на глубоких конверсиях.

С использованием бензилдитиоизобутирата в качестве ОПЦ-агента были синтезированы сополимеры стирола с *n*-бутилакрилатом в условиях “полунепрерывного” и “непрерывного” процесса сополимеризации. При проведении реакции в “полунепрерывном” режиме в полимеризационную смесь авторы добавляли не менее активный мономер (акрилат), как делается обычно, а стирол [12]. При этом осязаемое увеличение содержания стирола с ростом ММ сополимера наблю-

далось только в том случае, когда исходная мономерная смесь содержала чистый *n*-бутилакрилат. Если же изначально в полимеризационной смеси присутствовал стирол, изменение содержания стирола вдоль цепи было достаточно слабым.

Во всех описанных выше примерах синтеза градиентных сополимеров методом псевдоживой радикальной сополимеризации есть один существенный недостаток – невысокая степень градиентности $\Delta F_{\text{текущ}}$ цепи, т.е. различие в составе “головой” и “хвоста” цепи. Расчет показывает, что для таких пар, как стирол–метилакрилат и стирол–акрилонитрил, $\Delta F_{\text{текущ}}$ составляет ~30 и 50% соответственно; для других сомономеров эта величина еще ниже. Незначительная градиентность в указанных системах связана с невысокой разностью в значениях констант сополимеризации ($r_1 = 0.75$, $r_2 = 0.18$ и $r_1 = 0.4$, $r_2 = 0.1$ соответственно [90]).

Для получения “идеальных” градиентных сополимеров, таких как анионные сополимеры стирола с бутадиеном, в которых состав менялся бы по цепи строго от мономера А к мономеру В, требуется, чтобы константы радикальной сополимеризации различались на несколько порядков. Такие пары мономеров существуют: например, стирол–винилацетат, стирол–винилкарбазол, стирол–винилпирролидон, ММА–винилпирролидон и некоторые другие. Столь существенное различие в активности мономеров (и, соответственно, радикалов) приводит к тому, что в известных псевдоживых процессах пока не найдены такие агенты, которые позволили бы осуществить псевдоживую полимеризацию одновременно двух мономеров в перечисленных парах.

Решить задачу получения “идеальных” градиентных сополимеров можно и в том случае, когда только один из сомономеров полимеризуется по псевдоживому механизму. Впервые такая возможность была предсказана в наших работах на основании анализа общих законов псевдоживых процессов [79–81]. Различие на два-три порядка в активности мономеров приводит к тому, что даже небольшое количество активного сомономера (всего несколько процентов) оказывается достаточным, чтобы обеспечить “живой” рост цепей до глубоких конверсий. Хотя процесс “живого” роста цепей прекращается как только в системе не остается активного мономера, вследствие

Таблица 5. Изменение молекулярно-массовых характеристик и состава сополимера стирол–винилацетат (ВА) с ростом конверсии в условиях обратимого ингибирования нитроксилами ТЕМПО при 120°C [91]

$f_{\text{ВА}}, \%$	Конверсия, %	$\langle F_{\text{ВА}} \rangle, \%$	$F_{\text{ВА}}(\text{текущ}), \%$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
79	5.2	11.5	8	3.6	1.7
	13.4	13.4	16	10.5	1.6
	18.3	13.6	25	14.0	1.7
	31	31.4	92	21.2	2.6
70	7	11.5	5	11	1.6
	14	13	8	20	1.4
	24	15	16	25	1.6
	44	27.5	98	34	2.3
70*	7	11	5	10	1.2
	22	15	14	26	1.3
	28	16.5	24	34	1.5
	46	32	98	36	1.9

* В присутствии 6 ммоль/л уксусного ангидрида.

очень высокой разницы в активности мономеров к этому времени уже успевает образоваться градиентный сополимер.

Подробно особенности сополимеризации в таких системах были изучены на примере сополимеризации в системе стирол–винилацетат в присутствии стабильных нитроксильных радикалов ТЕМПО ($r_1 = 60, r_2 = 0.06$) [91]. Величина M_n сополимера стирола с винилацетатом растет с конверсией, причем одновременно с удлинением цепи происходит обогащение сополимера винилацетатом (табл. 5). Как уже говорилось выше, это является однозначным доказательством образования градиентного сополимера. На рис. 2 представлено рассчитанное по модели Майо–Льюиса изменение по ходу сополимеризации текущего состава мономерной смеси и текущего содержания звеньев винилацетата, входящих в сополимер. Видно, что вначале, до конверсии 20%, сополимер практически не содержит винилацетата, затем в области конверсий 20–40% наблюдается его существенное обогащение звеньями винилацетата, после чего в системе практически не остается стирола, и сополимер “прирастает” практически чистым винилацетатом. В результате образуются макромолекулы, у которых “голова” почти полностью состоит из звеньев стирола, “хвост” – из звеньев винилацетата, а “туловище” – из сополимера с плавно меняющимся составом от стирола к винилацетату. Измеренное экспериментально из-

менение состава сополимера хорошо согласуется с рассчитанным по концевой модели (табл. 5).

Существенный недостаток данного процесса – его низкая скорость. Решить проблему повышения скорости сополимеризации можно с использованием ускоряющей добавки уксусного ангидрида. Его введение приводит к сокращению суммарного времени полимеризации вдвое при сохранении псевдоживого характера процесса [91]. Заметим, что механизм действия этой добавки до сих пор неясен.

Очень близкой по относительной реакционной способности к рассмотренной системе является изученная нами мономерная пара стирол–винилпирролидон ($r_1 = 6.3, r_2 = 0.01$) [90]). Основные особенности сополимеризации в этой системе в присутствии ТЕМПО по нашим данным оказались аналогичными описанным выше для системы стирол–винилацетат. При сополимеризации эквимольной смеси стирола с винилпирролидоном значение M_n сополимера повышается с конверсией, а макромолекулы по мере их роста постепенно обогащаются звеньями винилпирролидона (табл. 6), т.е. имеют градиентное строение.

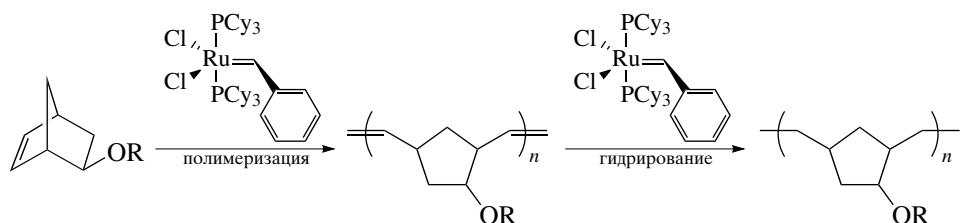
Описанный выше подход, основанный на использовании мономеров, резко различающихся по своей активности, оказался успешным и при получении “идеальных” градиентных сополимеров в системах, содержащих агенты обратимой

передачи цепи, например стирол–винилацетат–дибензилтретиокарбонат [87].

Метатезисный синтез градиентных сополимеров

Имеются сведения об успешном синтезе градиентных сополимеров по реакции метатезиса мо-

номеров с раскрытием цикла [11, 92]. Так были синтезированы сополимеры экзо-5-(бензилокси)норборнена с экзо-5-[(4-*tert*-бутил)бензилокси]норборненом. Для реализации градиентного характера роста цепи реакцию проводили в “полунепрерывном” режиме с использованием катализатора Грабса [11]:



где $R = \text{PhCH}_2, 4\text{-}t\text{-BuPhCH}_2$.

По своей сути этот процесс аналогичен псевдоживой ступенчатой полимеризации. Особого распространения для синтеза градиентных сополимеров он не получил в силу весьма узкого класса реакционноспособных мономеров.

Особые случаи градиентной радикальной сополимеризации

Как уже отмечалось, в условиях обычной радикальной сополимеризации получить градиент-

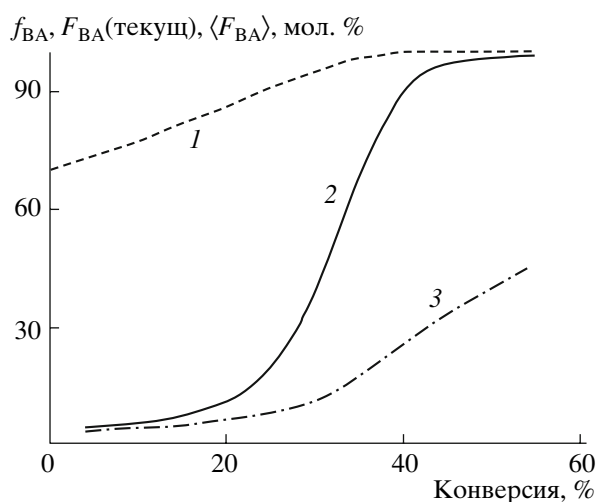


Рис. 2. Изменение доли винилацетата в мономерной смеси (1), текущей (2) и средней (3) доли звеньев винилацетата в сополимере по ходу сополимеризации стирола с винилацетатом (рассчитано в соответствии с конечной моделью для исходного $f_{\text{BA}} = 70\%$).

ные сополимеры нельзя: при сополимеризации мономеров различной активности на глубоких конверсиях образуется статистический композиционно неоднородный сополимер. Однако сополимеры с градиентным распределением звеньев можно получить и методом радикальной полимеризации – на начальных конверсиях, используя так называемый эффект избирательной сольватации мономеров (boot-strap effect). Существуют такие мономерные пары (например, стирол–акриламид, стирол–акриловая кислота), сополимеризация которых характеризуется избирательной сорбцией одного из мономеров внутри растущего клубка макрорадикала. Чем больше длина его цепи, тем сильнее проявляется эффект сольватации. В результате по ходу роста цепи постоянно меняется ее микроокружение: мономерная среда внутри клубка обогащается мономером, специфически сорбирующимся на полимерной цепочке. На практике это проявляется в зависимости состава сополимера от его ММ (табл. 7). Иными словами, реализуются все условия для образования градиентных макромолекул [93, 94].

Недавно появились работы, направленные на получение сополимеров различного строения, в том числе градиентного, путем радикальной сополимеризации вблизи адсорбирующей поверхности [95, 96]. Теоретически было показано, что такая сополимеризация может привести к образованию градиентных сополимеров независимо от их степени полимеризации. Характер формирования определенной последовательности звеньев у растущей на поверхности макромолекулы

Таблица 6. Характеристики сополимеров стирола с N-винилпирролидоном (ВП), полученных в присутствии ТЕМПО при 120°C и $f_s = 50\%$

Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$F_{ВП}$, %
3.5	7.3	1.8	–
12.4	19.7	1.5	14
17.3	41.0	1.4	17.5
55	68.5	1.4	21.5
86	70.1	1.5	41.5

зависит от величины энергии адсорбции макрорадикала U . Существуют три сополимеризационных режима, соответствующих различным значениям адсорбционной энергии. Если растущий макрорадикал адсорбируется слабо ($U \ll U_c$, где U_c – значение критической энергии), сополимеризация приводит к образованию статистических сополимеров; если $U \approx U_c$, создаются благоприятные условия для формирования градиентного сополимера; и, наконец, в случае сильной адсорбции, когда $U \gg U_c$, образуется также статистический сополимер, состав которого определяется в основном составом мономерной смеси в адсорбционном слое.

Макромолекулярный дизайн с использованием градиентных сополимеров

Приведем несколько примеров получения сложных макромолекулярных структур на основе градиентных сополимеров – макромолекулярного дизайна. С этой целью обычно используют последовательный синтез, одной из стадий которого служит градиентная сополимеризация. Один из примеров уже упоминался выше – синтез привитых градиентных сополимеров сочетанием АTRP-полимеризации и химической модификации сополимера [65, 69, 72].

Описаны способы получения градиентных диблок-сополимеров стирола с винилацетатом [91] методом обратимого ингибирования и триблок-сополимеров стирола с бутадиеном строения ПС-градиентный блок-ПС [97] методом последова-

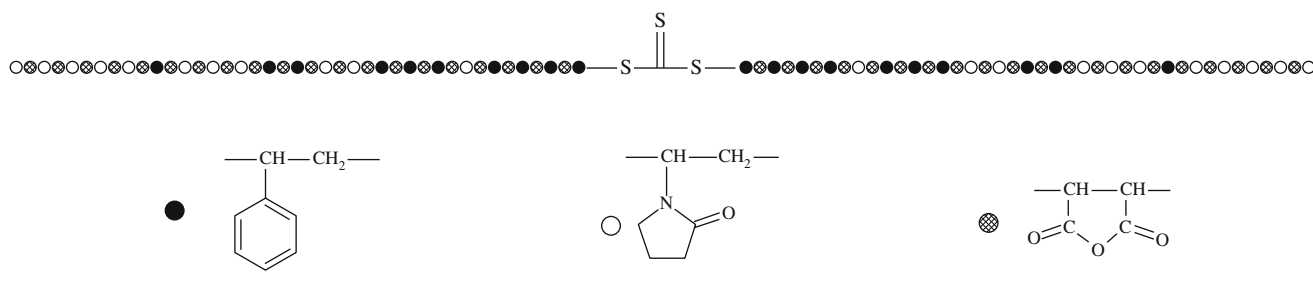
Таблица 7. Зависимость состава сополимеров от их ММ при реализации эффекта избирательной сорбции мономеров [94]

Система	$M \times 10^{-4}$	F_2 , %
Стирол-акриламид	0.7	2
	1.3	3
	1.8	5
	3.0	28
	6.5	40
Стирол-акриловая кислота	8.5	44
	5	37
	25	46
	30	58
	33	77

тельной анионной полимеризации, а также градиентных звездообразных сополимеров изопрена со стиролом путем сшивания первичных градиентных макроанионов дивинилбензолом [98, 99] и разветвленных градиентных сополимеров – сополимеризацией низкомолекулярного мономера с высокомолекулярным [70, 71].

Интересный способ получения градиентного чередующегося терполимера описан в работе [86]. Полимеризационная смесь содержала стирол, малеиновый ангидрид и N-винилпирролидон. Сополимеризацию проводили при комнатной температуре под действием γ -излучения в присутствии агента обратимой передачи цепи дибензилтретиокарбоната. Возможность образования градиентного сополимера в указанной системе, по мнению авторов, обусловлена тем, что процесс терполимеризации фактически представляет собой бинарную сополимеризацию двух комплексов – стирола с малеиновым ангидридом и малеинового ангидрида с N-винилпирролидоном³, которые значительно отличаются по активности ($r_1 = 0.17 \pm 0.01$, $r_2 = 4.20 \pm 0.34$). В результате образуется терполимер с чередующимся распределением звеньев ангидрида и градиентным распределением звеньев стирола и винилпирролидона:

³ Такое представление механизма процесса авторами [86] является формальным, поскольку участие комплексов этих мономеров в полимеризации не доказано, и процесс может идти по иному механизму [100].



ХАРАКТЕРИСТИКА И СТРУКТУРА ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Градиентность и композиционная неоднородность

Следует отметить, что синтезировать градиентные сополимеры научились раньше, чем их анализировать.

Прямых экспериментальных методов определения градиентного строения цепи до сих пор не существует. Основным косвенным методом доказательства градиентности служит упомянутый выше анализ изменения состава сополимера по ходу роста цепи. При условии постоянства числа растущих цепей изменение их состава однозначно свидетельствует о формировании градиентных макромолекул. Так было доказано образование градиентных сополимеров в большинстве процессов псевдоживой и “живой” полимеризации.

Для исследования композиционной неоднородности градиентных сополимеров мы предложили использовать метод турбидиметрического титрования [61, 91]. Для этого необходимо подобрать систему осадитель–растворитель так, чтобы пороги осаждения двух гомополимеров значительно различались. В данном случае ширина области осаждения характеризует распределение макромолекул по составу. Например, для сополимеров стирола с метилакрилатом такой системой служит циклогексан–хлороформ, стирола с акрилонитрилом – циклогексан–бутанон, а для сополимеров стирола с винилацетатом – гептан–ТГФ. Кривые титрования показывают (рис. 3), что градиентные сополимеры характеризуются узкой областью осаждения, тогда как обычные сополимеры того же состава при той же конверсии имеют существенно более широкую кривую титрования. Эти результаты подтвердили предполагаемую а priori высокую композиционную однородность градиентных сополимеров.

Количественное исследование композиционной неоднородности градиентных сополимеров проводят путем химического фракционирования по составу в названных выше системах [61]. Таким способом было доказано, что сополимер стирола с метилакрилатом, полученный псевдоживой сополимеризацией под действием инициатора ксантогендисульфида, имеет дисперсию композиционной неоднородности $\sigma = 0.0035$, втрое меньшую, чем его статистический аналог: $\sigma = 0.010$.

На химическом фракционировании макромолекул по составу основан и оригинальный способ подтверждения градиентного распределения звеньев, предложенный в работах Ю.Д. Семчикова [93, 94]. Он заключается в фракционировании продуктов деструкции градиентных макромолекул. Исходный сополимер с высокой композиционной однородностью подвергают термо-, УЗ- или какой-либо другой деструкции. При этом образуются “осколки”, существенно различающиеся по составу. В результате композиционное распределение значительно уширяется, что служит свидетельством градиентного строения цепи, поскольку при статистическом, чередующемся и блочном распределении звеньев изменения композиционного распределения молекул после деструкции быть не может.

К анализу продуктов градиентной сополимеризации начинают применяться и современные методы on-line мониторинга сополимеризации (светорассеяние, вискозиметрия, рефрактометрия, УФ-спектроскопия и т.д.) [101]. Эти методы являются очень удобными для получения максимальной информации о характере изменения ММ и состава образующихся макромолекул в каждый момент времени синтеза.

Структура градиентных сополимеров

Структура градиентных сополимеров была подробно изучена Hashimoto на примере микрофазно разделенных доменных структур сополимеров стирола с изопреном [25, 49] и стирола с бутадиеном [49], полученных анионной сополимеризацией. Методом электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния было установлено (рис. 4), что эти сополимеры, как и их блок-сополимерные аналоги, склонны к микрофазовому разделению с образованием доменов, обогащенных первым или вторым компонентом. Однако контраст двух фаз в микроструктуре градиентных сополимеров выражен значительно слабее, чем у блок-сополимеров. Это объясняется значительным проникновением мономерных звеньев в “чужие” домены. Некоторые образцы градиентных сополимеров дают уникальные муаровые узоры, нехарактерные для цилиндрической или ламелярной морфологии блок-сополимеров. Такие узоры, по мнению авторов, свидетельствуют о неплоскостном расположении ламелей со смещением ориентации их осей. Способность градиентных сополимеров к образованию ламелярных структур отмечалась также в работе [102].

Значительное взаимопроникновение звеньев в микродоменах градиентных сополимеров приводит также к тому, что предельная температура, при которой градиентный сополимер стирола с изопреном претерпевает микрофазовое разделение, оказывается на 50°С ниже температуры микрофазового разделения блок-сополимера того же состава [25, 50].

Если градиентный характер цепи выражен не так сильно, как в предыдущем случае, то такие сополимеры могут иметь гомогенную структуру, подобную структуре статистических однородных сополимеров. Как было показано нами методом АСМ [103], так ведут себя градиентные сополимеры стирола с акрилатами, полученные псевдоживой радикальной сополимеризацией (рис. 5).

Тип микроструктуры градиентных сополимеров определяется двумя основными факторами – смешиванием разнородных звеньев на границе доменов и смешиванием внутри домена [104–106]. Первый эффект преобладает, когда разные сегменты звеньев сосуществуют на границе доменов, приводя к неоднородности в структуре. Второй эффект проявляется, когда различные сег-

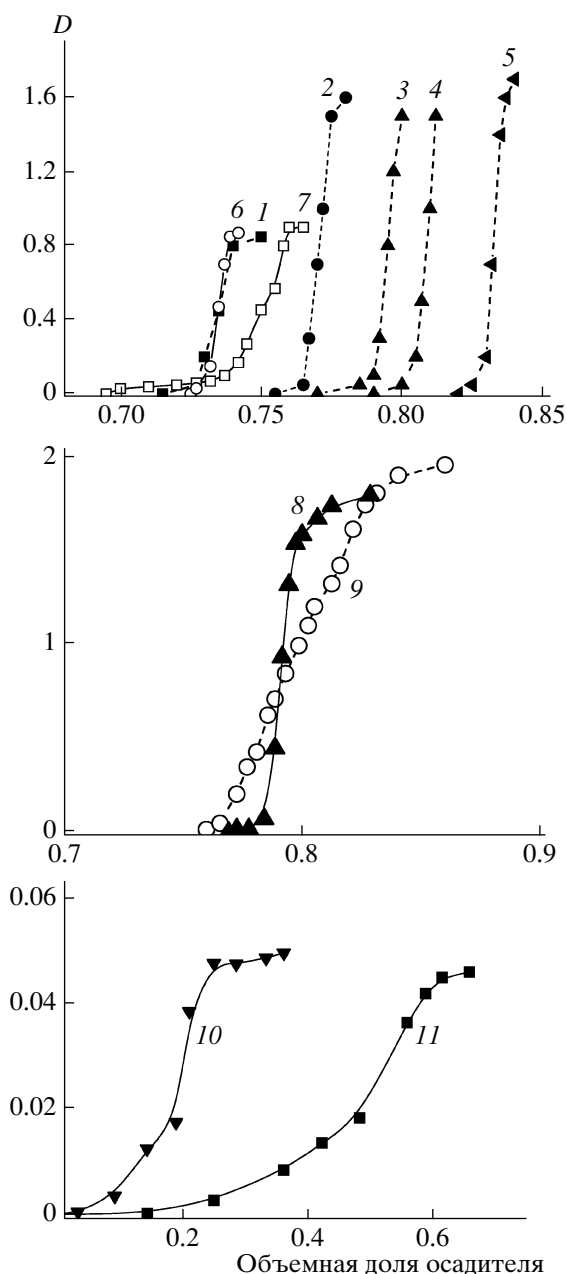


Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования растворов сополимеров стирола с метилакрилатом (1–9) и стирола с винилацетатом (10, 11). Растворитель хлороформ (1–9) и ТГФ (10, 11), осадитель циклогексан (1–9) и гептан (10, 11). Концентрация сополимера 0.15%. 1–5 – кривые титрования “стандартов” (статистических сополимеров, полученных на ранних конверсиях). $F_s = 20$ (1), 30 (2), 40 (3, 4) ($M_n = 3 \times 10^4$ (3) и 11×10^4 (4)) и 50% (5); 6, 8, 10 – кривые титрования градиентных сополимеров, полученного с диизопропилксантогендисульфидом (6) и полученных методом обратимого ингибирования с использованием ТЕМПО (8, 10), $F_s = 20$ (6), 35 (8) и 75% (10); 7, 9, 11 – кривые титрования обычных сополимеров, полученных с пероксидом бензоила. $F_s = 20$ (7), 35 (9) и 75% (11).

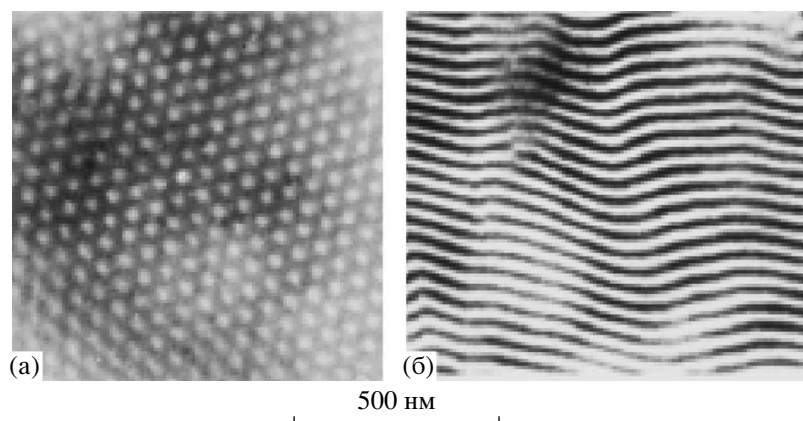


Рис. 4. Микродоменная структура (электронная просвечивающая микроскопия) сополимера стирола с бутадиеном, полученного последовательной анионной полимеризацией смеси стирол–бутадиен и стирола [49]. а – сополимер строения градиентный сополимер стирол/бутадиен (8 : 75)–ПС (17); б – сополимер строения градиентный сополимер (20 : 30)–ПС (50).

менты могут сосуществовать также внутри доменов, в результате чего уменьшается разница в концентрации сомономерных звеньев в доменах, что приводит к значительному изменению температуры стеклования.

Переход от неупорядоченной фазы к упорядоченной происходит тогда, когда возрастающая корреляция во флуктуациях композиции существенно превосходит энтропийные потери. Количественным критерием этого перехода служит произведение χN (χ – параметр Флори–Хаггинса, N – среднее число звеньев в цепи). Так, если зна-

чение $\chi N > 29.3$, то для градиентных сополимеров наблюдается образование ламелярной структуры, в которой состав плавно изменяется в пределах одной ламели, но никогда не достигает 100%-ного содержания одного из сомономеров [102].

На структурообразование градиентных сополимеров влияет также их ММ. Сополимеры с невысокой ММ имеют меньшую тенденцию к структурированию, которая проявляется только при низких температурах. Более высокомолекулярные сополимеры образуют периодические структуры и сохраняют микрофазовое разделение даже свыше 200°C [66].

Теоретические аспекты взаимосвязи внутримолекулярной неоднородности в градиентных сополимерах, образующихся в процессе “живой” анионной сополимеризации, с формированием пространственно периодических структур рассматриваются в работе [107]. Авторы разработали модель, позволяющую предсказать морфологию продукта, полученного в условиях непрерывного и полунепрерывного процессов.

Способные к кристаллизации градиентные сополимеры характеризуются более выраженными рефlekсами на дифрактограммах рентгеновского рассеяния под малыми углами, чем статистические сополимеры, что указывает на большую степень организованности кристаллических образований в образце градиентных сополимеров, а также на больший размер этих областей [70].

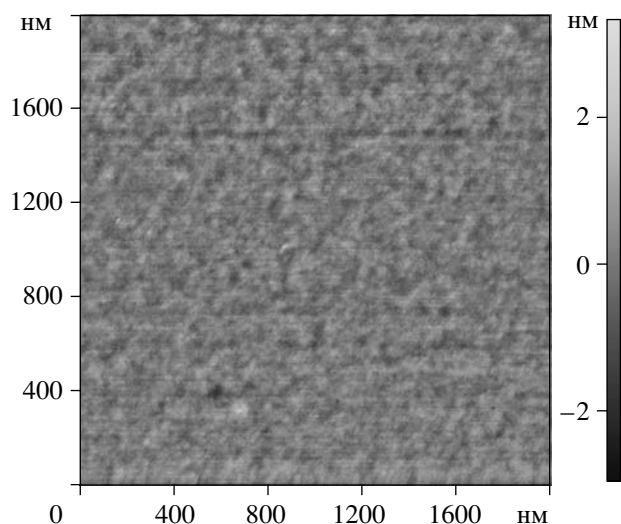


Рис. 5. АСМ-изображение пленки из градиентного сополимера стирола с *tert*-бутилакрилатом (45 : 55), полученного методом обратимого ингибирования с использованием ТЕМПО.

Особую структуру имеют блок-сополимеры на основе градиентных сополимеров. Наличие сегментов с плавно меняющимся составом способствует изменению морфологии образца. Например, блок-сополимер стирола с бутадиеном, содержащий 70% стирола, образует цилиндрическую структуру, а блок-градиентный сополимер того же состава – ламелярную [97]. Причина формирования ламелярной структуры, по мнению авторов, заключается в поверхностно-активном эффекте градиентных фрагментов, который приводит к набуханию микродоменов, обогащенных бутадиеном. В результате, несмотря на достаточно высокое общее содержание звеньев стирола (70%), объемные доли жесткой (содержащей преимущественно стирол) и мягкой (состоящей в основном бутадиена) фаз оказываются примерно одинаковыми.

Необычные структурные эффекты наблюдаются при смешении градиентных сополимеров с соответствующими гомополимерами [108]. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что добавки градиентных сополимеров стирола с ММА и стирола с *n*-бутилакрилатом к смеси их гомополимеров приводит к лучшей стабилизации такой смеси по сравнению с добавлением соответствующих статистических сополимеров. Введение статистического сополимера практически не препятствует увеличению размеров микрофазовых доменов смеси в процессе отжига, и микрофазовое разделение развивается при этом практически так же, как и без добавления статистического сополимера. Напротив, добавка градиентного сополимера способствует стабилизации смеси, и размер доменов при отжиге не увеличивается.

Теоретическое описание организации молекул градиентных сополимеров в смесях соответствующих несмешивающихся гомополимеров дано в работе [109]. Было показано, что межфазовое поведение градиентных сополимеров сходно с поведением блок-сополимеров, т.е. макромолекулы градиентного сополимера организуются в основном на границе раздела фаз. При этом существует критическая концентрация свободных цепей градиентного сополимера в смеси, выше которой образуются мицеллярные агрегаты, и химический потенциал сополимера перестает изменяться. Дополнительное введение сополимера приводит к

возникновению новых мицелл без влияния на межфазовую организацию.

Экспериментально сегрегация блок-, градиентных и статистических сополимеров на границе соответствующих гомополимеров была исследована [92] на примере сополимеров замещенных норборненов – экзо-5-бензилоксинорборнена и экзо-5-(4-*трет*-бутилбензилокси)норборнена. Оказалось, что диблок-сополимер организуется как монослой на границе раздела фаз, при этом существенно понижается его поверхностная энергия. Статистический сополимер образует слой с высокой степенью смешения с гомополимерами. Градиентный сополимер формирует монослой и проявляет промежуточное поведение между статистическим и блок-сополимером.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Необходимо отметить, что физико-химическое поведение градиентных сополимеров только начинает изучаться. Полученные результаты свидетельствуют о том, что механические и другие физические свойства таких сополимеров отличаются от свойств как статистических, так и блок-сополимеров.

Отличительные свойства градиентных сополимеров (кроме самого факта специфического строения цепи) определяются прежде всего высокой композиционной однородностью сополимеров и специфическим структурированием данных объектов.

Высокая композиционная однородность и гомогенность градиентных сополимеров стирола с акрилатами и акрилонитрилом обуславливают их прозрачность в отличие от мутности статистических сополимеров [59–61, 83, 110, 111]. В качестве иллюстрации в табл. 8 приведены оптические плотности пленок из градиентного сополимера стирола с метилакрилатом в сопоставлении с оптической плотностью статистических композиционно однородных (образующихся при обычной сополимеризации на начальных конверсиях) и статистических композиционно неоднородных (полученных обычной сополимеризацией на глубоких конверсиях) сополимеров. Последние, как видно из табл. 8, либо вообще непрозрачны, либо характеризуются высокой оптической плотно-

Таблица 8. Оптическая плотность D пленок из сополимеров стирола с метилакрилатом, измеренная при $\lambda = 600$ нм

$F_s, \%$	Образец	$D, \text{мм}^{-1}$
36 ± 2	Статистический композиционно однородный*	0,41
	Статистический композиционно неоднородный**	1,44
	Градиентный***	0,34
20 ± 2	Статистический композиционно однородный*	0,27
	Статистический композиционно неоднородный**	∞
	Градиентный***	0,40

* Получены обычной радикальной полимеризацией на начальных конверсиях 13–17%.

** Получены обычной радикальной полимеризацией на глубоких конверсиях 67 и 93% соответственно.

*** Получен псевдоживой радикальной сополимеризацией с участием ТЕМПО, конверсия 75%.

**** Получен псевдоживой радикальной сополимеризацией с участием ксантогендисульфида, конверсия 93%.

стью. В то же время пленки градиентного сополимера полностью прозрачны и имеют такую же оптическую плотность, как и эталонный статистический композиционно однородный сополимер.

Высокая композиционная однородность определяет и особенности растворимости градиентных сополимеров. Обычные статистические сополимеры, полученные на глубоких конверсиях, содержат молекулы разного состава. Соответственно и растворимость молекул, обогащенных тем или иным мономером, различна. На практике это приводит к тому, что часть сополимера растворима в каком-либо растворителе, а другая часть – нет. Например, статистический сополимер стирола с винилацетатом, частично не растворим в ацетоне [91], что связано с содержанием в нем молекул, близких по составу к гомо-ПС, образующихся на начальных конверсиях. Градиентный сополимер стирола с винилацетатом таких молекул не содержит (все они обогащаются звеньями винилацетата по мере роста цепи), поэтому он растворяется в ацетоне полностью.

Анализ растворимости и поведения градиентных сополимеров в растворах показывает, что по своим свойствам они близки к статистическим и заметно отличаются от блок-сополимеров.

Самым ярким примером является сополимер стирола с виниловым спиртом. Известно, что блок-сополимер этих мономеров вообще не растворим в органических растворителях [112]. Напротив, его градиентный аналог хорошо растворим в бензоле, ацетоне, этилацетате, ТГФ и не растворим лишь в низших спиртах [91].

Существенные различия наблюдаются в растворимости градиентных и блок-сополимеров 2-оксазолинов [56]. Градиентный сополимер в отличие от блочного не растворим в воде, что связано с недостаточной длиной гидрофильного фрагмента полиметилоксазолина. По-разному ведут себя данные сополимеры и в водно-этанольной смеси. Оба сополимера образуют мицеллы. Однако размер мицелл блок-сополимера уменьшается с увеличением содержания этанола до 20%, а при дальнейшем добавлении спирта не изменяется; градиентный сополимер ведет себя иначе – равномерное уменьшение радиуса мицелл наблюдается вплоть до 40%-ного содержания этанола в воде, что обусловлено повышенной растворимостью градиентной части сополимера в спирте.

Различаются и свойства водных растворов градиентных и блок-сополимеров 2-этоксипропилового эфира и 2-метоксиэтилвинилового эфира. Как было установлено методами динамического светорассеяния и нейтронного рассеяния под малыми углами [113], при температуре ниже НКТР поли-2-этоксипропилового эфира гидродинамические радиусы мицелл обоих сополимеров примерно одинаковы, однако при повышении температуры для градиентных сополимеров наблюдается необычный эффект “наматывания” – периферийные участки мицелл стремятся к центру, в результате чего получаются меньшие по размеру и более плотные мицеллы. При этом радиус мицелл уменьшается постепенно с ростом температуры, т.е. существует возможность контроля размера мицелл.

Отличия в строении мицелл блок- и градиентных сополимеров в растворах отмечали также в работах [98, 99, 109, 114].

Термодинамическое поведение градиентных сополимеров в водных растворах очень похоже на поведение статистических сополимеров. Так, растворы рассмотренных выше оксазолиновых градиентных сополимеров характеризуются тем же значением НКТР, что и статистических. С уве-

личением доли звеньев гидрофильного мономера 2-этил-2-оксазолина в сополимерах НКТР одинаково линейно возрастает для обоих типов сополимеров [54, 55]. Совпадают и контактные углы смачивания для статистического и градиентного оксазолинового сополимеров [52].

При переходе от блок-сополимеров к градиентным, как уже отмечалось, может меняться морфология микродоменов. Это естественным образом отражается на температуре стеклования (и плавления для кристаллических) сополимеров.

По данным ДСК-анализа, градиентные сополимеры, имеющие гомогенную структуру, характеризуются температурными переходами, близкими к переходам статистических сополимеров [75, 102].

Статистические и градиентные сополимеры стирола с 4-метилстиролом [74] практически не различаются по температуре стеклования, которая в обоих случаях немного увеличивается с повышением содержания звеньев 4-метилстирола. Однако при старении температурный интервал стеклования градиентных сополимеров становится шире, в отличие от статистических сополимеров; их область стеклования остается такой же узкой, как и у гомополимеров. Кроме того, температура стеклования градиентного сополимера после старения снижается на 17°C, а у статистического сополимера остается без изменения.

Градиентные сополимеры стирола с 4-ацетоксистирилом и 4-гидроксистирилом также имеют только одну температуру стеклования, как и статистические сополимеры, при этом значения температуры стеклования для обоих типов сополимеров практически одинаковы [75]. Исследования стеклования не выявили в названных градиентных сополимерах микрофазового разделения, однако оно проявляется при физическом старении сополимеров. При этом микрофазовое разделение сополимера стирола с 4-гидроксистирилом происходит раньше, чем у его прекурсора – сополимера с 4-ацетоксистирилом [66].

Наши данные, полученные на примере статистических и градиентных сополимеров стирола с метилакрилатом, содержащих 35% стирола, также свидетельствуют о близких температурах стеклования образцов (30 и 37°C соответственно).

Практически для всех градиентных сополимеров, в том числе склонных к микрофазовому расщеплению, характерна широкая температурная область стеклования [57, 66, 115]. Обычно это объясняется наличием заметного отталкивания между разными мономерными звеньями [75]. Существует теоретическое обоснование, связывающее ширину области стеклования градиентных сополимеров с параметром χN и разницей в температурах стеклования соответствующих гомополимеров [102]. Широкая область стеклования градиентных сополимеров может представлять интерес при практическом их применении для “глушения” механических и акустических волн [116].

К свойствам, которые определяются градиентным строением цепи и специфической структурой градиентных сополимеров, можно отнести их модульно-прочностные характеристики [25, 50]. Исследование влияния степени градиентности сополимеров метилметакрилата и макромономера метилметакрилата с полидиметилсилоксановым фрагментом, а также сопоставление их с неоднородным статистическим сополимером проведено в работе [71]. Градиентные сополимеры получены методами ATRP- и ОПЦ-полимеризации, причем условия подбирались таким образом, чтобы константы сополимеризации этих мономеров были разные, что и привело к различию в степени градиентности сополимеров. В результате большую степень градиентности имел сополимер, полученный методом ОПЦ-полимеризации. Неоднородный статистический сополимер получали с использованием обычной радикальной сополимеризации на глубоких конверсиях. При малых деформациях строение сополимера заметно не влияет на его свойства, однако при больших деформациях обнаружены значительные различия в механических свойствах и течении сополимеров: сополимер с наибольшей степенью градиентности имел большее разрывное напряжение при небольшой деформации, статистический сополимер имел примерно то же значение разрывного напряжения при большей деформации, а сополимер с меньшей степенью градиентности имел самое большое разрывное удлинение с наименьшим возникающим напряжением [71]. Этот эффект авторы связывают с тем, что рост степени градиентности приводит к более выраженному микрофазовому разделению, что и вызывает уве-

Таблица 9. Механические свойства сополимеров стирола с метилакрилатом

Образец	E , кг/мм ²	σ_{\max} , кг/мм ²	$\sigma_{\text{разр}}$, кг/мм ²	$\epsilon_{\text{разр}}$, %
Градиентный	35	1.3	6.6	61
Статистический композиционно однородный	63	2.1	0.71	35
Статистический композиционно неоднородный	57	2.2	0.74	44

Примечание. E – модуль упругости, σ_{\max} – напряжение вынужденной эластичности, $\sigma_{\text{разр}}$ – разрывная прочность, $\epsilon_{\text{разр}}$ – разрывное удлинение.

личение прочности материала, но снижает его способность к проявлению больших деформаций.

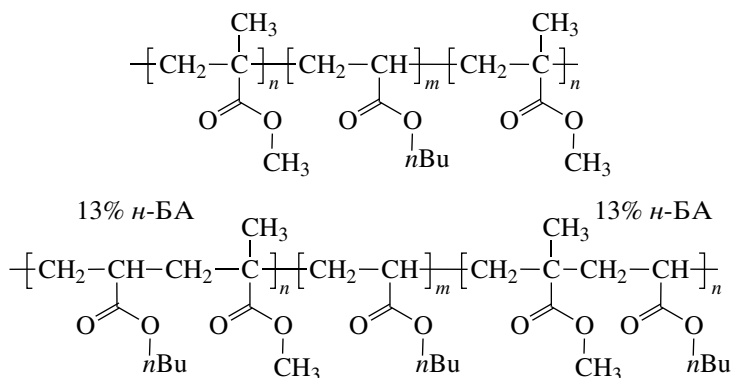
Различаются также и динамометрические кривые для градиентного и блок-сополимера стирола с ММА близкого состава [9, 66].

Градиентный характер распределения звеньев влияет на динамические и реологические свойства сополимеров бутадиена со стиролом [47, 48]. Характер распределения звеньев существенно изменяет положение и ширину пика тангенса угла динамических потерь [47], а также вязкость расплава [48].

Наше исследование модульно-прочностных характеристик сополимеров стирола с метила-

крилатом показало (табл. 9), что свойства статистических сополимеров при одинаковом составе практически не зависят от степени их композиционной неоднородности. Однако градиентные сополимеры того же состава отличаются значительно меньшим модулем упругости, но заметно большими разрывными прочностью и удлинением.

Блок-градиентные сополимеры также отличаются по своим механическим свойствам от обычных блок-сополимеров. Например, два разных триблок-сополимера (один из которых имеет концевые блоки ПММА, а другой – градиентные блоки, содержащие 13% *n*-бутилакрилата, *n*-БА)



проявляют похожее микрофазовое разделение [9]. Однако триблок-сополимер с градиентными конечными блоками обладает большим разрывным удлинением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Восемь лет назад К. Matyjaszewski, автор первого обзора в данной области [9], в заключении отметил: “Градиентные сополимеры представляют собой новый класс материалов, только что появившийся на свет благодаря методам живой по-

лимеризации... Пока не существует ни одного удобного или эффективного метода прямого измерения распределения звеньев в градиентных сополимерах... Предварительные результаты исследования физических свойств градиентных сополимеров гарантируют большой успех исследований в этом направлении”. Полученные с тех пор результаты подтвердили справедливость этого высказывания.

Появились новые способы синтеза градиентных сополимеров, среди которых на первое место

вышли процессы псевдоживой радикальной сополимеризации. Как следствие, существенно расширился круг синтезируемых градиентных сополимеров и новых макромолекулярных структур.

Впервые были исследованы особенности структуры градиентных сополимеров. В зависимости от степени градиентности цепи она может приближаться либо к структуре блок-сополимеров, либо – статистических сополимеров; но и в том, и в другом случае она имеет свои специфические особенности. Появились теоретические работы, позволяющие описать структурирование градиентных сополимеров. Подчеркнем, что исследование структуры градиентных сополимеров имеет не только научное, но и практическое значение, так как позволяет установить взаимосвязь между условиями синтеза и фазовым поведением сополимеров, что необходимо для выбора оптимальных условий получения материалов, специфически структурированных на наноуровне.

Благодаря расширению круга синтезируемых объектов удалось установить некоторые общие черты физических свойств градиентных сополимеров, среди которых следует выделить специфическое поведение сополимеров в растворе, и прежде всего их способность к мицеллообразованию, а также размытую широкую область стеклования сополимерных тел.

Установленные специфические физико-химические свойства градиентных сополимеров открыли некоторые области их практического применения. Выше мы отмечали способность таких сополимеров к гашению вибраций вследствие уширения температурного интервала стеклования. Более выраженная, чем у блок- и статистических сополимеров, способность “размывать” границу раздела фаз несмешивающихся гомополимеров позволяет использовать градиентные сополимеры в качестве эффективных compatibilizаторов в механических смесях этих полимеров. Например, всего 5% градиентного сополимера обеспечивает гомогенность смеси ПММА–ПС и существенно уменьшает несовместимость в смеси полибутилметакрилат–ПС [108]. Очевидно, что специфическое поведение градиентных сополимеров в растворе (мицеллообразование, термо- и рН-чувствительность) может также найти широкое применение для дизайна биосенсоров, мембран, субстратов для разделения биомо-

лекул и т.п. Использование градиентных сополимеров в качестве прекурсоров в различных областях макромолекулярного дизайна может иметь и практическое применение для получения наноструктурированных объектов с заданными свойствами. Несомненно, что вопросам практического применения градиентных сополимеров будет уделяться все большее внимание исследователей в ближайшем будущем.

Однако, как и восемь лет назад, по-прежнему основным уязвимым местом в исследовании этих сополимеров остается доказательство их градиентного строения. Хотя уже предложены косвенные методы исследования градиентности макромолекул, слова “не существует ни одного удобного или эффективного метода прямого измерения распределения звеньев в градиентных сополимерах” до сих пор звучат актуально. Именно разработка надежных методов исследования градиентного строения цепей и их композиционной неоднородности и представляет, на наш взгляд, главное направление исследований в этой области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kryszewski M.* // Polym. Adv. Technol. 1997. V. 8. P. 244.
2. *Koike Y.* // Polymer. 1991. V. 32. P. 1737.
3. *Семчиков Ю.Д.* Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2005.
4. *Kennedy J.P., Ivan B.* Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice. Munich: Hanser Publ., 1992.
5. *Hsieh H.L., Quirk R.P.* Anionic Polymerization. Principles and Practice Applications. New York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker, 1996.
6. *Якиманский А.В.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1241.
7. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
8. *Черникова Е.В.* // Пластмассы со специальными свойствами. Межвуз. сб. науч. тр. СПб., 2006. С. 7.
9. *Matyjaszewski K., Ziegler M.J., Arehar S.V., Greszta D., Pakula T.* // J. Phys. Org. Chem. 2000. V. 13. P. 775.
10. *Заремский М.Ю., Голубев В.Б.* // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.

11. Dettmer C.M., Grey M.K., Torkelson J.M., Nguyen S.T. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5504.
12. Sun X., Luo Y., Wang R., Li B.-G., Liu B., Zhu S. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 849.
13. Arehart S.V., Greszta D., Matyjaszewski K. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1997. V. 38. P. 705.
14. Arehart S.V., Matyjaszewski K. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1999. V. 40. P. 458.
15. Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 5582.
16. Kraus G., Stacy C.J. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1972. V. 10. P. 657.
17. Kraus G., Rollmann W. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1976. V. 14. P. 1133.
18. Tsukahara Y., Tsutsumi K., Yamashita Y., Shimada S. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 5201.
19. Tsukahara Y., Watanabe C., Tsuge S.J. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001. V. 22. № 10. P. 1145.
20. Annigho F., Gronski W. // *Colloid Polym. Sci.* 1983. V. 15. P. 261.
21. Gronski W., Annigho F., Stadler R. // *Makromol. Chem.* 1984. B. 6. S. 141.
22. Horiie S., Asai S., Kurematsu S., Satio C. // *Pat.* 3853978. USA. 1974.
23. Sardelis K.M., Michaels H.J., Allen G. // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 1011.
24. Sardelis K.M., Michaels H.J., Allen G. // *Polymer*. 1987. V. 28. P. 244.
25. Tsukahara Y., Nakamura N., Hashimoto T., Kawai H. // *Polym. J.* 1980. V. 12. P. 455.
26. Korotkov A.A. // *Angew. Chem.* 1958. B. 70. S. 85.
27. Коротков А.А., Чеснокова Н.Н. // *Высокомолек. соед.* 1960. Т. 2. № 3. С. 365.
28. Коротков А.А., Миценгендлер С.П., Алев К.М. // *Высокомолек. соед.* 1960. Т. 2. № 12. С. 1811.
29. Ракова Г.А., Коротков А.А. // *Химия полимеров*. 1962. Т. 3. С. 990.
30. Kuntz I. // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 54. P. 569.
31. Spirin Yu.L., Arest-Yakubovich A.A., Polyakov D.K., Gantmakher A.G., Medvedev S.S. // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 58. P. 1181.
32. Morton M., Ells F.R. // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 61. P. 25.
33. Spirin Yu.L., Polyakov D.K., Gantmakher A.G., Medvedev S.S. // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 53. P. 233.
34. Arest-Yakubovich A.A., Litvinenko G.I., Basova R.V. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1994. V. 35. P. 544.
35. Nakhmanovich B.I., Arest-Yakubovich A.A., Prudskova T.N., Litvinenko G.I. // *Macromol. Rapid Commun.* 1996. V. 17. P. 31.
36. Aggarwal S.L., Livigni R.A., Marker L.F., Dudek T.J. // *Block and Graft Copolymers*. Syracuse: Syracuse Univ. Press, 1973. P. 157.
37. Kelley D.J., Tobolsky A.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. P. 1597.
38. Bawn C.E.H. // *Rubber Plastic Age*. 1961. V. 42. P. 267.
39. Spirin Yu.L., Polyakov D.K., Gantmakher A.R., Medvedev S.S. // *J. Polym. Sci.* 1962. V. 3. P. 23.
40. Worsfold D.J. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1967. V. 5. P. 2783.
41. Zelinski R., Childers C.W. // *Rubber Chem. Technol.* 1968. V. 41. P. 161.
42. Hsieh H.L. // *Block and Graft Copolymers*. Syracuse: Syracuse Univ. Press, 1973. P. 51.
43. Ракова Г.В., Коротков А.А. // *Докл. АН СССР*. 1958. Т. 119. С. 982.
44. Johnson A.F., Worsfold D.J. // *Makromol. Chem.* 1965. B. 83. S. 273.
45. Wofford C.F., Hsieh H.L. // *J. Polym. Sci. A-1*. 1969. V. 7. P. 461.
46. Oberster A.E., Bebb R.L. // *Angew. Makromol. Chem.* 1971. B. 16–17. S. 297.
47. Kraus G., Childers C.W., Gruver J.T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1967. V. 11. P. 1581.
48. Kraus G., Rollmann K.W. // *Angew. Makromol. Chem.* 1971. B. 16–17. S. 271.
49. Hashimoto T., Tsukahara Y., Tachi K., Kawai H. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 4. P. 648.
50. Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1982. V. 20. P. 2209.
51. Ohlinger R., Bandermann F. // *Makromol. Chem.* 1980. B. 181. S. 1935.
52. Hoogenboom R., Martim W.M., Fijten S.W., Antje M.J. van den Berg, Hanneke M.L., Urlich S.S. // *J. Comb. Chem.* 2006. V. 8. P. 145.
53. Gress A., Vollkel A., Schlaad H. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 7928.
54. Park J.-S., Kataoka K. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 6622.
55. Park J.-S., Kataoka K. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 3599.

56. Hoogenboom R., Thijs H.M.L., Wouters D., Hoepfner S., Schubert U.S. // *Macromolecules* (in press).
57. Rejsek V., Sauvanier D., Billouard C., Desbois Ph., Deffieux A., Carlott S. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 6510.
58. Смирнов Б.П. // *Высокомолек. соед.* А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
59. Кучанов С.И., Оленин А.В. // *Высокомолек. соед.* Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 563.
60. Kuchanov S.I., Olenin A.V. // *Polym. Bull.* 1992. V. 28. P. 449.
61. Заремский М.Ю., Лузин А.А., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Лачинов М.Б. // *Высокомолек. соед.* А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1286.
62. Qin S., Saget J., Pyun J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 8969.
63. Lee S.B., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. P. 1386.
64. Min K., Li M., Matyjaszewski K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. P. 3616.
65. Lord S.J., Sheiko S.S., LaRue I., Lee H.I., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 4235.
66. Matyjaszewski K., Xia J. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 2921.
67. Miura Y., Shibata T., Satoh K., Kamigaito M., Okamoto Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 16 026.
68. Hong S.C., Lutz J.-F., Inoue Y., Strissel C., Nuyken O., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1075.
69. Lee H., Matyjaszewski K., Sherryl Yu, Sheiko S.S. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 8264.
70. Neugebauer D., Theis M., Pakula T., Wegner G. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 584.
71. Shinoda H., Matyjaszewski K., Okrasa L., Miezwa M., Pakula T. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 4772.
72. Borner H.G., Duran D., Matyjaszewski K., da Silva M., Sheiko S.S. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 3387.
73. Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5586.
74. Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 4777.
75. Kim J., Mok M.M., Sandoval R.W., Woo D.J., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 6152.
76. Phan T.N.T., Maiez-Tribut S., Pascault J.-P., Bonnet A., Gerard P., Guerret O., Bertin D. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 4516.
77. Karaky K., Billon L., Pouchan C., Desbrie`res J. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 458.
78. Zaremski M.Yu., Stoyachenko Yu.I., Hrenov V.A., Kononenko O.A., Alexeev N.V., Garina E.S., Golubev V.B. // *Abstrs IUPAC Int. Symp. "New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation"*. St. Petersburg, 1997. P. 010.
79. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 19. P. 6359.
80. Заремский М.Ю., Плуталова А.В., Морозов А.В., Ефимов А.В. // Тез. докл. VI Междунар. конф. "Наукоемкие химические технологии". М., 1999. С. 301.
81. Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 12. P. 4365.
82. Заремский М.Ю., Морозов А.В., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед.* Б. 2000. Т. 42. № 8. С. 1441.
83. Заремский М.Ю., Морозов А.В., Плуталова А.В., Сурдина А.В., Гарина Е.С. // Тез. докл. Украинско-Российского симп. по высокомолекулярным соединениям. Донецк, 2001. С. 54.
84. Заремский М.Ю., Коссов А.А., Ердяков С.Ю., Большакова А.В., Орлова А.П., Плуталова А.В., Гарина Е.С., Гурский М.Е., Мельник О.А., Выгодский Я.С., Бубнов Ю.Н. // *Пластмассы со специальными свойствами*. Межвуз. сб. науч. тр. СПб., 2006. С. 39.
85. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед.* А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
86. Hu Z., Zhang Z. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 1384.
87. Юлусов В.В., Гарина Е.С., Черникова Е.В., Голубев В.Б. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции "Наука о полимерах 21-му веку". М., 2007. Т. 2. С. 303.
88. Terpugova P., Chernikova E., Philippov A., Pavlov A., Garina E., Golubev V., Wegner G., Minch B., Hess S. // *4 IUPAC Int. Symp. on Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism*. Italy, 2006. P. 62.
89. Morozov A., Tarasenko A., Kaziev M., Garina E., Golubev V., Chernikova E., Bui C., Charleux B. // *Proc. Eu-*

- ropean Polymer Congress EPF2005. Moscow. 2005. P. 1.2–37.
90. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
91. Заремский М.Ю., Резниченко А.Л., Гриневиц Ю.В., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 898.
92. Lefebvre M.D., Dettmer C.M., McSwain R.L., Xu C., Davila J.R., Composto R.J., Nguyen S.T., Shull K.R. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 10 494.
93. Semchikov Yu.D. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 111. P. 317.
94. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Копылова Н.А., Свешиникова Т.Г. // *Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37. № 6. С. 542.
95. Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 25. P. 8808.
96. Starovoitova N.Yu., Berezkin A.V., Kriksin Yu.A., Gal'yatova O.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 5. P. 2419.
97. Jouenne S., Gonzalez-Leon J.A., Ruzette A.-V., Lodefier Ph., Tence-Girault S., Leibler L. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 2432.
98. Ishizu K., Sunahara K., Asai S.-I. // *Polymer*. 1998. V. 39. № 4. P. 953.
99. Ishizu K., Uchida S. // *Polymer*. 1994. V. 35. P. 4712.
100. Голубев В.Б. // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
101. Mignard E., Leblanc T., Bertin D., Guerret O., Wayne F.R. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 966.
102. Lefebvre M.D., Olvera M., Shull K.R. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 1118.
103. Большакова А.В., Борисова О.В., Коссов А.А., Резниченко А.Л., Казарин Л.А., Плуталова А.В., Заремский М.Ю. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции “Наука о полимерах 21-му веку”. М., 2007. Т. 2. С. 63.
104. Tsukahara Y., Nakamura N., Hashimoto T., Kawai H., Nagaya T., Sugimura Y., Tsuge S. // *Polym. J.* 1980. V. 12. P. 455.
105. Hashimoto H., Tsukahara Y., Kawai H. // *Polym. J.* 1983. V. 15. P. 699.
106. Hashimoto H., Tsukahara Y., Tachi K., Kawai H. // *Macromolecules*. 1983. V. 16. P. 648.
107. Kuchanov S. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 7804.
108. Kim J., Grey M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 4.
109. Shull K.R. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 8631.
110. Заремский М.Ю., Мельников С.М., Юдаков Е.Н., Гарина Е.С., Оленин А.В., Лачинов М.Б. // *Химия. Сб. статей (Программа “Университеты России”)*. М.: МГУ, 1994. С. 147.
111. Zaremski M.Yu., Olenin A.V., Udakov E.N., Garina E.S., Lachinov M.B. // *Abstrs 35 IUPAC Int. Symp. on Macromolecules*. Akron, Ohio, USA. 1994. P. 202.
112. Imoto M., Otsu T., Yonezawa J. // *Makromol. Chem.* 1960. B. 36. S. 93.
113. Okabe S., Seno K., Kanaoka S., Aoshima S., Shibayama M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 1592.
114. Wong C.L.H., Kim J., Roth C.B., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 5631.
115. Buzin A.I., Pyda M., Costanzo P., Matyjaszewski K., Wunderlich B. // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 5563.
116. Kim J., Zhou H.Y., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 5799.

Сдано в набор 04.09.2008 г.

Подписано к печати 17.11.2008 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 20.0

Усл. кр.-отт. 4.3 тыс.

Уч.-изд. л. 22.2

Бум. л. 10.0

Тираж 214 экз.

Зак. 825

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6